

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE, PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Ústav hydrogeologie, inženýrské geologie a užití geofyziky



Využití nanoželeza pro řešení vod kontaminovaných PCB: Vyhodnocení opakované pilotní zkoušky na lokality Rožmitál pod Třemšínem

Use of nano-zero-valent-iron (NZVI) for remediation of groundwater contaminated with
PCB: Interpretation of a pilot test at the site Rozmital pod Trensinem

Diplomová práce

Liubou Asenova

Vedoucí: RNDr. Josef Datel, Ph.D.

Konzultant: RNDr. Petr Kvapil, Ph.D.

Praha, červenec 2011

Využití nanoželeza pro řešení vod kontaminovaných PCB: Vyhodnocení opakované pilotní zkoušky na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem

Use of nano-zero-valent-iron (NZVI) for remediation of groundwater contaminated with PCB: Interpretation of a pilot test at the site Rozmital pod Tremsinem

UNIVERZITA KARLOVA
V PRAZE

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Liubou Asenova

Praha, červenec 2011

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, s přispěním vedoucího diplomové práce a konzultanta a použila jsem pouze literaturu a podklady dále uvedené.

Praha 28. července 2011

Liubou Asenova

.....

Děkuji svému konzultantovi RNDr. Petru Kvapilu, Ph.D. za metodické vedení, cenné rady, za připomínky a pomoc při řešení jednotlivých problémů a za veškerý čas, který mi věnoval, dále děkuji vedoucímu diplomové práce RNDr. Josefu Datlovi za podněty a připomínky k tématu mé diplomové práce. Děkuji RNDr. Jiřímu Bruthansovi za odbornou konzultaci a rady, Ing. Ireně Šupikové za poskytnutá data, která byla potřebná pro vyhodnocení pilotní zkoušky, a Blance Sekyrové za poskytnuté materiály (závěrečné zprávy, analýza rizik).

Abstrakt

Problematika v areálu bývalé obalovny živičné drti podniku Stavby silnic a železnic v Rožmitálu pod Třemšínem se týká kontaminace podzemních vod PCB (polychlorované bifenyly). Na lokalitě bylo provedeno nápravné opatření proti šíření PCB, v současnosti se stále provádí monitoring a ověřuje se účinnost metody využití nanoželeza, tj. jeho vliv na zneškodnění PCB (zbytkové znečištění z míst mimo utěsněný prostor).

V diplomové práci je pojednáno o PCB, jako o nebezpečné látce v přírodním prostředí, o nanotechnologii – nanoželeze, a hlavně o využití nanoželeza k dechloraci polychlorovaných bifenyly. V dokumentu jsou shrnuty všechny nalezené informace týkající se této problematiky. V diplomové práci bylo hlavním úkolem sledování, průběžné zpracování a vyhodnocení pilotní zkoušky provedené v roce 2010, včetně komplexního vyhodnocení stopovací zkoušky a dlouhodobého sledování účinnosti zasáknutého nanoželeza. Zároveň bylo provedeno souhrnné zhodnocení výsledků všech doposud provedených pilotních zkoušek sanačního zásahu in-situ chemické redukce pomocí nanočástic elementárního železa (2007 - 2009) na zmíněné lokalitě v Rožmitálu pod Třemšínem. V závěru diplomové práce se nachází zhodnocení všech etap projektu a doporučení.

Abstract

The problem is the contamination of PCBs (polychlorinated biphenyls) in groundwater in the area of former asphalt bituminous rubble company Construction of roads and railways in Rožmitál pod Třemšínem. Corrective measures against the spread of PCBs were made in this location. Currently the monitoring and verifying of the effectiveness of methods of using nanoiron is being implemented in this locality, i.e. its effect on the destruction of PCBs (residual contamination from outside sealed area).

The thesis describes PCBs as a dangerous substance in the natural environment, nanotechnology - nanoiron, and primarily about the usage of nanoiron to dechlorination polychlorinated biphenyls. The thesis summarizes all information found on this problem. The main task was to monitor, to process and to evaluate of the in-situ pilot test, which was done on site July 14, 2010, including a complex evaluation of the tracer test and long-term monitor of the effectiveness of injected nanoiron. It was also carried out a complex evaluate the results of all previously made pilot tests in-situ decontamination of chemical reduction with elemental iron nanoparticles (2007 - 2009) on the locality in the Rožmitál pod Třemšínem. In conclusion there is a complex evaluation of all phases of the project and recommendations.

Obsah

1	Úvod.....	9
1.1	Zadání diplomové práce	9
1.2	Cíle diplomové práce.....	9
1.3	Úloha autora v řešeném projektu.....	9
2	Souhrn teoretických informací	10
2.1	Kontaminant PCB.....	10
2.1.1	Obecně o PCB	10
2.1.2	Charakteristika.....	11
2.1.3	Historie	11
2.1.4	Toxicita.....	12
2.1.5	Výskyt v životním prostředí	12
2.1.6	Legislativa	13
2.1.7	Způsoby zneškodňování materiálů s obsahem PCB.....	14
2.2	Nanočástice elementárního železa.....	15
2.2.1	Obecně o nanočásticích Fe ⁰	15
2.2.2	Historie	15
2.2.3	Příprava / výroba nZVI.....	16
2.2.4	Vlastnosti nZVI.....	16
2.2.5	Transport, chování nZVI a omezení technologií	18
2.2.6	Zlepšení vlastností nZVI	19
2.2.7	Vliv nZVI na životní prostředí a člověka	20
2.3	Princip metody in-situ chemické redukce	20
3	Shrnutí dostupných podkladů o lokalitě Rožmitál pod Třemšínem	21
3.1	Základní údaje	21
3.2	Přírodní poměry.....	23
3.2.1	Geomorfologické poměry.....	23
3.2.2	Geologické poměry	23
3.2.3	Hydrogeologické poměry	23
3.2.4	Hydrologické poměry	24
3.2.5	Geochemie vody.....	25
3.3	Kontaminace.....	25
3.4	Cíle sanace.....	26
4	Shrnutí předchozích prací 2007-2009	26
4.1	Syntéza výsledků aplikačních zkoušek v roce 2007-2009	30
4.1.1	Fyzikálně-chemické parametry	30
4.1.2	Vybrané anorganické parametry.....	32
4.1.3	Koncentrace PCB	39
4.2	Závěry.....	40
5	Vyhodnocení prací v 2010.....	41
5.1	Vrtné práce	43
5.2	Vyhodnocení proudění podzemní vody.....	43
5.3	Stopovací zkouška	44
5.4	Vyhodnocení pilotní zkoušky.....	50
5.4.1	Fyzikálně-chemické parametry	51
5.4.2	Vybrané anorganické parametry.....	52
5.4.3	Časový vývoj PCB	55
5.5	Závěry.....	56
6	Závěry a doporučení	56
7	Citovaná literatura	58

Obrázky:

Obrázek 1: Struktura molekuly PCB.....	10
Obrázek 2: Vrstevnatý (core-shell) model nanočástice nulamocného železa.....	17
Obrázek 3: Rožmitál pod Třemšínem – situace sanačních a monitorovacích objektů.....	22
Obrázek 4: Rožmitál pod Třemšínem – zájmové oblasti.....	29
Obrázek 5: Vývoj pH po aplikace nanoželeza v Jímce 2007 – 2009.....	30
Obrázek 6: Vývoj Eh po aplikace nanoželeza v Jímce 2007 – 2009.....	31
Obrázek 7: Vývoj vodivosti po aplikace nanoželeza v Jímce 2007 – 2009.....	32
Obrázek 8: Vývoj koncentrace dusičnanových iontů (NO_3^-) v Jímce 2007 – 2009.....	33
Obrázek 9: Vývoj koncentrace amonných iontů (NH_4^+) v Jímce 2007 – 2009.....	34
Obrázek 10: Vývoj koncentrace železnatých iontů (Fe^{2+}) v Jímce 2007 – 2009.....	35
Obrázek 11: Vývoj koncentrace železitých iontů (Fe^{3+}) v Jímce 2007 – 2009.....	35
Obrázek 12: Vývoj koncentrace chloridových iontů (Cl^-) v Jímce 2007 – 2009.....	36
Obrázek 13: Vývoj koncentrace síranových iontů ($(\text{SO}_4)^{2-}$) v Jímce 2007 – 2009.....	37
Obrázek 14: Durovův diagram.....	38
Obrázek 15: Jednotlivé kongenery PCB v Jímce 2007 – 2009.....	39
Obrázek 16: Suma kongenerů PCB v Jímce 2007 – 2009.....	40
Obrázek 17: Schéma znečištění podzemní vody PCB ke 15.04.2010.....	42
Obrázek 18: Situace sanačních a monitorovacích objektů v prostoru vrtu HJ-24.....	43
Obrázek 19: Znázornění směru proudění podzemní vody (v ploché projekci).....	44
Obrázek 20: Aplikacní zařízení pro injektáž nanoželeza a stopovačů.....	45
Obrázek 21: Injektáž nanoželeza a stopovačů v okolí vrtu HJ24 v roce 2010.....	46
Obrázek 22: Aplikacně monitorovací objekt HJ24.....	46
Obrázek 23: Průniková křivka stopovače (lithium).....	47
Obrázek 24: Průniková křivka stopovače (bromidy).....	47
Obrázek 25: Průniková křivka stopovače (bromidy) v programu QTRACER (vrt V-2).....	49
Obrázek 26: Průniková křivka stopovače (bromidy) v programu QTRACER (vrt V-4).....	49
Obrázek 27: Vývoj pH po aplikace nanoželeza v průběhu pilotní zkoušky 2010.....	51
Obrázek 28: Vývoj Eh po aplikace nanoželeza v průběhu pilotní zkoušky 2010.....	52
Obrázek 29: Vývoj koncentrace dusičnanových iontů (NO_3^-) v průběhu pilotní zkoušky 2010.....	52
Obrázek 30: Vývoj koncentrace amonných iontů (NH_4^+) v průběhu pilotní zkoušky 2010.....	53
Obrázek 31: Vývoj koncentrace síranových iontů ($(\text{SO}_4)^{2-}$) v průběhu pilotní zkoušky 2010.....	54
Obrázek 32: Vývoj koncentrace chloridových iontů (Cl^-) v průběhu pilotní zkoušky 2010.....	55
Obrázek 33: Suma kongenerů PCB v průběhu pilotní zkoušky 2010.....	55

Tabulky:

Tabulka 1: Denní vody odtoků podzemní vody (l/s).....	24
Tabulka 2: Celkový odtok z úseku povodí mezi profily nad a pod obalovnou (l/s).....	24
Tabulka 3: Základní hydrologické charakteristiky řeky Vlčavy - nad Nesvačilským potokem.....	25
Tabulka 4: Shrnutí výsledků provedených prací.....	28
Tabulka 5: Základní údaje o koncentrace PCB ng/l – 15.04.2010.....	41
Tabulka 6: Informace o stopovací zkoušce 14.07.2010 - 17.02.2011.....	45
Tabulka 7: Stopovací zkouška 14.07.2010 - 17.02.2011 – monitoring.....	48
Tabulka 8: Parametry z Qtracer.....	49

1 Úvod

1.1 Zadaní diplomové práce

Diplomová práce byla vypracována v rámci realizace výzkumných projektů: Nanotechnologie pro společnost (AV ČR¹) a Výzkumné centrum (MŠMT²) jejichž cílem je vyvinout a uvést do praxe nové sanační postupy. Zároveň je hledáno řešení pro lokalitu kontaminovanou PCB³ a dlouhodobě sanovanou firmou AQUATEST a.s.

Téma diplomové práce bylo navrženo: „Využití nanoželeza pro řešení vod kontaminovaných PCB: Vyhodnocení opakované pilotní zkoušky na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem“.

Zadání diplomové práce bylo definováno takto:

- rešerše dostupné literatury,
- syntéza a interpretace dosud provedených terénních prací (stopovací zkouška, aplikace nanoželeza a monitoring),
- účast na terénních měřeních na lokalitě a jejich vyhodnocení.

1.2 Cíle diplomové práce

Účelem této práce je zhodnocení sanační metody in-situ chemické redukce, založené na zásaku nanočástic elementárního železa do kontaminovaného horninového prostředí, která je používána pro dekontaminaci PCB v podzemní vodě v areálu bývalé obalovny živičné drti podniku Stavby silnic a železnic v Rožmitále pod Třemšínem.

Cílem této práce je:

- rešerše dostupné literatury a materiálů souvisejících s řešením zadaného problému na lokalitě,
- shrnutí a syntéza všech doposud provedených pilotních testů,
- popis všech pracovních etap, které v rámci přípravy, realizace a hodnocení testu probíhaly, včetně celkového zhodnocení a diskuse jejich výsledků,
- vyhodnocení výsledků pilotní zkoušky provedených v roce 2010.

1.3 Úloha autora v řešeném projektu

Je třeba podotknout, že přestože pilotní zkoušky byly provedeny v rámci realizace zakázek firmy AQUATEST a.s., nikoliv všechny její etapy byly prováděny přímo autorem této diplomové práce. Tam, kde budou v textu přebírány výsledky práce jiných lidí, bude jednoznačně uvedeno a citováno, kým byla daná pracovní etapa zpracována.

Úlohou autora bylo:

- zhotovení rešeršní části předpokládané diplomové práce: souhrn základních poznatků o kontaminaci PCB, o nanoželeze, o aplikaci nanotechnologií (tj. využití nanočástic elementárního železa pro dechloraci polychlorovaných bifenyly) a rekapitulace historie vývoje kontaminace a prací provedených na lokalitě (kapitoly 2-3),
- zpracovávání a hodnocení výsledků dříve provedených pilotních zkoušek (kapitola 4),
- spolupráce při realizaci komplexních terénních pilotních zkoušek v roce 2010 (terénní měření fyzikálně chemických parametrů, aplikace nanočástic a provedení stopovací zkoušky v roce 2010, tj. příprava této zkoušky na lokalitě, odběr vzorků a komplexní

¹ Akademie věd České republiky

² Ministerstvo školství a tělovýchovy

³ Polychlorované bifenyly.

zhodnocení zkoušky), interpretace výsledků sanačního zásahu (popis všech pracovních etap, které v rámci přípravy, realizace a hodnocení pilotního testu probíhaly, včetně celkového zhodnocení a diskuse jejich výsledků) (kapitola 5),

V závěru textu bylo uvedeno souhrnné zhodnocení všech pracovních etap (hodnocení všech pilotních testů sanace pomocí nanočástic elementárního železa, jejich celkové úspěšnosti v podmínkách cílové lokality) a doporučení pro případný sanační zásah testovanou metodou (kapitola 6).

Rešeršní část této práce byla vypracována souhrnem dostupných informací získaných z vědeckých článků a publikací a ze závěrečných zpráv hodnotících problematiku lokality. Použité vědecké publikace byly nejčastěji vyhledávány na internetových serverech poskytujících knihovní služby, jsou to *PubMed*, *Science Direct*, *Web Of Knowledge*, *Web Of Science*. Některé informace byly nalezeny přímo na internetových serverech, v citace pro tyto informace uvedena přesná webová adresa.

Všechny grafy v dokumentu byly sestaveny a popsány autorem diplomové práce, s využitím dat AQUATESTU. V úvodu kapitoly 4. byly použity informace ze zpráv, tyto informace jsou citované.

2 Souhrn teoretických informací

2.1 Kontaminant PCB

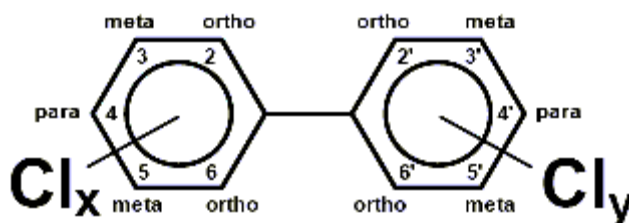
Problémy s polychlorovanými bifenyly souvisí především s likvidací starých ekologických zátěží, které vznikaly dlouholetým provozováním nejrůznějších průmyslových výrobních a technologií. v době, kdy ještě neexistovaly poznatky a účinné mechanismy, které by zabráňovaly poškozování všech složek životního prostředí.

2.1.1 Obecně o PCB

Polychlorované bifenyly jsou vysoce stabilní organické sloučeniny a mají mimořádné vlastnosti. Z hlediska technologického kladné, z hlediska toxikologického silně negativní.

PCB jsou chlorované aromatické uhlovodíky, jejichž centrální část je tvořena bifenylovým jádrem, které je substituováno 1 - 10 atomy chloru. Průmyslová výroba je založena na přímé katalytické chloraci bifenyly za přítomnosti solí železa a za zvýšené teploty. Reakční směs je poté neutralizována a získaný produkt rafinován (Totevová, Prouza et al., 1997). Jak vyplývá ze sumárního vzorce $C_{12}H_{10-(x+y)}Cl_{(x+y)}$, ($x + y = 1$ až 10) (viz obr. 1), je možno touto reakcí teoreticky získat až 209 chemických individuí o výše uvedeném vzorci. Vzniklá směs se tedy liší stupněm chlorace a vzájemnou polohou substituentů. Produkovaná směs sloučenin má molekulovou hmotnost v rozmezí 188 až 439,7 v závislosti na počtu atomů chloru připojených k bifenylovému prstenu (Borja, Taleon et al., 2005).

Obrázek 1: Struktura molekuly PCB (Petrlík, 2005).



Stupeň chlorace je možno ovlivnit množstvím chloru vstupujícím do reakce. Z 209 možných izomerů jich ve větším množství vzniká jen 102 a ty tvoří komerční směsi, které obvykle obsahují 50 - 60 kongenerů. Pro snadnější orientaci bylo zavedeno systematické číslování kongenerů od 1 do 209, přičemž prvním kritériem je počet atomů chloru a druhým polohy chloru na benzenových jádrech (toto číslo je označováno jako IUPAC) (Salava, 2004).

2.1.2 Charakteristika

Polychlorované bifenyly jsou netěkavé, nehořlavé olejovité kapaliny. Podle stupně chlorace jsou bezbarvé až žluté, méněchlorované PCB jsou kapaliny, vícechlorované jsou pevné látky. Většina PCB jsou při pokojové teplotě pevné látky, zatímco komerčně připravované PCB jsou viskózní kapaliny nebo lepkavá pryskyřice. V důsledku toho, že komerční přípravky jsou komplikované směsi více kongenerů, jejich fyzikální stav přechází od olejovitého přes viskózní až po gumovitý a obvykle se jedná o bezbarvé směsi, jejichž hustota se podle stupně chlorace mění od 1,2 do 1,5 kg/m³. PCB mají nízkou tenzi par, vysokou dielektrickou konstantu, nízkou rozpustnost ve vodě (50 až 200 g/l při 20 °C), jsou ohnivzdorné, inertní, mají velký elektrický odpor a značnou hustotu. Snadno se rozpouští v organických rozpouštědlech, olejích a tučích. PCB jsou velmi odolné rovněž vůči účinkům kyselin a zásad, redukci, nepodléhají oxidaci běžnými oxidačními činidly a jsou téměř rezistentní vůči hydrolýze a alkoholýze (Salava, 2004).

Dominantní kongenery PCB v původně vyráběných směsích jsou předmětem analytického sledování PCB v životním prostředí (většinou se sleduje 5 - 7 kongenerů PCB, v ČR to je 7 indikátorových kongenerů: 28, 52, 101, 118, 138,153 a 180). Součet jejich koncentrací se matematicky blíží celkovému obsahu PCB v dané matici v ČR jako Delor 103 a Delor 106. Ovšem z toxikologického hlediska tento údaj ale není zcela správný, protože některé minoritní kongenery prokazují až řádově vyšší toxicitu než řada kongenerů majoritních (Petrлік, 2005).

Na lokalitě v Rožmitále pod Třemšínem není sledováno všech 209 možných kongenerů, ale analýzy PCB se soustřeďují právě na výše uvedené indikátorové kongenery č. 28, 52, 101, 118, 138,153 a 180. Důvodem ke sledování těchto zástupců PCB je především, jejich střední až vysoká perzistence a vysoké koncentrace v průmyslových směsích. Jednou z těchto průmyslových směsí byl také DELOR 103, který byl v minulosti na lokalitě hojně využíván.

Pro stanovení celkového obsahu PCB je masově využívána plynová chromatografie. V některých případech účelově používány i další techniky, založené obvykle na detekci a stanovení celkového obsahu chloru po vhodné předchozí úpravě vzorku. Jedná se např. o použití aktivační analýzy, rentgenové fluorescenční spektrometrie či spalovacích metod. Patří sem i tzv. polní techniky, nabízené řadou výrobců pro rychlý screening přítomnosti PCB přímo v terénních podmínkách (Žilková & Čížek, 1997).

2.1.3 Historie

Polychlorované bifenyly byly komerčně vyráběny od roku 1929 jako chemické látky pro průmyslové využití, např. našly široké uplatnění v průmyslu elektrotechnickém, lékařském a strojírenském (Holoubek, Matoušek et al., 2003). Směsi více kongenerů, známý jako Aroclor, byly průmyslově využity, protože měly vysoký bod varu, vysoký stupeň stability, nízkou hořlavost a nízkou elektrickou vodivost (DeVor, 2008).

Směsi více kongenerů byly vyráběny pod různými obchodními názvy, např.: Aroclor, Pyranol, Pyrochlor (USA), Phenochlor, Pyralene (Francie), Clophen, Elaol (Německo),

Kanechlor (Japonsko), Delor (ČSSR), Santotherm, Fenchlor, Apirolio (Itálie) a Sovol (SSSR) (Paděrová, 2006).

V bývalém Československu byly PCB vyráběny v n. p. CHEMKO Strážske a dodávány pod firemním označením DELOR (nejběžnějšími výrobky byly DELOR 103 a DELOR 106) (Salava, 2004). Od roku 1959 do 1984 v bývalém Československu bylo vyrobeno 21500 tun PCB (plus 1.600 tun odpadů PCB), 46 % celkové výroby PCB bylo vyvezeno, a zbytek byl dodáván na domácí trh bývalého Československa (Kikuchi, Santos et al., 2006). Poté, co byl zjištěn jejich negativní vliv na lidské zdraví, byla v roce 1984 zakázána jejich výroba i v tehdejší Československu (v Chemku Strážske na Slovensku). Do roku 1989 se ovšem ještě používaly jako surovina pro výrobu dalších produktů. Dodnes jsou přítomny především v transformátorech a kondenzátorech a jsou nejspíše nejproblematictější látkou v odpadech. PCB také vznikají podobně jako dioxiny, jako nezamýšlené vedlejší produkty v řadě průmyslových výrob (Petrлік, 2005).

Nejkompletnější databází v souvislosti se starými zátěžemi je Systém evidence starých ekologických zátěží (SESEZ), která je od roku 2000 součástí Hydroekologického informačního systému VÚV T.G.M. Tato databáze obsahuje informace o lokalitách kontaminovaných polychlorovanými bifenyly, ve kterých probíhají asanační práce včetně průzkumných. Uvádí se, že vybrané lokality představují méně než 10 % skutečných lokalit starých ekologických zátěží s PCB. Proto probíhají další výzkumné práce a výsledkem je postupné rozšiřování tohoto seznamu kontaminovaných lokalit (Konečná, 2007).

2.1.4 Toxicita

PCB jsou teratogenní, mají negativní vliv na enzymatický systém jater, způsobují poruchy imunitního systému a také kožní onemocnění zvané chlorakné. Karcinogenita PCB dosud nebyla bezpečně prokázána, avšak byly zařazeny za seznam látek potenciálně karcinogenních (Salava, 2004). U komerčních PCB nebyla prokázána akutní toxicita, ale díky jejich persistenci a lipofilitě se akumulují v živých systémech, což vede k chronickým účinkům na organismus. Persistence závisí na počtu substituovaných míst a na poloze chloru (Paděrová, 2006).

Nejvíce toxikologicky aktivní jsou kongenery, které mají 2 atomy chloru substituované v para- poloze (4- a 4'-) a alespoň 2 atomy chloru v poloze meta-. Přičemž nesmí mít žádný atom chloru v ortho poloze. Těmto podmínkám vyhovují čtyři kongenery: 77, 81, 126 a 169 (Jurčová, 2001).

2.1.5 Výskyt v životním prostředí

Prvotním impulsem ke zkoumání PCB v celosvětovém měřítku bylo nalezení kontaminace na území Švédska v šedesátých letech minulého století. To odstartovalo rozsáhlý celosvětový monitoring a bylo potvrzeno, že kontaminovány jsou všechny složky prostředí. Mezi hlavní příčiny celosvětového rozšíření patří především inertní chování PCB a jeho odolnost vůči rozkladu.

Obecně zvýšený obsah PCB ve všech složkách životního prostředí byl prokázán hlavně v oblastech velkých průmyslových aglomerací silně industrializovaných zemí. U nás je z tohoto pohledu nutné zaměřit se na oblast Prahy, Ostravy a Ústí nad Labem. PCB jako obtížně odbouratelné látky se šíří podzemní, odpadní i povrchovou vodou, ovzduším i potravním řetězcem (Paděrová, 2006).

V průběhu posledních třech desetiletí byla opakovanými analýzami zjištěna globální kontaminace vodních i podzemních systémů. Vědci došli k závěru, že významným mechanismem mobility kontaminantů je jejich cyklické odpařování z povrchů. Kontaminanty jsou přenášeny pohybem vzdušných mas spolu s vodní parou a prachem. Výsledkem opakovaného odpařování a depozice je přenos na velké vzdálenosti (Salava, 2004).

PCB jsou nyní velmi rozšířeny a byly nalezeny i ve vzdálených částech světa, jako např. Antarktida a severní Grónsko. Jedna studie vykazuje, že životnost PCB v Arktidě se měří v desetiletích (Abraham, Nogales et al., 2002).

Vzhledem ke svým hydrofobním vlastnostem, PCB mají tendenci se adsorbovat na přírodní organické hmoty v půdě, usazeniny a kaly (Field & Sierra-Alvarez 2008). Vazba na sediment je přímo úměrná obsahu organického uhlíku; tato vazba je reverzibilní, a proto se mohou polychlorované bifenylly zpětně uvolnit do vodního prostředí. V sedimentu může probíhat anaerobní bakteriální biodegradace, jiným mechanismem je zde fotolýza. Významnou vlastností PCB je jejich špatná degradovatelnost v živých systémech a bioakumulace v potravním řetězci. V půdě jsou PCB silně sorbovány na organický uhlík, a proto při srážkách nedochází téměř k žádnému vymývání. Degradaci zde zajišťují aerobní mikroorganismy a fotolýza. Transport PCB do rostlin je ovšem relativně nízký (Paděrová, 2006). V anaerobních podmínkách dnových sedimentů se PCB rozkládají jen velmi pomalu, (pozvolná fotochemická a biologická degradace s poločasem rozkladu v řádu roků). Rozklad PCB urychluje UV záření. Dochází přitom i k otevření benzenového kruhu (Petrлік, 2005).

Modely osudu v životním prostředí a dopravy persistentních organických látek (POPs⁴) vyžadují především znalost fyzikálně-chemických vlastností kontaminantů (Paasivirta, Sinkkonen et al., 1998).

2.1.6 Legislativa

Již v roce 1984 byl přijat předpis zabývající se problematikou PCB Směrnice MZ ČSR č. 64/1984 Sb., Hygienické předpisy pro výrobky obsahující PCB, která zakázala výrobu, používání a dovoz materiálů a výrobků s obsahem PCB. Dosud nespotřebované výrobky, materiály, zbytky a odpady obsahující PCB musely být bezpečně uloženy.

Problematika odpadů s obsahem PCB je upravena zákonem o odpadech č. 185/2001 Sb. a dále rozpracována v jednotlivých vyhláškách MŽP.

Nakládání se zařízeními a kapalinami s obsahem PCB (součást zařízení v provozu) patří do působnosti zákona o chemických látkách č. 356/2003 Sb.

Současná legislativa ČR související s problematikou PCB je již do značné míry kompatibilní s legislativou EU. Jedním ze základních požadavků Směrnice Rady Evropy je závazek členských států provést na svém území inventarizaci zařízení s PCB a zabezpečit jejich ekologickou dekontaminaci či zneškodnění (Salava, 2004).

Vody

Limit pro přípustné znečištění povrchových vod je pro PCB (nařízení vlády č. 23/2011 Sb.) stanoven na 0,007 µg/l. Platí pro sumu šesti kongenerů PCB: PCB 28, 52, 101, 138, 153 a 180.

Směrnice Rady 2000/60 ES z 23.10.2000, 80/778EHS o jakosti vody určené k lidské spotřebě stanovuje limit pro PCB 0,1 µg /l.

Doporučené limity pro podzemní vodu podle Metodického pokynu MŽP ČR (Věstník MŽP 3/1996) pro PCB v µg/l: A⁵ = 0,01, B⁶ = 0,25, C⁷ = 1. Stanovuje se pro sumu 7 indikátorových kongenerů (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) (Petrлік, 2005).

⁴ Persistent organic pollutants.

Půda

Vyhláška č. 13/1994 Sb. stanovila limit hodnoty pro PCB v zemědělských půdách 0,01 mg/kg sušiny

Doporučené limity pro zeminy podle Metodického pokynu MŽP ČR (Věstník MŽP 3/1996) pro PCB v mg/kg sušiny: A = 0,02, B = 2,5, C (obyt.) = 5, C (rekr.) = 10 a C (prům.) = 30 a C (všestr.) = 1. Stanovuje se pro sumu 7 indikátorových kongenerů (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153, 180) (Petrlík, 2005).

Odpady

V odpadech jsou limity pro PCB stanoveny pro sumu 6 indikátorových kongenerů (PCB 28, 52, 101, 138, 153, 180) - vyhláška č. 383/2001 Sb.

Limitní koncentrace škodlivin pro odpady, které je zakázáno ukládat na skládky všech skupin je pro PCB rovna 50 mg/kg sušiny.

Limitní koncentrace škodlivin pro odpady, které nemohou být využívány v podzemních prostorách a na povrchu terénu je pro PCB 0,2 mg/kg sušiny.

Limitní koncentrace škodlivin pro odpady, které nesmějí být ukládány na skládky skupiny S – inertní odpad (S-IO) je pro PCB 10 mg/kg sušiny.

Na skládky skupiny S – ostatní odpad (S-OO) nelze na základě obsahu škodlivin ukládat odpady, které obsahují více než 20 mg PCB/kg sušiny (Petrlík, 2005).

2.1.7 Způsoby zneškodňování materiálů s obsahem PCB

Vzhledem k vysoké nebezpečnosti PCB a k jejich fyzikálně chemickým vlastnostem jsou při jejich odstraňování nebo likvidaci obvykle používány specifické postupy.

V procesu odstraňování PCB je možné použít následující technologie (Konečná, 2007):

- termické procesy - spalování, zplyňování, pyrolýza, termická desorpce (rozkladu PCB lze dosáhnout při teplotě 1200°C)
- chemické procesy - sodíkový proces, dechlorace alkalickým prostředím, oxidoredukční procesy, ad.
- technologie využívající fyzikálně-chemické a fyzikální procesy – fotochemická degradace, elektrochemická destrukce, extrakce parou, vodou a rozpouštědly
- biotechnologické způsoby – bioremediace (bakteriální degradace), fytofarmacie
- imobilizační technologie - stabilizace, solidifikace, skládkování
- technologie pro dekontaminaci zařízení

V rámci diplomové práce je důležité zmínit chemickou redukci PCB pomocí nanoželeza, a proto jsou v dalším textu rozepsány informace o nanočásticích elementárního železa a o způsobu odstraňování PCB pomocí nanoželeza.

⁵ Tyto kritéria odpovídají přibližně přirozeným obsahům sledovaných prvků (látek) v přírodě. Pokud kritéria A nejsou překročena, nejedná se o znečištění, ale o přirozené obsahy sledovaných látek. Výjimku tvoří oblasti, kde je dokumentován přirozený výskyt sledovaných látek ve vyšších koncentracích.

⁶ Jsou to uměle zavedená kritéria, která jsou pro sledované látky daná přibližně aritmetickým průměrem kritérií A a C. Překročení kritérií B se posuzuje jako znečištění, které může mít negativní vliv na zdraví člověka a složky životního prostředí.

⁷ Kritéria, při jejichž odvození byly zohledněny fyzikálně-chemické, toxikologické, ekotoxikologické popř. další (např. senzorické) vlastnosti látek. Kritéria C pro zeminu jsou uvedena pro jednotlivé typy plánovaného užití území (C-obyt., C-rekr., C-prům.). Pro vyhodnocení výsledků bylo v daném případě použito C-obyt (obytné využití území), tzn. využití území při kterém mohou být lidé vystaveni působení kontaminantů při bydlení. Při tomto využití se předpokládá, že člověk může strávit v daném místě 350 dní v roce po dobu 30 let.

2.2 Nanočástice elementárního železa

Základní struktury využívané v nanotechnologiích jsou nanočástice a nanokrystaly, nanovrstvy a nanotrubice. Nanočástice - shluk desítek až tisíc atomů o rozměrech asi 1-100 nm v průměru (Masciangioli & Zhang, 2003).

Nanomateriály jsou používány k sanaci kontaminovaných podzemních a povrchových vod (včasná sanace, ochranná opatření pro případ kontaminace podzemních vod, čerpací a sanační metody). Vzhledem k relativně vysokým nákladům a často dlouhé době trvání, se pro tato nápravná opatření začaly využívat in-situ technologie. Bylo prokázáno, že nanotechnologie nulavalentního železa (nZVI⁸) je účinnější a méně nákladná metoda než využití macro ZVI za podobných podmínek horninového prostředí. Bylo dokázáno, že 1 kilogram železa v podobě nanočástic, které vypadá jako černý prach, je reaktivní jako asi 1000 kg částic železa ve velikosti mikrometrů, které vypadá spíše jako černý písek (Goho, 2005).

2.2.1 Obecně o nanočásticích Fe⁰

Schopnost nanočástic elementárního železa (nZVI, nanoFe⁰) poměrně rychle a účinně odstraňovat chlorované uhlovodíky v kontaminované podzemní vodě je v dnešní době dobře známa a výsledky z pilotních aplikací jsou nadějně (Klímková, 2009).

Mezi organickými kontaminanty, které lze degradovat pomocí nZVI, lze konkrétně jmenovat (Klímková, 2009):

- Halogenované etheny
(tetrachlorethan (PCE), trichlorethen (TCE), 1,1-dichlorethen, *trans*-1,2-dichlorethen, *cis*-1,2-dichlorethen, vinylchlorid)
- Halogenované ethany
(hexachlorethan, 1,1,1-trichlorethan (TCA), 1,1,2,2-trichlorethan, 1,2,2-tetrachlorethan 1,1,1,2-tetrachlorethan, 1,1-dichlorethan (DCA))
- Halogenované methany
(tetrachlormethan (PCM), chloroform, bromoform, chlormethan, dibromchlormethan, dichlorbrommethan, dichlormethan)
- Další organické látky
(1,1,2-trichlortrifluoretan (Freon 113), trichlorfluoretan (Freon 11), 1,2,3-trichlorpropan, 1,2-dichlorpropan, 1,2-dibrom-3-chlorpropan, 1,2-dibrometan, n-nitrosomethylamid (NDMA), nitrobenzen, polychlorované bifenyly (PCB), polychlorované benzeny, DDT, dioxiny, pentachlorfenol)

Mezi anorganické kontaminanty, které lze pomocí nZVI imobilizovat, patří (Klímková, 2009):

- Toxické kovy
(nikl, chrom, olovo, měď, zinek, arsen, uran, kadmium, rtuť, hliník, atd.)
- Anionty
(dichromany, arseničnany, arsenitany, chlorečnany, chloristany, dusičnany, dusitany)

2.2.2 Historie

Použití nanočástic železa při sanaci ekologických zátěží bylo poprvé navrženo v roce 1995, přitom první syntéza elementárního nanoželeza byla provedena již v roce 1996 (metoda

⁸ Nano-zero-valent-iron

syntetizování nanočástice železa smícháním roztoků boridu sodného a chloridu železitého). První terénní aplikace nanoželeza do horninového prostředí se uskutečnily v USA v roce 2000. Od té doby byly ve světě uskutečněny desítky aplikací nanoželeza. V ČR se využitím nanoželeza pro sanaci kontaminované podzemní vody intenzivně zabývá od roku 2002 Technická univerzita v Liberci ve spolupráci s olomouckou Univerzitou Palackého, brněnskou Masarykovou univerzitou a firmou Aquatest (Sequensová & Landa, 2008).

2.2.3 Příprava / výroba nZVI

A. Chemické metody

Mezi nejpoužívanější metody přípravy nanočástic patří chemické metody, konkrétně redukce oxidů železa. Jejich principem je postupný vznik a nárůst jednotlivých kovových jader. Pomocí vhodných podmínek lze připravit nanočástice požadovaných tvarů a velikostí (Klímková, 2009).

B. Fyzikální metody

Fyzikální metody jsou charakteristické tím, že vyprodukované nanočástice bývají proměnlivě velké. Jejich průměry se pohybují od 10 nm výše. Příprava probíhá mechanickým mletím hrudkových materiálů a stabilizací vzniklých nanočástic přidáním chránících činidel. Vzhledem k faktu, že je fyzikálními metodami obtížné produkovat částice požadované velikosti, nejsou tolik využívány (Klímková, 2009).

2.2.4 Vlastnosti nZVI

Kovové částice o rozměru desítek až stovek nm vykazují specifické katalytické, elektrické a magnetické vlastnosti spojené s uplatněním povrchových jevů, které zvyšují chemickou aktivitu atomů na povrchu nanočástic. Vlastnosti nanočástic obecně výrazně závisí na jejich velikosti a na stavu jejich povrchu (Klímková, 2009).

A. Fyzikální vlastnosti

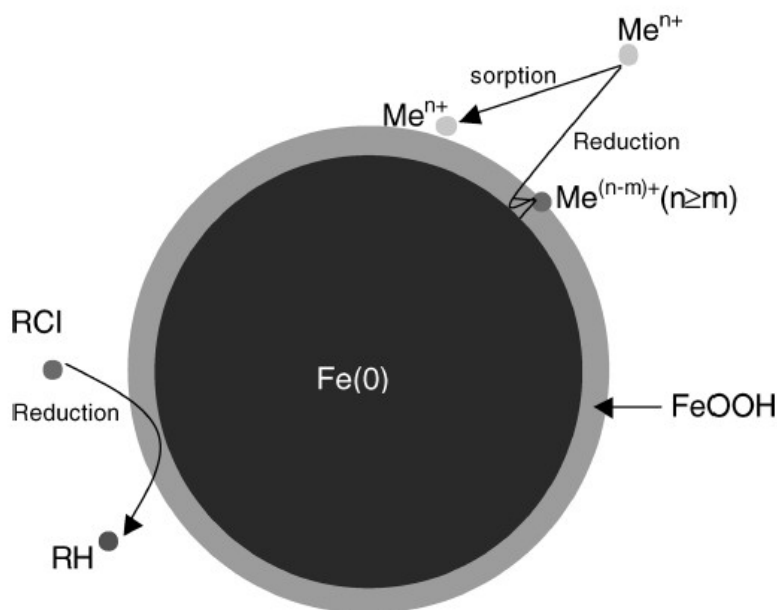
Nanočástice nulamocného železa mají typickou vrstevnatou (core-shell) strukturu (viz obr. 2). Obecně se železné nanočástice skládají z jádra tvořeného elementárním železem a obalu tvořeného oxidy železa. Jádro se skládá převážně z nulamocného železa nebo železa smíšené valence (tj., Fe (II) a Fe (III)), oxidy a hydroxidy tvoří obal v důsledku oxidace železa. Železo obvykle existuje v prostředí jako oxidy železa (II) - a železa (III) -. Aplikace nulamocného železa se zaměřena především na elektron-darovací vlastnosti Fe^0 . Podle okolních podmínek, částice Fe^0 jsou velmi reaktivní ve vodě a mohou sloužit jako vynikající dárci elektronu, z toho důvodu nZVI je sanačním materiálem (Li, Elliott et al., 2006).

Povrch nZVI je zpravidla stabilizován vhodným povrchově aktivním činidlem. Na velikost, tvar a složení nanočástic má významný vliv především způsob jejich přípravy (Klímková, 2009).

Při odbourávání chlorovaných uhlovodíků je potřeba zachovat u nanočástic určitou reaktivitu. Aby reduktivní technologie in-situ byla více efektivní, je třeba vytvořit stabilní disperzi nZVI ve vodném roztoku, aby mohly být nanočástice transportovány póry v saturované zóně z aplikačního vrtu až do místa kontaminace. Mezi jednotlivými částicemi tvořícími disperzní podíl působí přitažlivé síly, které jsou v případě kulovitých částic nepřímo úměrné první mocnině vzdálenosti jejich povrchů, což znamená, že interakční energie mezi makroskopickými útvary klesá se vzdáleností výrazně méně než mezi jednotlivými molekulami. V důsledku toho se částice spojují tak rychle, jak k sobě stačí difundovat. V

dřívějších studiích byla zdokumentována omezená mobilita nZVI, jehož povrch nebyl ničím upraven. Tuto skutečnost lze snadno vysvětlit: Jednak jsou nanočástice sorbovány na materiál, jehož póry mají procházet, a dále dochází k jejich agregaci až gelataci (tvorbě sítí nanočástic), jež způsobuje ucpávání pórů, což samozřejmě brání jejich dalšímu transportu. Z důvodu velkého měrného povrchu částic je jejich povrchová energie vysoká a tendence k agregaci značná (Klímková, 2009).

Obrázek 2: Vrstevnatý (core-shell) model nanočástice nulamocného železa (kde je RCl - chlorovaný uhlovodík, RH - uhlovodík, Me- kov, Me^{n+} - kladný iont, n - valence, m - počet elektronů, který byly poskytnuty donorem (Fe^0)) (Li, Elliott et al., 2006).



Rychlost tvorby agregátů se zvyšuje s rostoucí koncentrací nanočástic. Se zvýšením koncentrace narůstá i saturační magnetizace, která je pro magnetický materiál, jakým je Fe^0 a oxidy železa, příznačná. Tento fakt také vydatně přispívá k tvorbě agregátů. Proto je na místě snaha převést suspenzi s nZVI do formy stabilní koloidní disperze (hydrosolu) a agregaci předejít vytvořením vhodné obalové vrstvy (Klímková, 2009).

B. Chemické vlastnosti

Granulované surové železo je nejpoužívanější a nejdéle prověřený materiál pro redukci chlorovaných rozpouštědel. V minulosti byly testovány i jiné kovové materiály, např. měď, zinek, cín a různé kovové slitiny, ale surové železo se uplatnilo nejvíce, protože je relativně levné, dostupné a pro většinu aplikací plně postačující. Mechanismus biotické redukce chlorovaných uhlovodíků pomocí železa schematicky popisuje reakce (Klímková, 2009):



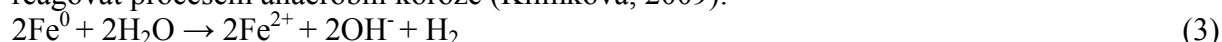
Elementární železo Fe^0 v této reakci figuruje jako donor elektronů nutných k redukci kontaminantů a oxiduje se na ionty Fe^{2+} .

Zvýšené koncentrace rozpuštěného kyslíku v podzemní vodě bude jedním z hlavních faktorů, který přispívá ke korozi Fe^0 a vysrážení minerálních látek (Liang, Korte et al., 2000).



Tato reakce je rychlá a má za důsledek, že dojde k razantnímu poklesu koncentrace rozpuštěného kyslíku a s tím souvisejícímu poklesu oxidačně-redukčního potenciálu. Železo intenzivně koroduje a může se srážet ve formě železitých oxyhydroxidů ($FeOOH$) nebo přímo

jako hydroxid železitý [Fe(OH)₃]. Po reakci veškerého přítomného kyslíku a poklesu oxidačně-redukčního potenciálu do anoxické oblasti může podzemní voda se železem reagovat procesem anaerobní koroze (Klímková, 2009):



Protože tato reakce je pomalá, nedochází k intenzivnímu úbytku železa, jako tomu bylo u aerobní koroze. Při anaerobní korozi dochází k vývoji vodíku. Vodík vznikající při anaerobní korozi železa může podpořit růst anaerobních mikroorganismů. Důsledkem toho může dojít k nárůstu mikroorganismů na povrchu železa a tím je ovlivněna velikost reaktivního povrchu a také pórovitost materiálu. V silném redukčním prostředí tvořeným surovým železem je často pozorován nárůst koncentrací methanu a jiných lehkých uhlovodíkových plynů (např. propen, buten aj.). To může být způsobeno jednak redukcí CO₂ přítomného v podzemní vodě nebo důsledkem hydrogenerace uhlíku, přítomného v železe jako příměs, vodíkem vznikajícím při anaerobní korozi. Důsledkem koroze železa, ať už aerobní nebo anaerobní, je nárůst koncentrace iontů OH⁻ a tím nárůst pH. To často vystoupí až k hodnotám kolem 10, v závislosti na tlumící kapacitě podzemní vody. Rozpuštěný oxid uhličitý a hydrogenuhličitany tlumí nárůst pH prostřednictvím reakcí (Klímková, 2009):



Z fyzikálního hlediska je důležité, aby částice byly co nejmenší. Čím menší částice jsou, tím lépe se mohou horninovým prostředím pohybovat a tím více jsou reaktivní. Velikost železných nanočástic má významný vliv jak na průběh reakce, zasakování suspenze do horninových matric, tak i na mobilitu nanočástic a následnou migraci v těchto matricích (Klímková, 2009).

2.2.5 Transport, chování nZVI a omezení technologií

Podrobná znalost vlastností nanočástice Fe⁰ je velmi důležité pro pochopení hlavních reakčních mechanismu, kinetiky, a vznik meziproductů/productu. Transport a chování nanočástic v životním prostředí závisí rovněž na povrchových vlastnostech nanočástice Fe⁰. Ale často nelze prakticky stanovit průměr typických železných nanočástic, protože nanočástice Fe⁰ jsou produkovány pomocí různých metod, a proto mohou vykazovat velmi rozdílné vlastnosti. Zásadně, železné nanočástice jsou různě reaktivní a jejich povrchové vlastnosti mění se s časem (chemií a podmínkami prostředí) (Li, Elliott et al., 2006).

Protože nanočástice Fe⁰ jsou stále častěji používány při sanaci lokalit, kritický problém pro budoucí rozvoj této technologie spočívá v transportu, rozptylu, a chování v podpovrchovém prostředí. V současné době je k dispozici málo informací o transportu a chování Fe⁰ nanočástic v životním prostředí.

K faktorům, které ovlivňují podpovrchovou mobilitu, patří složení půdy, iontové složení podzemní vody, hydraulické vlastnosti podzemní vody, hloubka podzemní vody, geochemické vlastnosti (včetně pH, rozpuštěný kyslík, ORP, koncentrace dusičnanů, dusitanů a síranů), a jiné. Účinnost technologie závisí na přítomnosti konkurenčních oxidantů jako rozpuštěný kyslík a NO₃⁻, koncentrace kontaminujících látek, a pH půdy/podzemní vody (US EPA, 2008). Výsledky laboratorních testů použití preparátu nanoželeza ukázaly, že jeho průnikové schopnosti jsou relativně nízké a to i v jemně zrnitých a středně zrnitých testovaných zeminách. Zkušenosti totiž ukazují, že pro efektivní sanaci mohou být dostačující i nízké koncentrace nanoželeza (Sequensová & Landa, 2008). Bylo zjištěno, že železné nanočástice mohou stěhovat od několika centimetrů až po několik metru od místa aplikace. (Li, Elliott, & Zhang, 2006).

Fe⁰ částice řádu nanometrů jsou přitahovány k sobě navzájem, což může způsobit jejich aglomeraci do větších velikostí částic (větší než 100 nm). Aglomerace snižuje reaktivní plochu částic (US EPA, 2008).

Pasivace je dalším faktorem, který může omezit účinnost nanočástic železa. Pokud nanočástice Fe⁰ se používá nesprávně, pak tohle může vést k tomu, že železo oxiduje a stává pasivním ještě před reakcí s kontaminantem. Zpravidla mechanismus injekce by měl omezit množství vody injektované spolu s železem, což by vedlo k omezení působení kyslíku a jiných oxidantů s nanočásticemi, které by mohly pasivovat železo před a po injekci. Pokud používáme menší množství to pak voda má minimální vliv na pasivaci železa, ale jiné oxidanty mohou být stále přítomné a reagovat s železem (US EPA, 2008). Povrchová oxidace Fe⁰ způsobuje nejen ztrátu části redukční síly nanočástic, ale změnou povrchového náboje částic mají zoxidované částice větší sklon k agregaci a k ulpívání na horninovém materiálu, jehož póry procházejí, a tak dochází k poměrně výrazné ztrátě jeho mobility (Klímková, 2009).

Je zřejmé, že z hydrogeologického hlediska, metoda nZVI použitelná pouze v případech, má-li znečištěná zvodeň koeficient hydraulické vodivosti větší než cca $n \cdot 10^{-5}$ m/s, vyznačuje-li se přitom přirozeně reduktivními podmínkami (nízké koncentrace rozpuštěného kyslíku v podzemní vodě), koncentrace síranů a dusičnanů jsou nízké a přirozená pufrovací kapacita prostředí stabilizuje pH (Sequensová & Landa, 2008).

Kromě vysokých nákladů dalším minusem je krátká reaktivní životnost nZVI, co brání v jeho širokém použití. NZVI je tak nestálý a náchylný k oxidaci, obvykle životnost není ani několik let. Povlak ZVI⁹, palladium, podstatně zvyšuje reaktivní životnost (Mikszewski, 2004).

2.2.6 Zlepšení vlastností nZVI

Negativní vliv korozních produktů železa na reaktivitu Fe⁰ se stal největším problémem dalšího vývoje ZVI technologie. Je velmi žádoucí rozvíjet metody, které mohou zabránit nebo zmírnit pasivace nanočástic Fe⁰. Z mnoha možných komplikací zapojených do tvorby produktů koroze železa, jsou z nich důležité rozpuštěný kyslík, uhličitán/hydrogenuhlíčan, sulfid nebo různé geochemické faktory (Huang & Zhang, 2005).

Výzkumníci vyvinuli metody, z nichž některé jsou používány komerčně, zlepšení mobility železné nanočástice ve vodě a optimalizace kontaktu mezi nanočásticemi a kontaminující látkou. Průběžné zlepšení metod jsou povrchové vrstvy a další úpravy, které by snížily aglomeraci nanočástic a maximalizovaly podzemní mobilitu (US EPA, 2008).

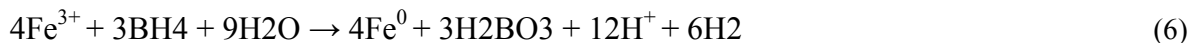
Železo se oxiduje rychleji, když je připojeno k méně aktivnímu kovu (např., Pd, Ag, Cu, Co, Ni) (Elliott & Zhang, 2001). Obecně platí, že nZVI / Pd ukazují nejlepší celkový výkon, dal, následuje nZVI a pak mZVI (nZVI / Pd > nZVI > mZVI) (Lien, Elliott et al., 2006).

Bimetalické částice v podstatě vytváří galvanické články, v němž železo slouží jako anoda a snadněji se oxiduje. Mezitím kovová vrstva (katoda) je chráněna a zůstává beze změny. Studie rovněž naznačuje, že povrchové vrstvy z kovů, jako je palladium, mohou podporovat dechlorace díky katalytické funkce, jako je hydrogenace (Elliott & Zhang, 2001).

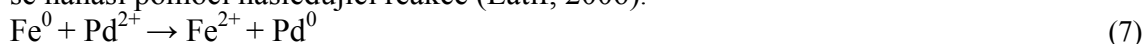
Tenká vrstva z palladia (0.05-0.25 obj. %) na nanočástici ZVI, umožňuje rychlou dechloraci PCB, ale toto výrazně zvyšuje náklady (Lowry & Johnson, 2004).

Syntéza bimetalové částice využívá procesu založeného na této chemické reakci (Latif, 2006):

⁹ Zero-valent-iron



Za účelem dosáhnout bimetalový katalytický účinek, železo a palladium jsou spojeny v poměru 1:300 hmotnosti (1 díl Pd^{2+} a 300 dílů Fe^0). Reaktivní katalyzátor ve formě vrstvy se nanáší pomocí následující reakce (Latif, 2006):



Přítomnost katalyzátoru snižuje aktivační energii a zvyšuje rychlost dechlorace a omezuje vznik chlorovaných vedlejších produktů (Zhang, Wang et al., 1998).

2.2.7 Vliv nZVI na životní prostředí a člověka

Železo je kov, který se v půdě a horninovém prostředí vyskytuje přirozeně v poměrně velkém množství a je prakticky netoxický, což má z hlediska reálné sanační aplikace velkou výhodu. Ani znečištění pitné vody nanočásticemi není rizikovým faktorem využitelnosti nZVI, protože částice v rozměrech nanometrů nejsou v podzemním prostředí stálé delší dobu a jsou sorbovány na pevnou složku horninového prostředí (Klímková, 2009).

Při práci s nZVI je však nutné vyvarovat se přímému kontaktu s lidskou pokožkou, protože nanočástice jsou tak malé, že mohou proniknout skrz póry do těla, dostat se do krevního řečiště a způsobit ucpaní vlásečnic. Při kontaktu s práškovými nanočásticemi je třeba pracovat velmi opatrně, aby nebyly vdechnuty, protože mohou způsobit mechanické poškození dýchacího ústrojí. Nanočástice železa jsou také vysoce hořlavé. Při sanačních aplikacích se však téměř výhradně používají železné suspenze (Klímková, 2009).

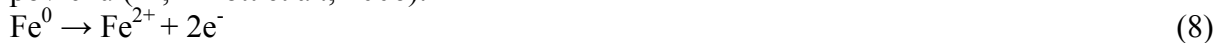
2.3 Princip metody in-situ chemické redukce

Sanační metoda in-situ spočívá ve vzájemné interakci cílových kontaminantů s reakčním roztokem (v našem případě je to suspenze nanočástic elementárního železa v pitné vodě) injektovaným přímo do horninového prostředí. V našem případě je používáno nanoželezo pro dechloraci PCB a odstranění kontaminantu z podzemní vody.

Pro pochopení technologie dechlorací PCB pomocí nanočástic elementárního železa jsou důležité chemické reakce vzniklé přidáním redukční suspenze do přírodního prostředí, a proto budou popsány v této kapitole.

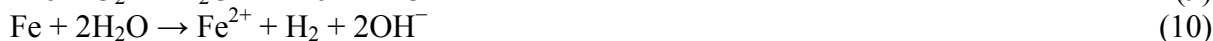
V podzemní vodě dochází korozi železa ke vzniku železných a vodíkových iontů, které jsou redukčními činidly vůči přítomným kontaminantům.

Železo (Fe^0) působí jako redukční činidlo přímým poskytnutím elektronu ze svého povrchu (Li, Elliott et al., 2006):



V našem případě kontaminant PCB figuruje jako akceptor elektronu.

V důsledku oxidace železa, první vytvoří se na povrchu Fe^{2+} (Li, Elliott et al., 2006):



Reakce (9), (10) mají vliv na zvýšení pH a pokles redox potenciálu roztoku (Eh). Pokles redox potenciálu ($\text{Eh} \ll 0$) vznikne v důsledku rychlé spotřeby kyslíku a dalších potenciálních oxidantů a vzniku vodíku (Zhang, 2003). Po aplikaci nZVI, ORP^{10} má tendenci klesat prudce předtím, než stane stabilní (US EPA, 2008).

Zvýšení pH a snížení redox potenciálu na místě by měly prospět růstu anaerobních mikroorganismů, které by mohly být přínosné pro urychlení biodegradace. Vznik vodíku a také iontu železa by dále podporovaly mikrobiální růst (Zhang, 2003).

Fe^{2+} může dále oxidovat na Fe^{3+} (Li, Elliott et al., 2006):

¹⁰ Oxidačně-redukční potenciál.



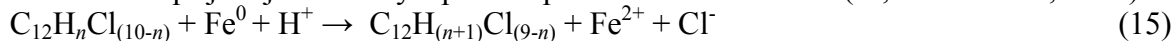
Fe^{3+} reaguje s OH^- nebo H_2O za vzniku hydroxidu nebo oxyhydroxidu (Li, Elliott et al., 2006):



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ dehydratací změníme na formu FeOOH (Li, Elliott et al., 2006):



PCB přijímají elektrony a podstoupí redukční dechlorace (Li, Elliott et al., 2006):



Ačkoli tato reakce je kineticky velmi pomalá při pokojové teplotě a tlaku, kinetiku lze zvýšit použitím bimetalické částice nZVI / Pd (Yak, Wai et al., 1999).

V případě dechlorace PCB, ZVI přednostně dechloruje chlory v para-, zatím v meta-poloze. Jak při mikrobiálních procesech, chlory v ortho- poloze, jsou nejvíce stabilní k reduktivní dechlorace pomocí ZVI (Mikszewski, 2004).

V konečném důsledku bude povrch železa pokryt sraženinami oxidů, karbonátů či dalších látek. A proto s přibývajícím časem uplynulým od aplikace nanoželeza do horninového prostředí klesá jeho reaktivita a z tohoto důvodu účinnost dechlorací PCB také se sníží. Omezení technologii a chování nZVI jsou popsáno v *kap. 2.2.5*.

3 Shrnutí dostupných podkladů o lokalitě Rožmitál pod Třemšínem

3.1 Základní údaje

Areál bývalé obalovny živičné drti podniku Stavby silnic a železnic se nachází jihovýchodně od města Rožmitál pod Třemšínem (cca 500 m), vpravo při silnici I. třídy č.19 Plzeň – Tábor (Pešičková, Bervic et al., 2003).

V SSV sousedství areálu se nachází stará divoká skládka (dnes již zatravněná, používaná), v severním sousedství areálu je jezírko (zatopený bývalý lom využívaný v současnosti jako požární nádrž), při západním okraji areálu ve vzdálenosti cca 30 m protéká řeka Vlčava (Pešičková, Bervic et al., 2003).

Od počátku 80. let do roku 1986 se v areálu bývalé obalovny drti podniku SSŽ Karlovy Vary používal Delor 103, který patří mezi nízkochlorované směsi PCB. Dále byl v obalovně používán lehký topný olej k vytápění. V roce 1986 byl zjištěn havarijný únik ropných látek (NEL) a polychlorovaných bifenyly (PCB). Přítomnost těchto látek byla zjištěna v toku Vlčava a domovních studních v osadě U Pátého hamru, která leží na asi 200 m JV od areálu obalovny (až 70 μg PCB/l) (Lacinová, Šuráňová et al., 2007).

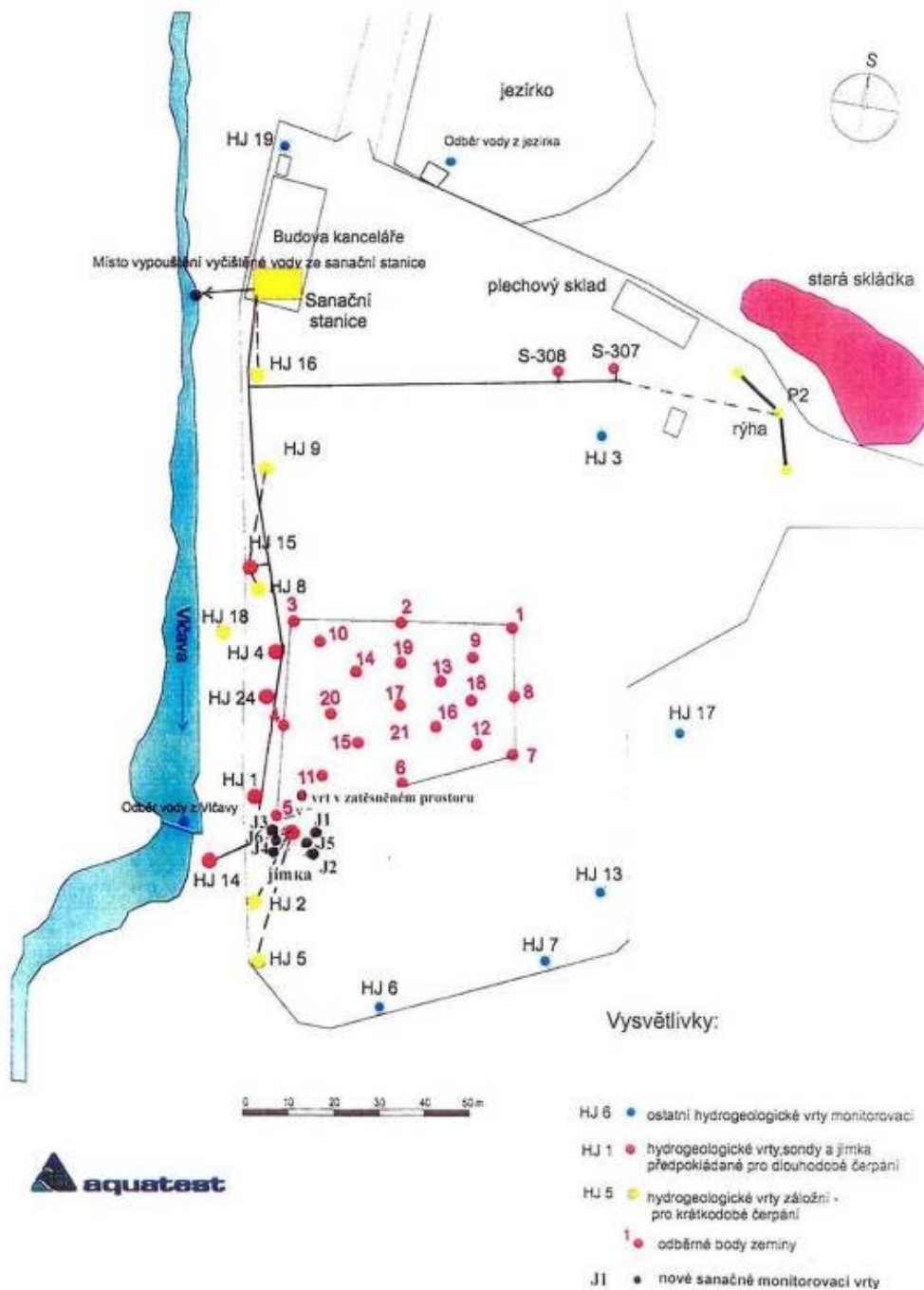
Následným průzkumem bylo v areálu obalovny zjištěno silné znečištění podzemní vody polychlorovanými bifenyly (řádově 10 tis. ng PCB/l). Dále bylo zjištěno znečištění zeminy PCB a NEL v prostoru betonových van, v nichž stály ohřívací a zásobovací nádrže (dnešní zatěsněný prostor) a v místě ohřevu Deloru (dnes sanační rýha na V areálu). Obsahy kontaminantů v zemině se pohybovaly v řádu 10-100 mg PCB/kg a 10 tis.mg NEL/kg. Situaci na lokalitě ukazuje obrázek 3 (Lacinová, Šuráňová et al., 2007).

Na lokalitě byly provedeny dva sanační zásahy (Lacinová, Šuráňová et al., 2007):

- V roce 1987 byly vyhloubeny vrty po J a JZ obvodu obalovny do oblouku – hydraulická clona, aby došlo k zabránění úniku kontaminace do okolí areálu a bylo započato sanační čerpání. Čerpání probíhá až do dnešního dne pulzním způsobem, voda je čištěna v sanační stanici na aktivním uhlí.

- Počátkem 90. let bylo provedeno odtěžení zeminy s obsahem PCB větším než 6 mg/l. Na meziskládce byla provedena dekontaminace (firma Comco Martech). Zemina se zbytkovou koncentrací NEL byla vrácena na místo odtěžení a zde dále dekontaminována metodou biodegradace a následně zatravněna.

Obrázek 3: Rožmitál pod Třemšínem – situace sanačních a monitorovacích objektů (Jelínek & Sekyrová, 2009)



3.2 Přírodní poměry

3.2.1 Geomorfologické poměry

Území lokality z geomorfologického hlediska patří do Českomoravské provincie. Zájmové území patří do Jihočeské soustavy, podsoustavy Středočeská pahorkatina a jednotky Benešovská pahorkatina (Kozubek & Nekolná, 1999). Areál bývalé obalovny se nachází v nadmořské výšce kolem 510 m n. m. Vlastní areál obalovny je poměrně rovinný, pouze v místě zatěsněného prostoru je nepatrné vyvýšení. Směrem k jihozápadu terén klesá k řece Vlčavě (nadmořská výška kolem 503 m n. m.), směrem k severu se terén postupně zvedá ke kopci Na vrchu (562 m n. m.).

3.2.2 Geologické poměry

Zájmové území z regionálně geologického hlediska je součástí moldanubické oblasti a to středočeského plutonu. Lokalita se nachází v blízkosti rozhraní středočeského plutonu a tepelsko-barrandienské oblasti (zastoupená proterozoickými břidlicemi).

Skalní podloží na území obalovny je tvořeno biotitickým granodioritem, který je ve svrchní části proměnlivě zvětralý, místy přechází eluvium granodioritu až v hrubozrnný písek. Eluvium je překryto písčito-jílovitými hlínami a navážkami o mocnosti do cca 2 m. Mocnost eluvia je značně proměnlivá od 1 m (HJ-24) do 6 m (HJ-18). Pouze v prostoru přibližně 20 m VSV od severovýchodního rohu zatěsněného prostoru byla průzkumnou sondou zjištěna vrstva písčitých hlinito-kamenitých navážek s kusy plechů o mocnosti 6,3 m (Pešičková, Bervic et al., 2003).

Geofyzikálním měřením byl zjištěn převládající směr puklinatosti granodioritu SSZ - JJV a v tomto směru byla zjištěna i přítomnost propustnější zóny v okolí vrtů HJ 7 a HJ 13, tj. v jihovýchodní části areálu (Pešičková, Bervic et al., 2003).

3.2.3 Hydrogeologické poměry

Z regionálně hydrogeologického hlediska je zájmové území součástí hydrogeologického rajónu č. 6320 – Krystalinikum v povodí střední Vltavy. Do rajónu spadá téměř celý středočeský pluton s přilehlými metamorfity a drobné denudační relikt sedimentů.

Oběh vody v granodioritu se váže především na pukliny, propustnost písčitého eluvia a navážek je převážně průlinová.

Hlavní kolektor v zájmovém území je vázána na rozpukaný granodiorit a jeho svrchní zvětralé partie s puklinovo-průlinovou propustností (nerovnoměrným rozpukáním hornin je podmíněná velká filtrační nestejnorodost). V kolektoru se vytváří souvislá zvodeň s volnou hladinou podzemní vody, která je konformní s reliéfem (Pešičková, Bervic et al., 2003).

K dotaci kolektoru dochází infiltrací atmosférických srážek a přítokem podzemních vod od severovýchodu až východu.

Generelní směr proudění podzemní vody ve stavu neovlivněném sanačním čerpáním je v areálu obalovny k jihozápadu až západu směrem k místní erozní bázi řece Vlčavě. Lokálně však vlivem hloubky podloží a litologie pokryvných útvarů dochází k odchýlkám od uvedených směrů.

Před zahájením čerpání byl rozdíl hladin podzemní vody u linie vrtů při západní hranici areálu obalovny a hladiny ve Vlčavě nad jezem cca 1,5 m (Pešičková, Bervic, & Sekyřova, 2003).

Hodnoty koeficientů hydraulické vodivosti byly zjištěny v řádu 10^{-6} - 10^{-7} m/s a hodnoty koeficientů transmisivity v řádu 10^{-5} až 10^{-6} m²/s (Pešickova, Bervic, & Sekyrova, 2003), tj. horniny slabě až velmi slabě propustné.

V současné době probíhá na lokalitě sanační čerpání z linie vrtů vybudovaných při západní, jižní a jihovýchodní hranici areálu jako hydraulická clona k zabránění proudění kontaminovaných podzemních vod z prostoru obalovny směrem k řece Vlčavě (dále jsou čerpány dva vrty a sanační rýha v severovýchodní části areálu).

Podzemní voda v areálu obalovny není využívána, nejbližší využívané zdroje podzemní vody se nacházejí v osadě U Pátého hamru, kde jsou studny využity jako zdroj vody pro zálivku (rodinné domy jsou napojeny na vodovod). V obci Březnici ve vzdálenosti cca 8 km jihovýchodně od areálu obalovny jsou umístěny jímací vodárenské objekty. Kvalita podzemní vody v těchto objektech je sledována OHS¹¹ Příbram.

3.2.4 Hydrologické poměry

Zájmové území leží v hydrologickém povodí řeky Vlčavy (Skalice) č. h. p. č. 1-08-04-040. Řeka Vlčava přitéká do zájmového území upraveným korytem ve svahu údolí s pravostranným ohrazováním, pod areálem obalovny je na toku vybudován jez s výpustným objektem hrazeným stavidly, pod jezem pokračuje řeka v neupraveném korytě (Kozubek & Nekolná, 1999).

Plocha povodí řeky Vlčavy k profilu pod obalovnou činí 58,984 km², plocha povodí Vlčavy mezi profily nad a pod obalovnou je 9,214 km² (Kozubek & Nekolná, 1999).

V letech 1987 až 1989 probíhala na řece Vlčavě hydrologická měření (Kozubek, 1999). Z těchto měření vyplývá, že průměrný průtok řeky Vlčavy se v profilu pod obalovnou pohyboval okolo 0,42 m³/s. Dále byly těmito měřeními stanoveny odtoky podzemní vody pro úsek povodí řeky Vlčavy mezi profilem nad a pod obalovnou a pro mezipovodí, ve kterém se nachází areál obalovny (shrnuje v tab. 1).

Tabulka 1: Denní vody odtoků podzemní vody (l/s) (Kozubek & Nekolná, 1999).

Povodí (km ²)	30	90	180	270	355	364
mezi profily nad a pod obalovnou (9,214)	13,7	11,5	9,5	8,3	7,0	6,5
mezipovodí s areálem obalovny (0,154)	0,23	0,19	0,16	0,14	0,12	0,11

Dále byl stanoven celkový odtok z úseku povodí mezi profily nad a pod obalovnou (viz tab. 2).

Tabulka 2: Celkový odtok z úseku povodí mezi profily nad a pod obalovnou (l/s) (Kozubek & Nekolná, 1999).

Povodí (km ²)	30	90	180	270	355	364
mezi profily nad a pod obalovnou (9,214)	158,0	56,0	28,0	15,0	7,0	6,5

V tabulce 3 jsou uvedeny základní hydrologické charakteristiky Vlčavy vyplývající - dlouhodobého sledování na profilu nad Nesvačilským potokem vzdáleným od lokality cca 3 km ZJZ.

¹¹ Okresní hygienická stanice.

Tabulka 3: Základní hydrologické charakteristiky řeky Vlčavy - nad Nesvačilským potokem (Kozubek & Nekolná, 1999).

Plocha	Průměrné roční hodnoty		Specifický	Průměrný	Průtoky překročené průměrně po dobu		Velká voda dosažená nebo
	povodí	srážky	odtok	průtok	270	355	překročená
(km ²)	(mm)	(mm)	(l.s ⁻¹ .km ⁻²)	(m ³ .s ⁻¹)	dnů v roce (m ³ .s ⁻¹)		1x za 100 let (m ³ .s ⁻¹)
77,34	669	219	6,93	0,53	0,14	0,04	43

3.2.5 Geochemie vody

V areálu obalovny byl v letech 1988 a 1989 v odebraných vzorcích podzemní vody z vrtů HJ 1 až HJ 19, HJ 23 a S 307 proveden úplný chemický rozbor vody. Na základě těchto rozborů byl stanoven v areálu charakter vody jako tvrdá, slabě kyselá, s výjimkou vrtů HJ 10 (neutrální) a HJ 11 a HJ 12 (slabě alkalická). Z výsledků chemické analýzy vyplývá, že podzemní voda na lokalitě je chemického typu Ca-Mg-HCO₃-SO₄, eventuálně Cl (Kozubek & Nekolná, 1999).

3.3 Kontaminace

Podzemní voda

Porovnáme-li koncentrace PCB v monitorovacích objektech v areálu bývalé obalovny s cílovou koncentrací sanace pro látky PCB 600 ng/l, můžeme konstatovat, že z 25 sledovaných objektů byla tato hodnota překročena u 4 objektů po celý 2008 rok (HJ 14, HJ 24, S-308 a jímka). Zmíněné 4 vrty jsou součástí stávající čerpané hydraulické clony, kde je čerpaná voda čištěna na sanační stanici (Jelínek & Sekyrová, 2009).

Po celý 2009 rok koncentrace PCB překročovala cílovou koncentrací sanace (600 ng/l) ve 2 objektech (HJ 24 a jímka). Zmíněné 2 vrty, kde se v průběhu roku vyskytovaly koncentrace přesahující stanovený sanační limit, jsou součástí stávající čerpané hydraulické clony, kde je čerpaná voda čištěna na sanační stanici. Ve vrtu HJ14 a S308 byl cílový limit překročen pouze na jaře, u vrtů HJ4 a HJ15 pouze na podzim – všechny vrty jsou čerpány (Jelínek & Sekyrová, 2010).

U vrtu HJ8 byla při jarním odběru vzorků (2.4.2009) zjištěna zvýšená koncentrace PCB překračující limit (1002 ng/l). Vrt byl okamžitě po zjištění koncentraci PCB (14.4.2009) dočasně zapojen do hydraulické clony a čerpán. 2.4.2009 byl odebrán kontrolní vzorek na analýzu PCB, který již zaznamenal nízkou hodnotu PCB (17 ng/l). 14.5.2009 bylo čerpání vrtu zastaveno. 28.5.2009 byl odebrán ještě jeden kontrolní vzorek na analýzu PCB (8 ng/l). Do konce roku se již u vrtu HJ 8 nadlimitní znečištění PCB látkami nevyskytlo. Vývoj koncentrací obsahu PCB ve vybraných vrtech je názorně uveden na obrázku 7 (Jelínek & Sekyrová, 2010).

V letech 2000 – 2009 nebyly zaznamenány koncentrace NEL v podzemní a v povrchové vodě, které by představovaly riziko pro životní prostředí. Prakticky ve všech sledovaných objektech do roku 2008 byly koncentrace NEL pod hranicí kritéria „B“ Metodického pokynu (0,5 mg NEL/l), jehož překročení se posuzuje jako znečištění, které může mít negativní vliv na zdraví člověka a jednotlivé složky životního prostředí. V roce 2006 došlo ke zvýšení koncentrace NEL u vrtu HJ4 a HJ 24 nad limit „B“ Metodického pokynu (oba vrty jsou zapojeny stále do sanačního systému). V roce 2007 byly koncentrace pod hranicí kritéria „B“ Metodického pokynu ve všech sledovaných vrtech. V roce 2008 bylo

zjištěno zvýšení koncentrací NEL u vrtu HJ 4 nad limit, avšak vrt je trvale zapojen do sanačního systému. V roce 2009 bylo zjištěno zvýšení koncentrací NEL u vrtů HJ4 a HJ24 nad limit „B“ Metodického pokynu, avšak vrty jsou zapojeny do sanačního systému a voda čištěna sanační stanicí (Jelínek & Sekyrová, 2010).

Povrchová voda

Laboratorní analýzy vzorků povrchové vody z Vlčavy pod obalovnou a z jezírka od roku 2000 nevykazují znečištění látkou PCB (koncentrace PCB jsou pod 5 ng/l), pouze 27.11.2007 se koncentrace PCB ve Vlčavě zvýšila na 41ng/l, 27.11.2008 na 7 ng/l a 2.04.2009 na 10 ng/l.

3.4 Cíle sanace

Podzemní voda

Podzemní voda je v zájmovém území odvodňována řekou Vlčavou, v případě sanačního čerpání je tomuto přirozenému odvodnění zabráněno. Při zastavení provozu ochranné hydraulické clony by došlo odvodněním kontaminovaných podzemních vod k překročení ukazatele přípustného znečištění povrchových vod pro **PCB 0,007 µg/l** podle Nařízení vlády ČR č. 23/2011 Sb.

Cílové limity sanace **PCB** látek byly stanoveny na **600 ng/l** rozhodnutím Odboru životního prostředí a zemědělství KÚ Středočeského kraje v Praze ze dne 16.9.2004. Analýzy na obsah PCB se stanovují jako suma kongenerů PCB 28,52,101,118,138,153 a 180 (podle Metodického pokynu MŽP z 31.7.1996) (Kozubek & Nekolná, 1999).

Zemina

Možnost migrace znečištění NEL ze zákrytové vrstvy zatěsněného prostoru je omezená a k významnému znečišťování podzemní vody nedochází. Pro tyto zeminy je Referátem životního prostředí OÚ Příbram stanoven cílový limit pro NEL 250 mg/kg suš. Tato hodnota se s ohledem na výsledky hodnocení rizik jeví jako příliš přísná a doporučujeme jako cílovou koncentraci **NEL** v zemině hodnotu **1 000 mg/kg suš.** Tato hodnota byla zvolena s ohledem na skutečnost, že přítomnost ropných uhlovodíků ve vodě zvyšuje mobilitu PCB (Kozubek & Nekolná, 1999).

4 Shrnutí předchozích prací 2007-2009

V úvodu této kapitoly byly použité informace převzaté ze zpráv, tyto informace jsou citovány. Zatímco podkapitola (syntéza výsledků 2007-2009) byla vypracována autorem diplomové práce.

V areálu bývalé obalovny živičné drti podniku Stavby silnic a železnic v Rožmitále pod Třemšínem do roku 2007 byly provedeny následující práce: likvidace odpadů na lokalitě, sanační čerpání a monitoring kvality podzemní a povrchové vody. Na lokalitě přetrvává několik objektů vykazujících zvýšené hodnoty koncentrací indikátorových PCB. Cílem prováděných aktivit bylo nalézt řešení, které by urychlilo pomalý pokles koncentrací PCB pozorovaný během provozování hydraulické clony.

V rámci snahy o optimalizaci sanačních prací se začaly hledat alternativní možnosti urychlení dosažení cílových parametrů sanace PCB v podzemní vodě. V období říjen 2006 –

červen 2007 byla v laboratoři ARTEC¹² provedena série laboratorních testů pro ověření účinnosti nanoželeza na odstranění kontaminace PCB z vody a nalezení optimálních podmínek pro průběh reakce (Lacinová, Šuráňová et al., 2007). První laboratorní experimenty potvrdily použitelnost této metody. Potvrzen byl relativně rychlý průběh reakce (v řádech prvních dnů) a pokles koncentrací sledovaných kongenerů až o jeden řád (Lacinová, Šuráňová et al., 2007). Vzhledem k tomu, že se jednalo pouze o laboratorní výsledky testů, bylo třeba prokázat účinnost metody v přírodním prostředí, a proto bylo zapotřebí provést terénní pilotní zkoušky na zájmové lokalitě (viz tab. 4). Cílem těchto prací bylo zefektivnění a urychlení sanace v areálu bývalé obalovny.

První pilotní zkouška byla provedena v roce 2007. Byla provedena terénní pilotní zkouška v uspořádání jednoho čerpaného objektu (Jímka) ve středu mezi čtyřmi infiltračními objekty (J1, J2, J3 a J4) (viz obr. 4 – zájmová oblast I). Na vrtech bylo provedeno karotážní měření a stopovací zkouška pro určení rychlosti komunikace mezi vrty. Pilotní test byl zahájen dne 19.11.2007 na objektech J1, J2, J3 a J4 s monitorovacím objektem Jímka. Výsledky pilotního testu potvrdily účinnost nanočástic elementárního železa na dechloraci PCB. Bylo dosaženo snížení koncentrací PCB, avšak pouze v aplikačních objektech (Waska, 2008). Důvodem toho je to, že nebyla zachycena dostatečná komunikace aplikačních vrtů s monitorovacím objektem Jímka. Toto bylo prokázáno jak stopovací zkouškou tak i samotnou aplikací nanočástic Fe.

Na základě výsledků prací z roku 2007 bylo rozhodnuto v roce 2008 o doplnění systému o dva nové vrty (J5 a J6) (viz obr. 4 – zájmová oblast I), které by měly být zaměřeny na postihnutí kontaminované polohy, z níž vytéká podzemní voda do Jímky (Jelínek & Sekyrová, 2009). Pro zjištění puklinových a rozvolněných poruch horninového prostředí, do nichž by mohly být vybudovány doplňující vrty, bylo realizováno geofyzikální měření.

Tyto práce ukázaly, že podzemní voda vykazuje vyšší míru znečištění v prostoru od Jímky směrem ke skládce. Bylo provedeno vyhloubení 2 nových šikmých sanačně monitorovacích vrtů J5 a J6 okolo Jímky (cca 3 m od jímky) do prostoru mezi skládkou a Jímkou. Pro účely detailního poznání vzájemné komunikace nově vyvrtaných objektů a směru a rychlosti proudění podzemní vody na lokalitě byla v září a říjnu 2008 provedena stopovací zkouška, pro niž byly použity sanační monitorovací objekty J6 a Jímka (Jelínek & Sekyrová, 2009). Ve dnech 2.12.2008 a 3.12.2008 na lokalitě byla provedena *druhá pilotní zkouška* aplikace nanočástic. Aplikačním objektem byl vybrán vrt J6 a monitorovacím Jímka. Pilotní zkouška prokázala výrazně vyšší komunikaci aplikačního objektu J6 s čerpaným objektem Jímka. Tento jev vysvětlován výraznějším poklesem koncentrací PCB v porovnání s předchozí zkouškou v roce 2007, ale stále nebylo dosaženo požadované úrovně snížení koncentrací PCB.

Z tohoto důvodu v roce 2009 byl sanační objekt Jímka perforován pod hladinou podzemní vody (do této doby natékala voda do Jímky pouze spoji ocelových skruží). Po perforaci bylo provedeno vyčištění Jímky. Při čištění byl nade dnem jímky zjištěn přívod otevřeného potrubí zřejmě bývalé staré drenáže ze směru od skládky (Jelínek & Sekyrová, 2010). Tímto bylo vysvětleno odlišnost vod čerpaných a vod zachycených vrty v okolí při analýze předchozích pilotních zkoušek. A proto ve dnech 23.9.2009 a 24.9.2009 byla v lokalitě provedena *třetí pilotní zkouška* aplikace nanočástic a bylo rozhodnuto použít objekt Jímka jako aplikačně monitorovací, tj. byl proveden zásak reaktivní látky přímo do Jímky. Tato zkouška prokázala výrazný pokles koncentrací PCB po zásaku nanočástic na cca 20 % počátečních hodnot, což odpovídá očekávaným, laboratorně zjištěným poklesům koncentrací. Vzhledem ke skutečnosti, že zdroj znečištění je situován mimo oblast Jímky a jeho vztah

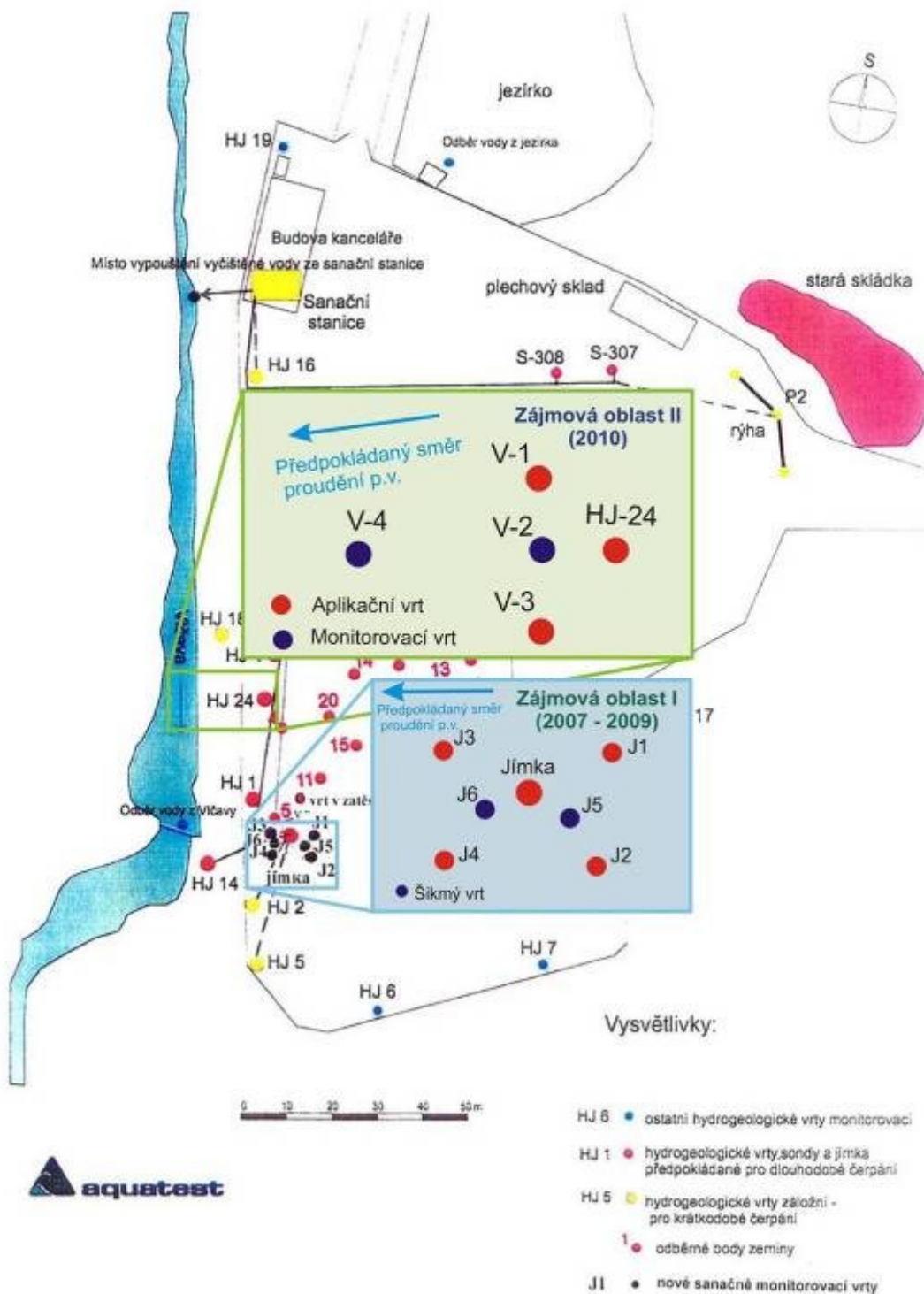
¹² Výzkumné centrum „Pokročilé sanační technologie a procesy“ (Advanced Remediation Technologies and Processes Center).

s Jímkou je spíše technického nežli geologického charakteru lze jen obtížně odhadnout jeho rozsah.

Tabulka 4: Shrnutí výsledků provedených prací.

ROK	PROVEDENÉ PRACÍ	DODATEČNÍ INFORMACE	POUŽITÉ OBJEKTY	ZÁVĚRY	SCHÉMA
2006 - 2007	Laboratorní testy (Lacinová, Šuráňová et al., 2007)	Ověření účinnosti nanoželeza na odstranění kontaminace PCB z vody.	Pro provedení testu byla vybrána voda odebraná z Jímky.	Potvrzen byl relativně rychlý průběh reakce (v řádech prvních dnů) a pokles koncentrací sledovaných kongenerů až o jeden řád.	
2007	Pilotní zkouška (Waska, 2008)	Na vrtech bylo provedeno karotážní měření a stopovací zkouška pro určení rychlosti komunikace mezi vrtů. Aplikace nanoželeza.	Čerpací objekt Jímka, nové vyhloubené infiltrační objekty J1, J2, J3, J4.	Bylo dosaženo snížení koncentrací PCB, avšak pouze v aplikačních vrtech. Nebyla zachycena dostatečná komunikace aplikačních vrtů s monitorovacím objektem Jímka.	<p>Zájmová oblast I</p> <p>● Aplikační vrt ● Monitorovací vrt</p>
2008	Pilotní zkouška (Jelínek & Sekyrová, 2009)	Byly vyhloubeny nové vrty J5 a J6 aby postihly kontaminovanou polohu. Byla provedena stopovací zkouška. V průběhu stopovací zkoušky na lokalitě byla provedena pilotní zkouška aplikace nanoželeza.	Čerpací objekt Jímka, nové vyhloubené infiltrační objekt J6.	Koncentrační pokles PCB po zásaku nanoželeza byl výraznější v porovnání s rokem 2007, nicméně stále nebylo dosaženo požadované úrovně snížení koncentrací PCB.	<p>Zájmová oblast I</p> <p>● Šikmý vrt ● Monitorovací vrt</p>
2009	Pilotní zkouška (Jelínek & Sekyrová, 2010)	Sanační objekt Jímka byl perforován pod hladinou podzemní vody (do této doby natékala voda do Jímky pouze spoji ocelových skruží). Bylo taky provedeno vyčištění Jímky. V průběhu těchto prací bylo zjištěno, že v objektu je přívod otevřeného potrubí zřejmě bývalé staré drenáže z širšího okolí skládky.	Byl využit sanační objekt Jímka.	Tato zkouška prokázala výrazný pokles koncentrací PCB po zásaku nanočástic na cca 20 % počátečních hodnot. Vzhledem ke skutečnosti, že zdroj znečištění je situován mimo oblast Jímky a jeho vztah s Jímkou je spíše technického nežli geologického charakteru lze jen obtížně odhadnout jeho rozsah.	<p>Zájmová oblast I</p> <p>● Aplikační vrt ● Monitorovací vrt</p>

Obrázek 4: Rožmitál pod Třemšínem – zájmové oblasti.



4.1 Syntéza výsledků aplikačních zkoušek v roce 2007-2009

4.1.1 Fyzikálně-chemické parametry

pH

Stanovení pH je nezbytnou součástí každého chemického rozboru vody. Umožňuje rozlišit jednotlivé formy výskytu některých prvků ve vodách, je jedním z hledisek pro posuzování agresivity vody a ovlivňuje účinnost většiny chemických, fyz.-chem. a biologických procesů (koagulaci, sorpci, srážení, oxidaci, redukci, hydrolyzu, nitrifikaci, denitrifikaci, aerobní a anaerobní biologický rozklad aj.).

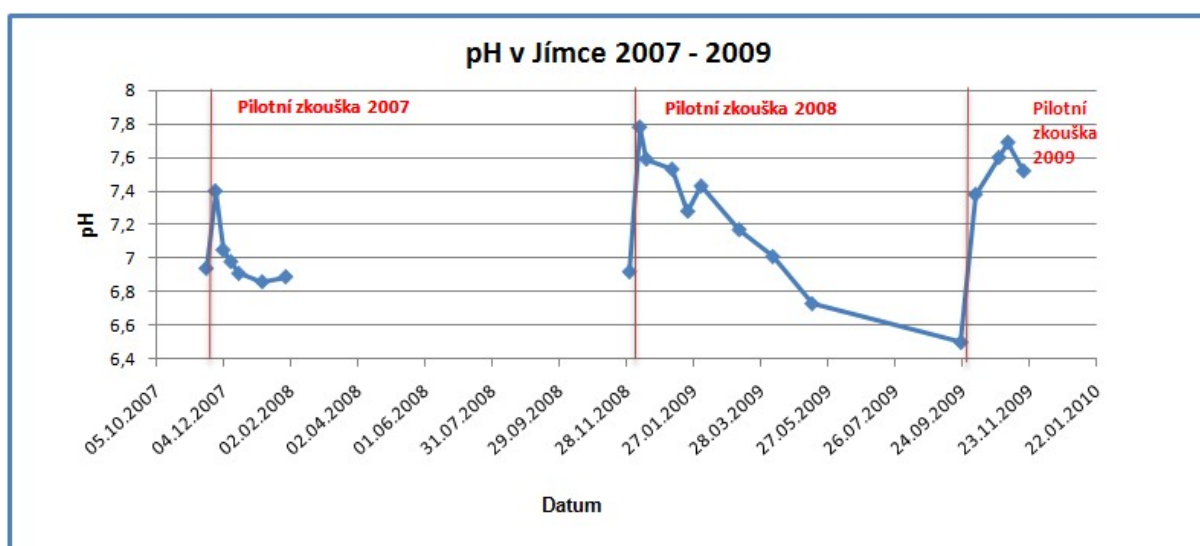
Hodnota pH závisí na míře oxidace nanoželeza, na spotřebě kyslíku a vzniku vodíku. Při oxidaci nanočástic Fe (koroze) v horninovém prostředí bude vznikat plynný vodík (uvolňuje se OH⁻), který působí jako redukční činidlo na kontaminant. Železnaté ionty a pH podzemní vody proto může stoupat.

Vývoj pH, pro tři aplikační zkoušky v roce 2007-2009, od doby aplikace nanoželeza po celou dobu monitoringu je znázorněn na obrázku 5. Ve třech pilotních zkouškách pozorujeme docela strmý nárůst pH hned po aplikaci nanoželeza, toto je projev oxidace nanoželeza.

V průběhu *první pilotní zkoušky* komunikace aplikačních vrtů a Jímky byla špatná, nicméně v monitorovacím objektu Jímka byl zaznamenán nárůst pH o 0,46, tj. vlivem přítomnosti nanoželeza hodnoty pH narostly. Z důvodů toho, že do Jímky dostaly částice, již s menší reaktivitou a ještě i jejich malé množství (špatná komunikace vrtů), hodnoty pH po odeznění vlivu železa rychle se vrátily na původní úroveň.

K většímu nárůstu pH došlo v průběhu *druhé pilotní zkoušky* v monitorovacím objektu Jímka (nárůst pH o 0,86). Protože komunikace sanačního a monitorovacího objektu byla lepší než v první pilotní zkoušce, hodnoty pH byly zvýšené oproti původnímu stavu po delší dobu monitoringu. Toto nepřímo dokazuje funkčnost metody s využitím nanoželeza.

Obrázek 5: Vývoj pH po aplikaci nanoželeza v Jímce 2007 – 2009.



K většímu nárůstu pH došlo v průběhu *třetí aplikace* nanoželeza, a to z hodnoty 6,5 na 7,38. Po odeznění vlivu železa, hodnoty pH nezačaly klesat, jak to bylo v předchozích zkouškách, ale naopak narůstat, toto svědčí o tom, že v aplikačně monitorovacím objektu Jímka došlo k přímému kontaktu podzemní vody s nanočásticemi, částice byly čerstvé a

nebyly ovlivněny transportem přes horninové prostředí, tj. neztratily svoji mobilitu. Podstatné je to, že pH v aplikačním objektu Jímka po aplikaci nekleslo zpět, ale že se držely vysoké hodnoty oproti původnímu stavu a to po celou dobu monitoringu. Vysoké pH pochopitelně za nějakou dobu začíná klesat a vracet na původní úroveň, protože s časem se snižuje i účinnost nanoželeza. I když je nanoželezo ve vodě ještě přítomno, jeho reaktivita (tj. reaktivní povrch) s časem klesá. O tom svědčí pokles hodnot v poslední části monitoringu.

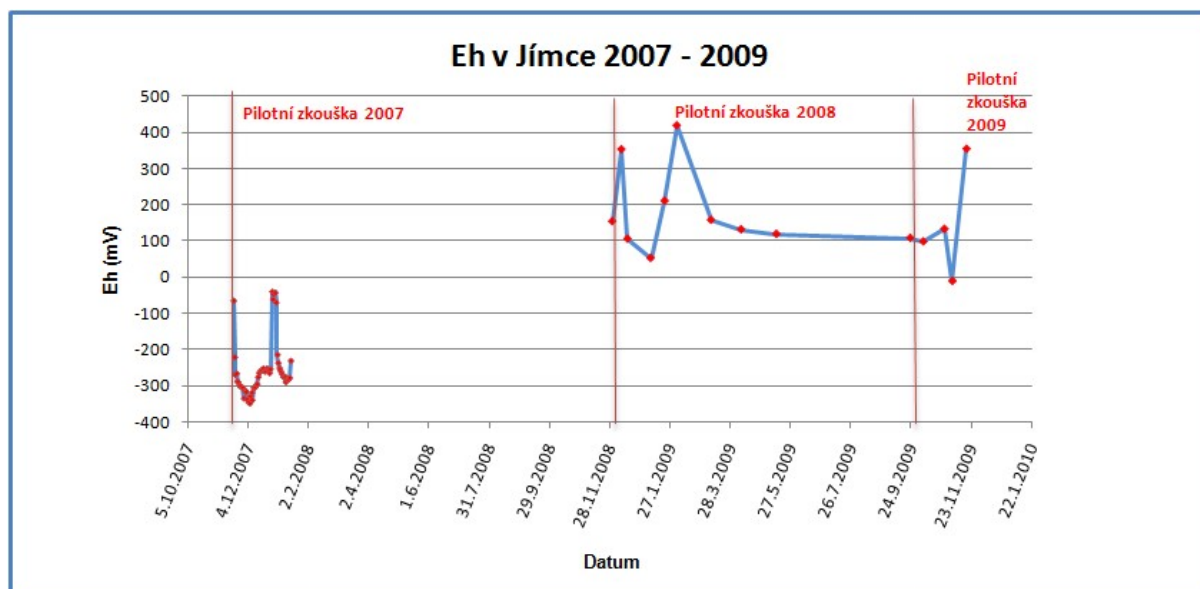
Vývoj pH jednoznačně prokazuje efektivnost působení reakční suspenze nanočástic, je zřejmé, že v aplikačním objektu Jímka v průběhu třetí pilotní zkoušky nanoželezo působilo po celou dobu monitoringu a při druhé pilotní zkoušce v monitorovacím objektu Jímka až do 8.04.2009, tj. po větší část monitoringu.

Eh

Eh stejně jako pH je parametr, který ukazuje, jak funguje nanoželezo, a co se s ním děje v podzemní vodě. Oxidačně-redukční potenciál významně ovlivňují chemické a biochemické procesy ve vodách a z tohoto hlediska mají mimořádnou důležitost.

Při oxidaci železných nanočástic dochází k spotřebě kyslíku a dalších potenciálních oxidantů v důsledku čeho vzniká vodík. Po injektáži nZVI, má ORP tendenci klesat prudce předtím, než se ustálí. Na záznamu Eh v *první pilotní zkoušce* (viz obr. 6) je patrný výrazný pokles po injektáži redukční suspenze horninového prostředí (19.11.2007). V průběhu zkoušky byl zaznamenán pokles hodnot oxidačně redukčního potenciálu na -350 mV, což dokazuje silný redukční efekt aplikovaného nanoželeza.

Obrázek 6: Vývoj Eh po aplikace nanoželeza v Jímce 2007 – 2009.



Poznámka: V období *první pilotní zkoušky* Eh bylo měřeno datalogerem, hodnoty byly upraveny z důvodu výskytu šumu v získaných datech, způsobeného pravidelným spínáním čerpadla Jímky. Proto záznam Eh byl upraven tak, že z každého dne měření byla vybrána pouze nejnížší hodnota.

V průběhu *druhé pilotní zkoušky* je patrný výrazný nárůst Eh. Po nějakou dobu byl zaznamenán pokles Eh, což nám naznačuje funkčnost metody s využitím nanoželeza. Na grafu taky vidíme nárůst Eh v období 08.01.2009 – 03.02.2009, toto může souviset s dotací čerstvé vody s množstvím rozpuštěného kyslíku během jarního tání.

Při pozorování *třetí pilotní aplikace* vidíme malý a krátkodobý nárůst Eh těsně po zásaku reakčního činidla. Dále pozorujeme pokles hodnoty Eh, což nám prokazuje účinnost

metody s využitím nanoželeza. Po krátké době hodnoty Eh zase narostly, pravděpodobně je to chyba měření v jednom bodě.

Vodivost

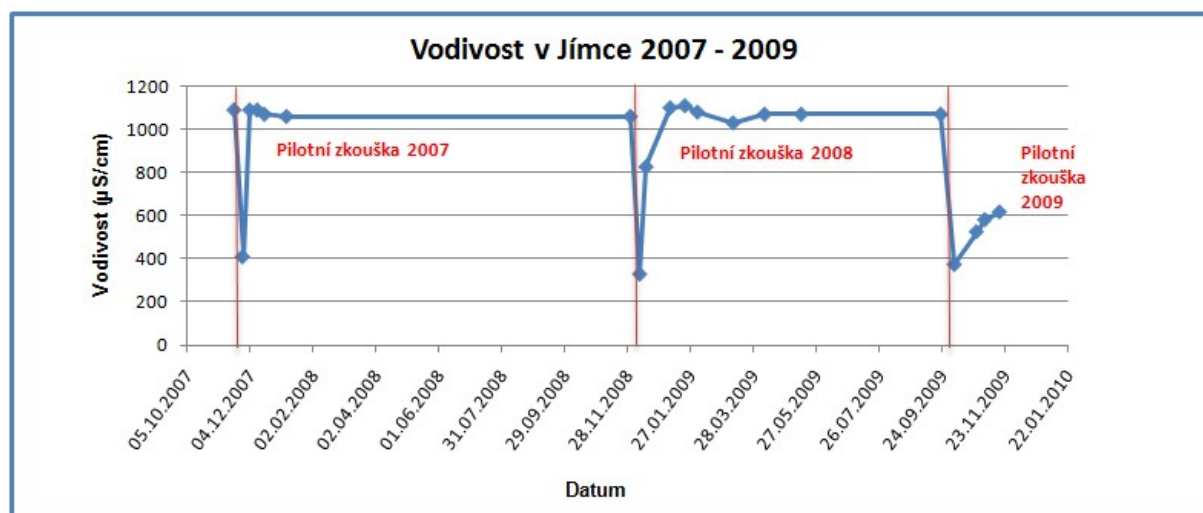
Vývoj vodivosti podzemní vody v průběhu pilotních testů ukazuje na míru působení zasáknuté redukční suspenze nanočástic na podzemní vodu. Změny vodivosti v průběhu třech pilotních zkoušek jsou znázorněny na obrázku 7.

Hned po zasáknutí suspenze nanočástic v *první pilotní zkoušce* pozorujeme patrný významný pokles vodivosti v monitorovacím objektu Jímka. Tento pokles vysvětlen ředěním podzemní vody při aplikaci nanoželeza, tj. ředěním infiltrovanou vodou. Za krátkou dobu hodnoty vodivosti se vrátily na původní úroveň. Po odeznění vlivu ředění hodnoty vodivosti více méně byly konstantní po celou dobu monitoringu.

Při pozorování *druhé pilotní zkoušky* vidíme podobný průběh křivky jako u první pilotní zkoušky. Hned po aplikaci nanoželeza vodivost poklesla, a to lze vysvětlit stejně jako při první pilotní zkoušce, tj. ředěním infiltrovanou vodou. Důvodem toho, že po odeznění vlivu ředění hodnoty vodivosti se nevracely hned na původní úroveň, ale po nějakou dobu, je interakce podzemní vody s reakční směsí. Dodání nanoželeza způsobí zvýšení pH (viz obr. 5) a proto dochází ke srážení hydroxidů z iontů rozpuštěných ve vodě.

Vodivost v *třetí pilotní zkoušce* měla podobný průběh jako druhá zkouška. Po zasáknutí suspenze nanoželeza do Jímky hodnoty vodivosti prudce poklesly. Je to podobné druhé pilotní zkoušce, důvodem toho, že po odeznění vlivu ředění hodnoty vodivosti se nevracely na původní úroveň, je interakce podzemní vody s reakční směsí. A interakce v tomto případě je větší z toho důvodu, že v aplikačně monitorovacím objektu Jímka došlo k přímému kontaktu podzemní vody s nanočásticemi, tj. došlo ke zvýšení pH (viz obr. 5) a ke srážení hydroxidů z iontů rozpuštěných ve vodě. A tím došlo k poklesu koncentrací rozpuštěných látek.

Obrázek 7: Vývoj vodivosti po aplikaci nanoželeza v Jímce 2007 – 2009.



4.1.2 Vybrané anorganické parametry

V průběhu monitoringu byly měřeny koncentrace těchto iontů podléhajících oxidačně – redukčním reakcím: NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^- , Fe^{2+} , také byly sledovány ionty: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} ,

Mg^{2+} , $(SO_4)^{2-}$ a Cl^- . V této kapitole budou popsány: NH_4^+ , NO_3^- , Fe^{2+} , Fe^{3+} , $(SO_4)^{2-}$ a Cl^- , který byly nejméně ovlivněny aplikací nanoželeza.

Koncentrace NO_3^- , NH_4^+

Koncentrace NH_4^+ a NO_3^- byly sledovány za účelem ověření účinnosti a funkčnosti nanočástic elementárního železa.

Jako minerály se jednoduché soli v přírodě nevyskytují a nejsou proto ve vodách přírodního původu. Amoniakální dusík je primárním produktem rozkladu organických dusíkatých látek živočišného a rostlinného původu. Proto antropogenním zdrojem amoniakálního dusíku organického původu jsou především splaškové odpadní vody a odpady ze zemědělských výroby.

Sloučeniny dusíku jsou ve vodách málo stabilní a podléhají zejména biochemickým přeměnám v závislosti na ox.-red. potenciálu a hodnotě pH.

Při rozpouštění amoniaku ve vodě vzniká hydrát $NH_3 \cdot H_2O$, který přímo disociuje na ionty NH_4^+ a OH^- (nedisociovaná molekula $NH_3 \cdot H_2O$ neexistuje).

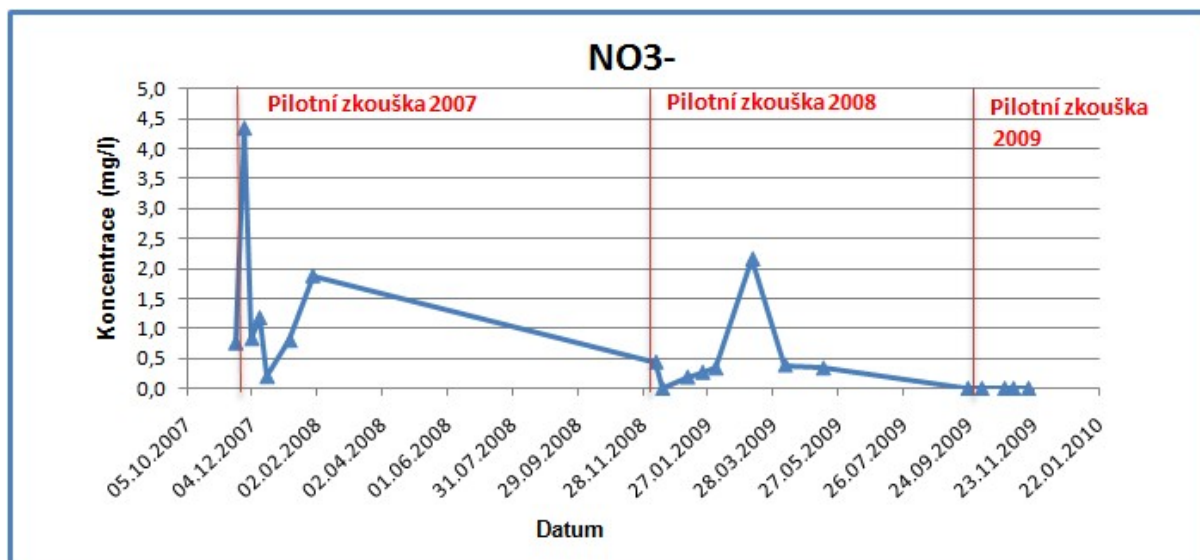
Formy výskytu amoniakálního dusíku:



Amoniakální dusík se vyskytuje ve vodách jako kation NH_4^+ (amonium) a v neiontové formě jako NH_3 .

Z obrázku 8 je vidět, že před první aplikací nanočástic železa koncentrace NO_3^- byly nízké. Po aplikaci pozorujeme výrazný nárůst koncentrací dusičnanových iontů. Tento jev se dá vysvětlit tím, že při injektáži velkého množství vody došlo k dotaci horninového prostředí dusičnany, což ovlivnilo koncentraci dusičnanových iontů. Po odtoku injektované vody a zároveň vlivem přítomnosti nanoželeza koncentrace dusičnanů klesaly. Tento pokles pravděpodobně odpovídá redukci iontů NO_3^- , čímž konkurují PCB. Od 08.01.2008 obsah dusičnanů překročil původní hodnoty před pilotní zkouškou. Tak vysoký nárůst koncentrace NO_3^- nesouvisí s aplikací nanoželeza, protože podstatou je zredukování dusíku v dusičnanových iontech na nižší valenční stavy, tj. snížení množství dusičnanů. V tomto roce však byla jímka ovlivněna nanoželezem jen velmi málo.

Obrázek 8: Vývoj koncentrace dusičnanových iontů (NO_3^-) v Jímce 2007 – 2009.



V průběhu *druhé pilotní zkoušky* křivka měla jiný průběh než při první aplikaci. Po injektáži nanoželeza hodnoty obsahu dusičnanů poklesly prakticky až na nulu. Tento jev je zapříčiněn redukcí přítomných iontů NO_3^- , čím dusičnany konkurují kontaminantu PCB.

Reakce s nanoželezem:



Tento vliv se projevuje skoro po celou dobu monitoringu a hodnoty dusičnanů se drží pod původními hodnotami. Jediný výrazný nárůst se objevil v Jímce dne 09.03.2009, což by mohlo souviset se sezonní zvýšenou infiltrací srážkových vod do Jímky, ale také je to jen jeden údaj a to by mohla být i chyba měření.

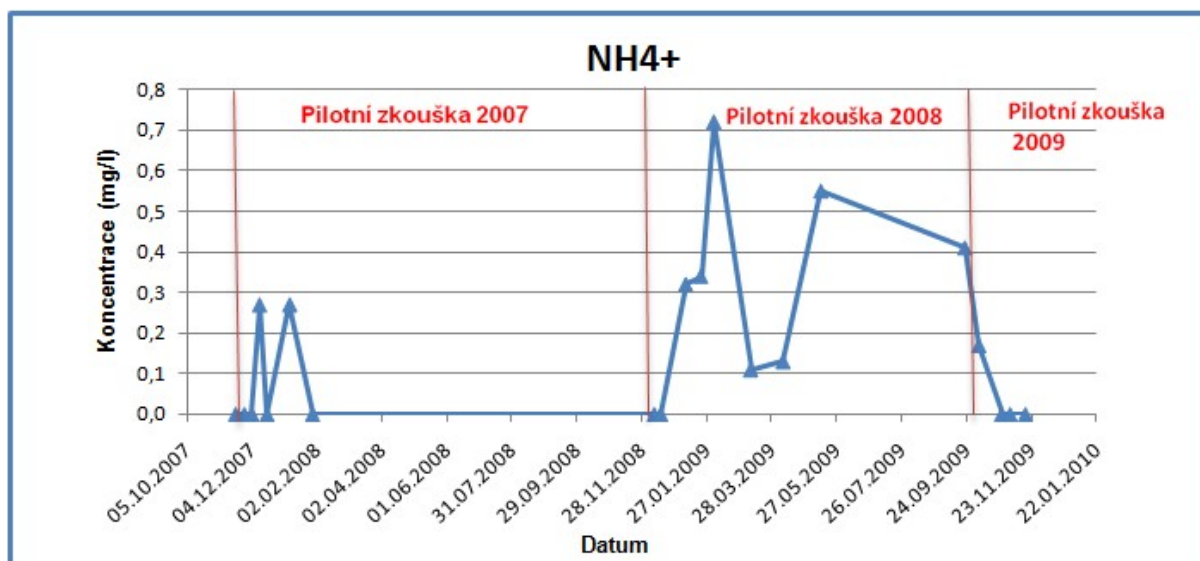
Před *třetí aplikaci* nanoželeza koncentrace dusičnanových iontů byly <0.15 mg/l, po provedení zásaku koncentraci zůstaly stejné, tj. žádné změny nebyly zaznamenány po celou dobu monitoringu.

Z důvodu redukcí dusičnanů je nutné sledovat vývoj koncentrací amonných iontu (NH_4^+), které jsou redukčním produktem dusičnanů:



Na obrázku 9 je vidět, že před *první aplikaci* redukční suspenze amonných iontů v Jímce nebyly přítomny. V Jímce se projevila závislost koncentrace dusičnanů s koncentracemi amonných iontů max. hodnota koncentrace NH_4^+ odpovídají nízkým hodnotám koncentrace NO_3^- , a naopak nízké hodnoty NH_4^+ odpovídají max. hodnotám NO_3^- . Tento jev odpovídá předpokladům, že s poklesem koncentrací dusičnanů se objeví nárůst koncentrace NH_4^+ a tento vliv se projevuje v monitorovacím objektu Jímka po celou dobu monitoringu.

Obrázek 9: Vývoj koncentrace amonných iontů (NH_4^+) v Jímce 2007 – 2009.



Průběh křivky *druhé pilotní zkoušky* má stejné vysvětlení jako v první zkoušce, tj. při redukcí dusičnanů pomocí nanoželeza vznikají amonné ionty.

Při pozorování *třetí pilotní zkoušky* vidíme pokles koncentrací amonných iontů v objektu Jímka <0.05 . Tento jev se dá vysvětlit tím, že koncentrace mateřského reakčního reaktantu (NO_3^-) jsou velmi nízké (<0.15 mg/l) – viz obr. 8.

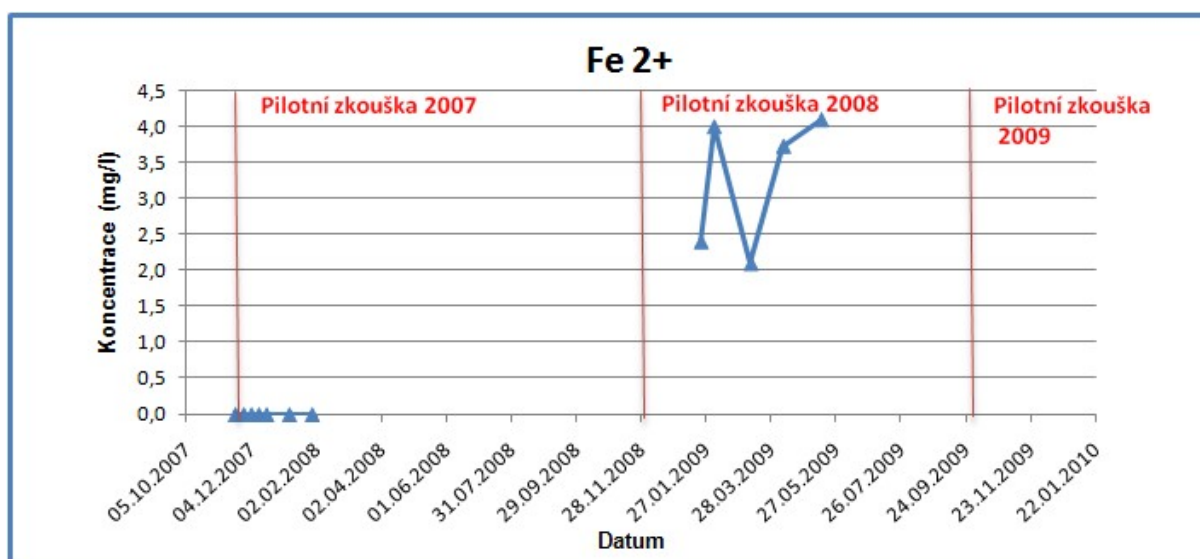
Koncentrace Fe^{2+} a Fe^{3+}

Pro potřebu analýzy průběhu reakce PCB s nanoželezem, bylo zapotřebí sledovat koncentrace železnatých iontů (Fe^{2+}) a železitých iontů (Fe^{3+}) z toho důvodu, že železnaté

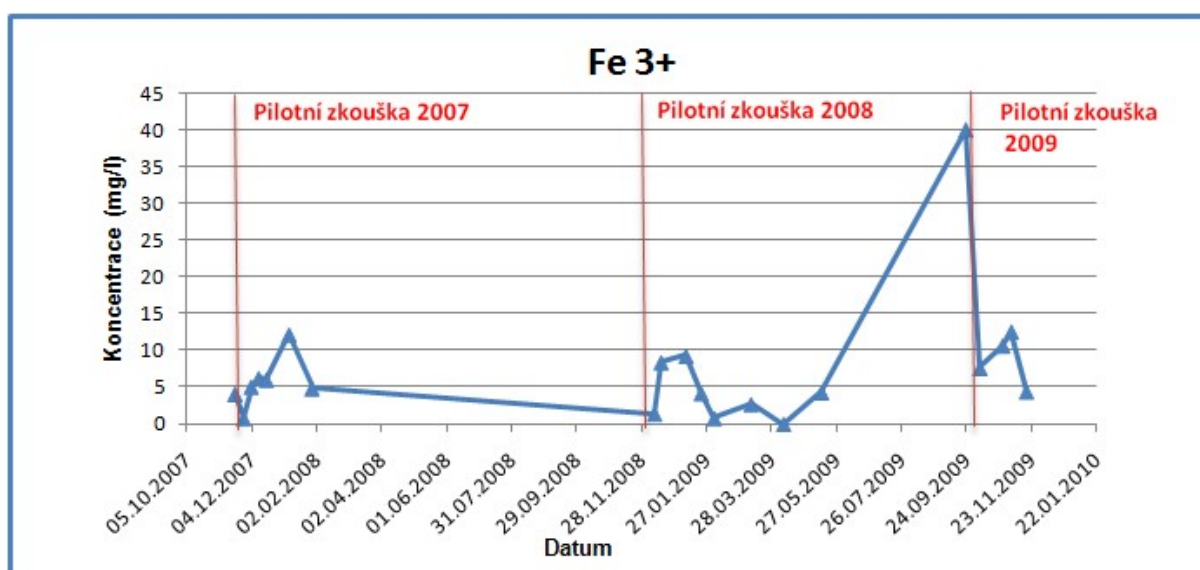
ionty jsou produktem oxidace použitého elementárního železa. Z podstaty nanoželeza vyplývá, že při redukčních procesech bude oxidovat na kladné ionty Fe^{2+} a Fe^{3+} .

Z obrázku 10 je dobře vidět, že při *první aplikaci* v Jímce nebyly dvojmocné ionty železa vůbec zaznamenány, což potvrzuje výsledky stopovací zkoušky – omezena komunikace aplikačních vrtů s Jímkou. Pravděpodobně v důsledku pomalého proudění podzemní vody veškeré ionty Fe^{2+} oxidují na Fe^{3+} dříve, než doputují do Jímky. V objektu Jímka se projevila přítomnost železitých iontů ještě před aplikací (okolo 4 mg/l) – viz obr. 11. Hned po injektáži nanoželeza koncentrací železitých iontů v Jímce klesly na hodnotu okolo 0,8 mg/l, v důsledku ředění podzemní vody. Po odeznění tohoto efektu koncentrace Fe^{3+} narostly až nad původní hodnoty, toto zřejmě souvisí s oxidačně redukčními procesy v prostředí. Dále za konci monitorovacího období hodnoty koncentrace Fe^{3+} začaly klesat, což svědčí o slábnoucím účinku redukce.

Obrázek 10: Vývoj koncentrace železnatých iontů (Fe^{2+}) v Jímce 2007 – 2009.



Obrázek 11: Vývoj koncentrace železitých iontů (Fe^{3+}) v Jímce 2007 – 2009.



V průběhu *druhé zkoušky*, za krátkou dobu po aplikaci nanoželeza, došlo k nárůstu koncentrací iontů Fe^{2+} a Fe^{3+} , toto svědčí o probíhajících oxidačně redukčních procesech v podzemní vodě. Dále pozorujeme pokles hodnot koncentrací Fe^{2+} a Fe^{3+} , toto pravděpodobně souvisí s jarním táním, tj. s ředěním podzemní vody. Po odeznění ředění hodnoty koncentrací železnatých iontů (Fe^{2+}) a železnatých iontů (Fe^{3+}) postupně začaly narůstat.

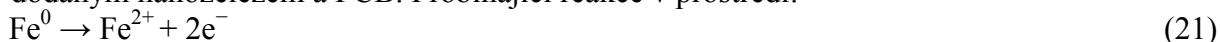
V *třetí pilotní zkoušce* hned po aplikaci nanoželeza došlo k poklesu koncentrací železnatých iontů (Fe^{3+}), což svědčí o ředění podzemní vody. Pak křivka roste po dobu měsíce (v prostředí probíhají oxidačně redukční procesy) a zase začíná klesat, co nám ukazuje na slábnoucí redukční efekt nanoželeza.

Koncentrace Cl^- a $(\text{SO}_4)^{2-}$

Dalšími sledovanými ionty, které byly ovlivněny pilotní zkouškou, jsou chloridové a síranové ionty.

Nejrozšířenější formou výskytu sloučenin chloru ve vodách jsou chloridy. Jsou přítomné převážně jako jednoduchý ion Cl^- , protože mají jen slabé komplexační schopnosti.

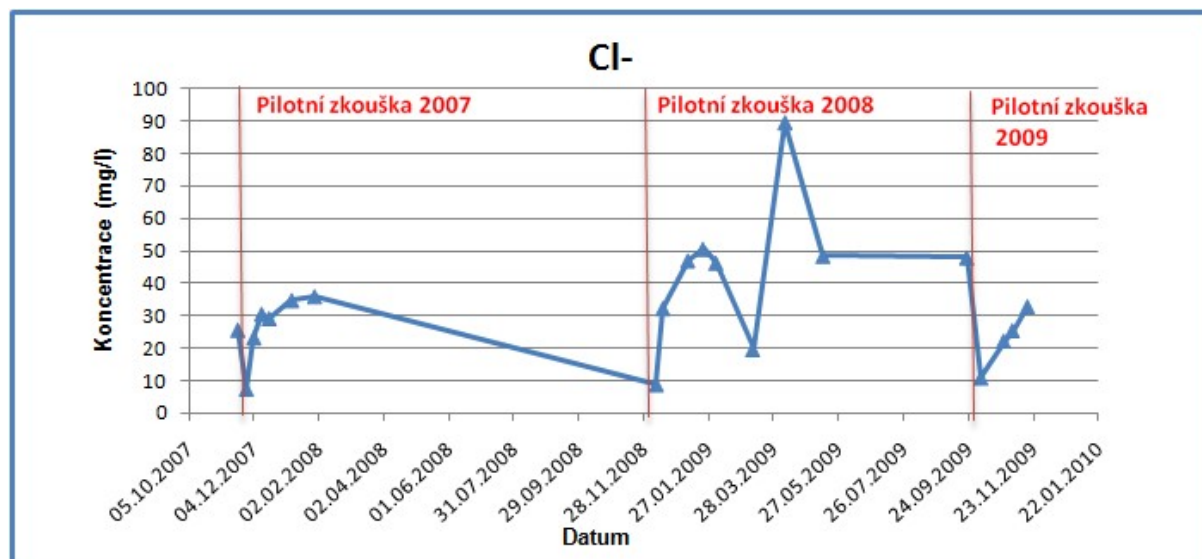
V našem případě, koncentrace Cl^- iontů zejména závisí na probíhající reakci mezi dodaným nanoželezem a PCB. Probíhající reakce v prostředí:



Při této reakci probíhá odštěpení Cl^- iontu od PCB, čímž se postupně odbourává kontaminační látka. Z tohoto důvodu bylo důležité sledovat koncentrace iontu Cl^- v průběhu pilotní zkoušky.

Z grafu (viz obr. 12) dobře vidět účinnost pilotních zkoušek. Při *první aplikační zkoušce* pozorujeme, že v Jímce se nejprve projevila efekt ředění injektovanou vodou, a proto pozorujeme rychlý pokles koncentrace chloridových iontů. Pak můžeme pozorovat opět nárůst koncentrace Cl^- , což znamená odeznění vlivu ředění. Jak už bylo řečeno, při degradaci PCB se do prostředí uvolňují chloridové ionty, a proto dochází k nárůstu jejich koncentrace v podzemní vodě. Z tohoto důvodu v Jímce pozorujeme nárůst koncentrace Cl^- po větší část monitoringu.

Obrázek 12: Vývoj koncentrace chloridových iontů (Cl^-) v Jímce 2007 – 2009.



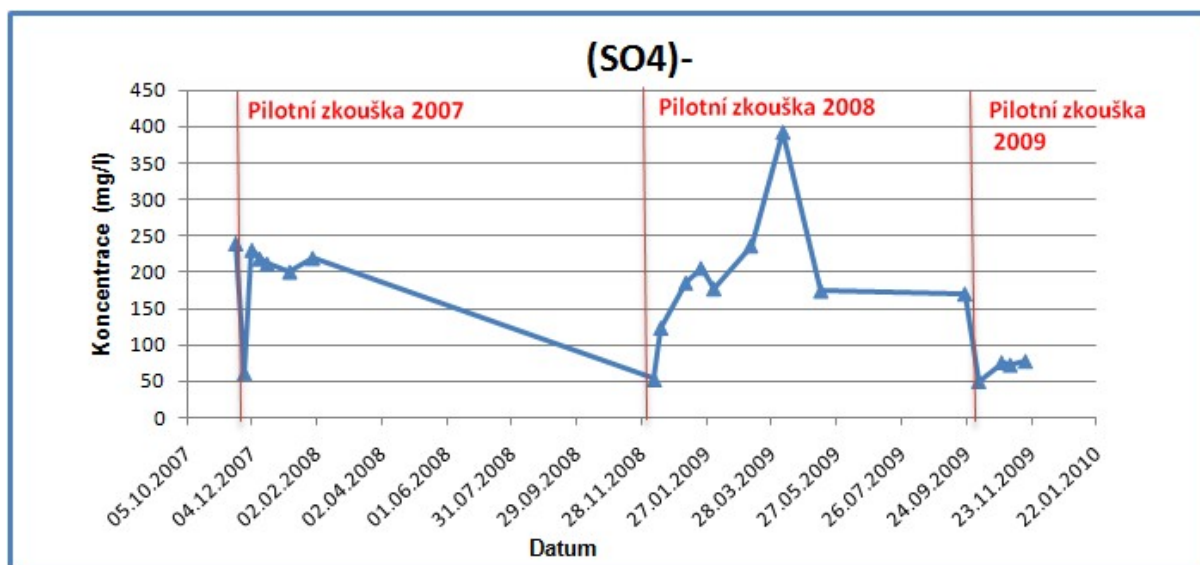
Při *druhé aplikaci*, také jako v předchozí zkoušce, byl hned po injektáži nanoželeza zaznamenán pokles chloridových iontů, což lze vysvětlit efektem ředění podzemní vody vodou injektovanou. Po odeznění efektu následoval nárůst hodnot. V posledním měsíci monitoringu byl zaznamenaný pokles koncentrace chloridových iontů, a to pravděpodobně z důvodu poklesu účinností nanočástic železa (zeslabení redukčních procesů). Na grafu vidět, že v Jímce dne 09.03.2009 se projevil pokles hodnot koncentrace Cl^- . Toto může souviset s jarním táním, tj. s efektem ředění podzemní vody.

Podobně jako v první a druhé aplikační zkoušce se ve *třetím pilotním testu* v Jímce projevil efekt ředění původní podzemní vody, a proto pozorujeme prudký pokles koncentrace chloridových iontů. Pak koncentrace Cl^- postupně stoupají. Tento jev, jak bylo už řečeno, je vysvětlen tím, že při degradaci PCB se do prostředí uvolňují chloridové ionty, a proto dochází k nárůstu jejich koncentrace v podzemní vodě.

Velký vliv ředění vodou injektovanou na počátku všech třech pilotních zkoušek se projevil na vývoji síranových iontů (SO_4^{2-}) (viz obr. 13)

Klesající trend až do předposlední hodnoty v *první pilotní zkoušce* hned po odeznění ředění pravděpodobně souvisí s vlivem redukčních procesů. Tento pokles by mohl souviset s injektáží nanoželeza, protože síranové ionty mohou podléhat redukci stejně jako dusičnanové ionty.

Obrázek 13: Vývoj koncentrace síranových iontů (SO_4^{2-}) v Jímce 2007 – 2009.



Při *druhé aplikaci* nanoželeza také se projevil efekt ředění injektovanou vodou. Pozorujeme nárůst síranových iontů téměř po celou dobu monitoringu. Výrazný nárůst hodnot se projevil dne 09.03.2009. Toto může souviset s jarním táním, tj. mohlo dojít k promývání horninového prostředí a následně k nárůstu hodnot koncentrace síranových iontů.

V *třetí pilotní zkoušce* také se projevil efekt ředění injektovanou vodou. Po celou dobu monitoringu hodnoty se nevrátily na původní úroveň, toto pravděpodobně souvisí s redukcí síranových iontů.

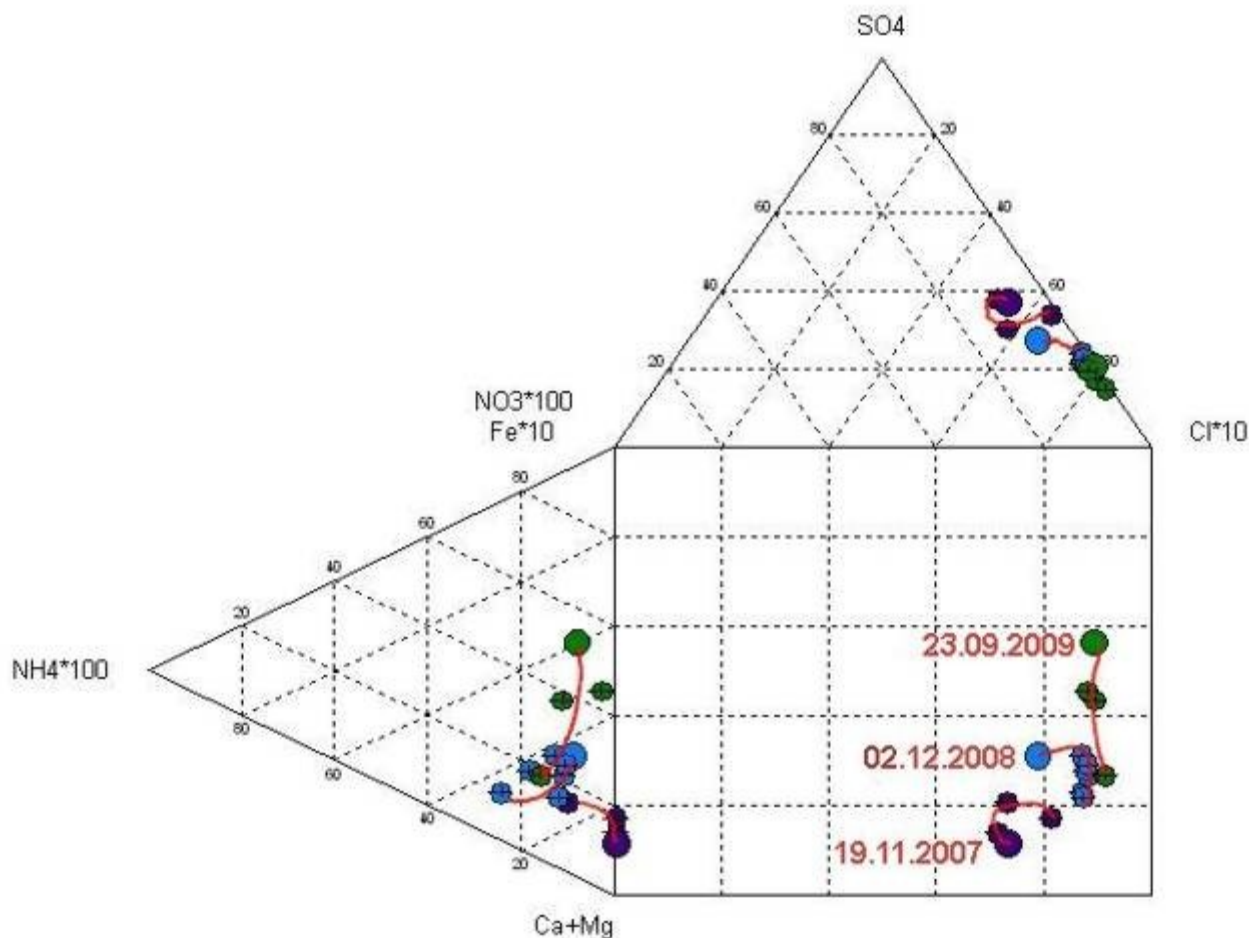
Durovův diagram

Pomocí programu AquaChem Version 3.6.2 byl zkonstruován Durovův diagram pro porovnání třech pilotních zkoušek, provedených za období 2007 – 2009, monitorovacím objektem těchto testů byl objekt Jímka.

Durovův diagram reprezentuje rozpuštěné složky přírodních vod a ukazuje pravděpodobné hydrochemické procesy probíhající v hydrologických systémech. Durovův diagram vykresluje hlavní ionty jako procentní podíly miliekvivalentů do dvou základních trojúhelníků. Celkové množství kationtů a celkové množství aniontů jsou rovná 100% a datové body v obou trojúhelnících jsou projektovány na mřížce čtverce, která leží kolmo na třetí osu v každém trojúhelníku. Hlavním účelem Durovova diagramu je ukázat seskupování datových bodů pro označení vzorku, které mají podobné složení.

Na diagram (viz obr. 14) byly vyneseny 3 pilotní zkoušky (19.11.2007, 02.12.2008, 23.09.2009), které jsou vyznačeny různou barvou. Hlavními ionty byly vybrány: Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , Fe celk.(= $\text{Fe}^{2+} + \text{Fe}^{3+}$), NO_3^- , $(\text{SO}_4)^{2-}$, Cl^- . Větší body označují koncentrace iontů před zkouškou. Z obrázku je vidět, že v trojúhelníku $\text{Ca}+\text{Mg} - \text{NH}_4 - \text{Fe}$ se skoro všechny body třech zkoušek seskupily ve stejné části grafu. Tyto vzorky mají zastoupení cca 60-80% $\text{Ca}+\text{Mg}$, cca 10-20% NH_4 a cca 10-30% Fe. V druhém trojúhelníku $\text{Cl} - \text{SO}_4 - \text{NO}_3$ jsou body také seskupené. Vzorky mají toto složení cca 60-80% Cl , cca 10-30% SO_4 , do 5% NO_3 . Zajímavé je to, že bez ohledu na to, kdy byl počáteční bod pilotních zkoušek, došlo ve výsledném čtverci k posunu chemizmu do téměř stejného místa grafu. To znamená, že nanoželezo vede pokaždé ke změnám stejného charakteru, bez ohledu na to, jaký je počáteční stav koncentrací jednotlivých iontů. Podle rozložení bodu se dá také sledovat proměna v složení jednotlivých vzorků v jedné pilotní zkoušce. Ve všech třech pilotních zkouškách se dají zkoumat změny zastoupení iontů v jednotlivých vzorcích v průběhu pilotní zkoušky.

Obrázek 14: Durovův diagram.



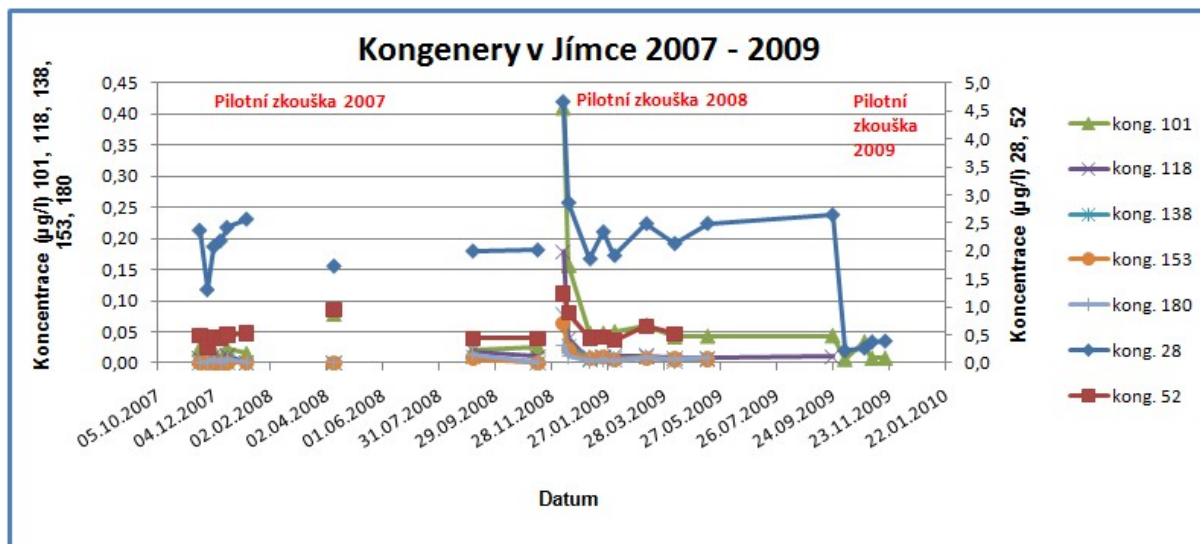
4.1.3 Koncentrace PCB

Úkolem všech třech pilotních zkoušek bylo prokázat účinnost metody nanoželeza k dechloraci PCB v přírodním prostředí. Cílem těchto prací bylo zefektivnění a urychlení sanace v areálu bývalé obalovny. V této kapitole budou tři pilotní zkoušky analyzovány dohromady. Všechny aplikační testy byly provedeny v okolí monitorovacího objektu Jímka a v různých zkouškách byly použity různě aplikační objekty. A proto pro syntézu třech pilotních zkoušek byl vybrán společný monitorovací objekt Jímka.

Z obrázků 15, 16 je hned zřejmé, že *třetí pilotní zkouška* v roce 2009 nejlépe prokazuje účinnost metody dechlorace PCB pomocí nanoželeza. Bezprostředně po injektáži koncentrace PCB prudce poklesly pod původní úroveň, a to svědčí o kombinaci ředění podzemní vody pitnou vodou a redukce PCB nanoželezem. Tento pokles se udržel po celou dobu monitoringu. Toto svědčí o silné dechloraci PCB nanoželezem. Ale také je to z toho důvodu, že nanoželezo bylo injektováno nejbližší zdroji kontaminace - do Jímky. Tím došlo k přímému kontaktu kontaminované podzemní vody s nanočásticemi. Jak je uvedeno v předchozích kapitolách ukázalo se, že voda přitéká do jímky potrubím nad dnem jímky. Voda v jímce tedy necharakterizuje podzemní vodu v jejím okolí. V předchozích zkouškách objekt Jímka byl vybrán jako monitorovací, a pomocí stopovacích zkoušek byla zjištěna špatná komunikace aplikačních objektů s Jímkou, nicméně byly provedeny pilotní testy, jejichž výsledky prokázaly účinnost nanoželeza k dechloraci PCB. Na konce monitorovacího období pozorujeme pomalý nárůst koncentrace kongenerů. Tento jev vysvětlován tím, že s časem účinnost nanočástic železa klesá.

Při interpretaci vývoje koncentrací PCB v průběhu *druhé pilotní zkoušky* je třeba brát v úvahu to, že zásakem velkého množství vody bylo uvolněno do podzemní vody původně imobilizované, případně adsorbované znečištění přítomné v okolí jímky. Tím je vysvětlován nárůst obsahu PCB v Jímce až nad hodnoty koncentrací měřených před zásakem nanoželeza.

Obrázek 15: Jednotlivé kongenery PCB v Jímce 2007 – 2009.

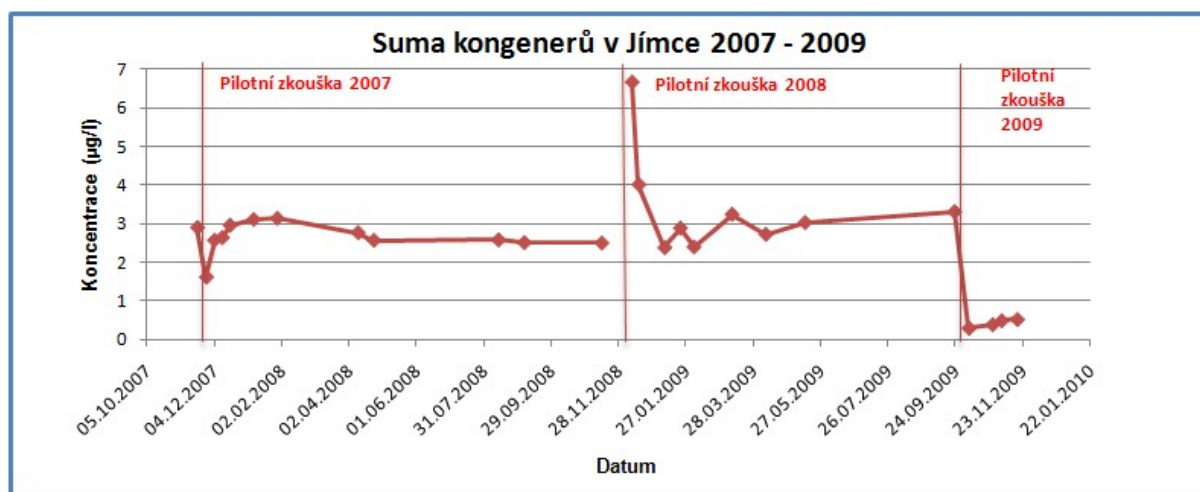


Z tohoto důvodu můžeme bezprostředně po injektáži pozorovat prudký nárůst koncentrací PCB v Jímce. Tento bod s maximální koncentrací lze považovat za počáteční stav pro pozorování redukce PCB. Další odběry vzorků ukazují, že koncentrace PCB následně začaly klesat vlivem redukčních procesů, což potvrzuje účinnost nanoželeza. Následně došlo k poklesu koncentrací PCB na cca 25 až 30 % v porovnání se zjištěným maximem po zásaku nanoželeza. Koncentrace PCB téměř neklesly pod úroveň před aplikací nanoželeza po celou

dobu monitoringu. Ale to nesvědčí o nefunkčnosti metody, ale jen potvrzuje, že promýváním horninového prostředí injektovanou pitnou vodou došlo k nárůstu koncentrací PCB v Jímce.

V první pilotní zkoušce v Jímce nedošlo k překročení původních koncentrací bezprostředně po injektáži redukční suspenze, ale došlo k ředění. Dále pozorujeme opětovný nárůst hodnot koncentrací PCB až nad původní úroveň. Důvodem je doznívání efektu ředění. Následně po odeznění ředění pozorujeme pozvolný pokles koncentrací PCB, což by mohlo svědčit o slabém redukčním efektu nanoželeza. Z důvodů, že objekt Jímka z větší části komunikuje s jinou oblastí zvodněného prostředí, skoro nebyla ovlivněna aplikačními vrty, a tím pádem efekt celé pilotní zkoušky v tomto objektu byl zeslaben.

Obrázek 16: Suma kongenerů PCB v Jímce 2007 – 2009.



4.2 Závěry

V současné době na lokalitě je několik objektů se zvýšenými hodnotami koncentrací indikátorových PCB. Na lokalitě byly provedeny pilotní zkoušky, jejichž cílem bylo prokázat účinnost nanoželeza a jeho vliv na přírodní prostředí. Výsledky testu by měly pomoci nalézt řešení, které by urychlilo pomalý pokles koncentrací PCB pozorovaný během provozování hydraulické clony. Všechny tři zkoušky ukázaly pozitivní vliv na dechloraci PCB. Injektáž nanoželeza neprokázala žádné negativní vliv na přírodní prostředí.

První dvě zkoušky byly provedeny na aplikačních a monitorovacích objektech, které špatně komunikovaly s centrálním monitorovacím objektem Jímka. Z tohoto důvodu byl pozorován minimální projev na výši koncentrací v objektu Jímka.

Poté následovala třetí pilotní zkouška, v průběhu které byly prokázány nejlepší výsledky ze třech pilotních zkoušek. Průběžné výsledky ukázaly výrazný pokles koncentrací PCB po zásaku nanoželeza do Jímky na cca 20% počátečních hodnot, což odpovídalo očekávaným, laboratorně zjištěným poklesům koncentrací. Tato zkouška dokázala, že zásakem nanoželeza lze postihnout kontaminovanou polohu, což dokazují poklesy koncentrací PCB v Jímce pozorované v pasivním režimu. Je jednoznačně prokázáno, že Jímka sbírá vody ze širšího okolí skládky pomocí bývalého drenážního systému. Zároveň je prokázáno, že Jímka nereprezentuje charakter podzemních vod v nejbližším okolí tohoto monitorovacího objektu.

Vzhledem k tomu, že zdroj znečištění je situován mimo oblast Jímky a jeho vztah s Jímkou je spíše technického charakteru než geologického, bylo proto doporučeno použít jeden z nadlimitních čerpaných vrtů, které jsou na lokalitě, pro provedení další pilotní zkoušky. U těchto vrtů lze předpokládat hydraulicky spojitě prostředí vázané na některý

z lokálních zdrojů zbytkového znečištění. K provedení pilotního testu byl vybrán málo vydatný vrt HJ-24, pro který bylo v tuto chvíli sanační čerpání omezeno množstvím natékající vody.

5 Vyhodnocení prací v 2010

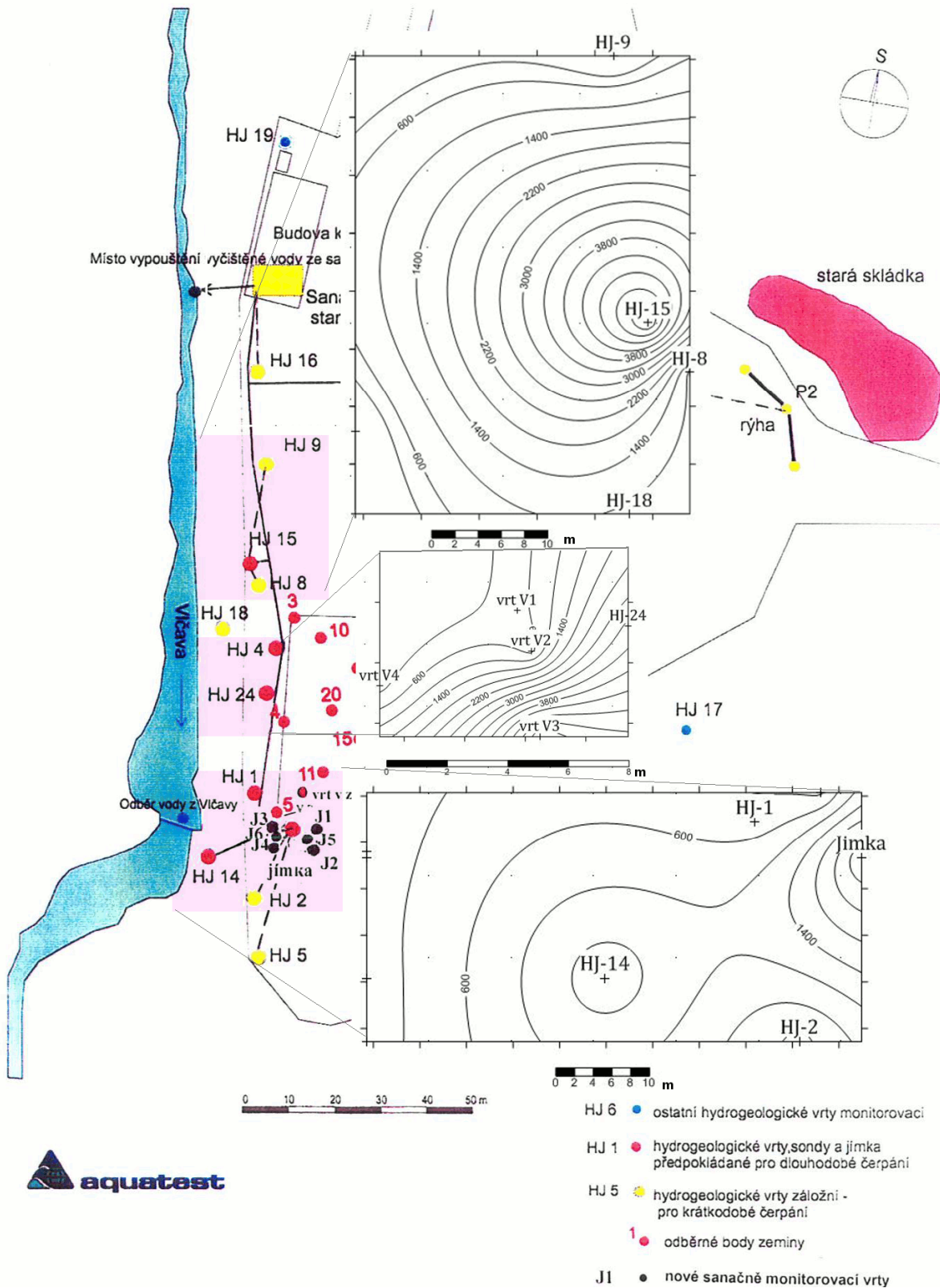
Pomocí programu *Surfer* bylo graficky znázorněno plošné rozšíření PCB na lokalitě (viz obr. 17 a tab. 5). Z obrázku jsou dobře vidět oblasti se zvýšenými koncentrací PCB, tj. vrty, které vykazují vysoké hodnoty koncentrací kontaminantu. U těchto vrtů lze předpokládat hydraulicky spojitě prostředí vázané na některý z lokálních zdrojů zbytkového znečištění.

Bylo rozhodnuto původně plánovanou konstrukci chemické bariéry v prostoru Jímky přesunout do prostoru vrtu HJ-24 s nadlimitními koncentracemi PCB. U tohoto vrtu bylo předpokládáno hydraulicky spojitě prostředí vázané na některý z lokálních zdrojů zbytkového znečištění.

Tabulka 5: Základní údaje o koncentraci PCB ng/l – 15.04.2010.

Název objektu	koncentrace PCB ng/l - 15.04.2010
HJ-1	393
HJ-2	58
HJ-3	38
HJ-4	576
HJ-5	124
HJ-6	52
HJ-7	<5
HJ-8	867
HJ-9	7
HJ-13	<5
HJ-14	1690
HJ-15	5870
HJ-16	21
HJ-17	<5
HJ-18	<5
HJ-19	<5
HJ-24	3120
S-307	60
S-308	2000
Vlčava	6
Vlčava	6
Vlčava	6
Vlčava	6
Vlčava	6
Vlčava	6
Vlčava	6
vrt zatěsněný prostor	121
Jímka	2970
vrt V1	481
vrt V2	480
vrt V3	5780
vrt V4	51
překročen cílový limit PCB látek 600 ng/l	1200
Poznámka: suma PCB kongenerů číslo 28,52,101,118,138,153,180	

Obrázek 17: Schéma znečištění podzemní vody PCB ke 15.04.2010.



5.1 Vrtné práce

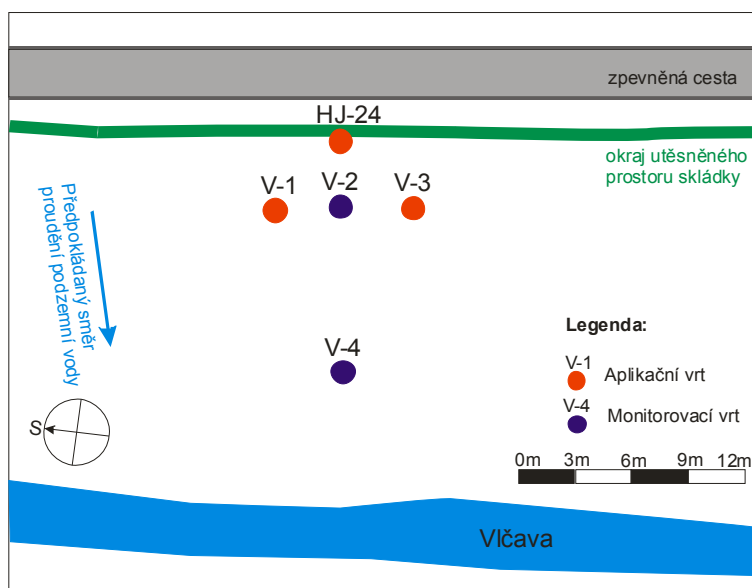
Vrt HJ-24 je jedním z vrtů hydraulické clony v okolí utěsněného prostoru skládky. V okolí utěsněného prostoru přetrvává zbytkové znečištění a hydraulická clona je v tomto případě opodstatněná. Alternativou k čerpání podzemní vody může být chemická bariéra. Vzhledem ke způsobu vystrojení tohoto vrtu byla navržena chemická bariéra vytvořená pomocí série injektážních vrtů. Na území bylo zapotřebí vytvořit monitorovací a aplikační systém objektů, jejichž prostřednictvím by bylo možné zasakovat podpůrné látky a provádět monitoring jejich efektu na průběh dekontaminace. Z tohoto důvodu na území předem stanoveném k provedení pilotního testu bylo zapotřebí vyhloubit nové sanačně monitorovací objekty.

V dubnu r. 2010 (15.04.2010) byly na lokalitě vyhloubeny čtyři nové sanačně monitorovací objekty V1, V2, V3 a V4 (viz obr. 4 – zájmová oblast II, obr. 18). Zmíněné objekty se nachází v blízkém sousedství s jedním z vrtů hydraulické clony HJ-24.

Vrtné práce byly provedeny firmou STUDNAŘSTVÍ Petr DRMLA, Ke Kocábě 60, 261 01 Příbram IX. Průměr vrtání byl vždy stejný, tedy 150 mm a byly odvrtny do 4 m (z důvodu zavalování vrtů).

Po odvrtní byly všechny čtyři vrty zapažené ve výšce 3,5 m (od 305 m jsou vrty do 4m byly zavaleny), pažnice typu PVCU-pro studny – průměru 110 mm. Podloží bylo tvořeno hlinitokamenitou sutí (Drmla, 2010). Vrty mají perforaci od 2 m pod terénem.

Obrázek 18: Situace sanačních a monitorovacích objektů v prostoru vrtu HJ-24.

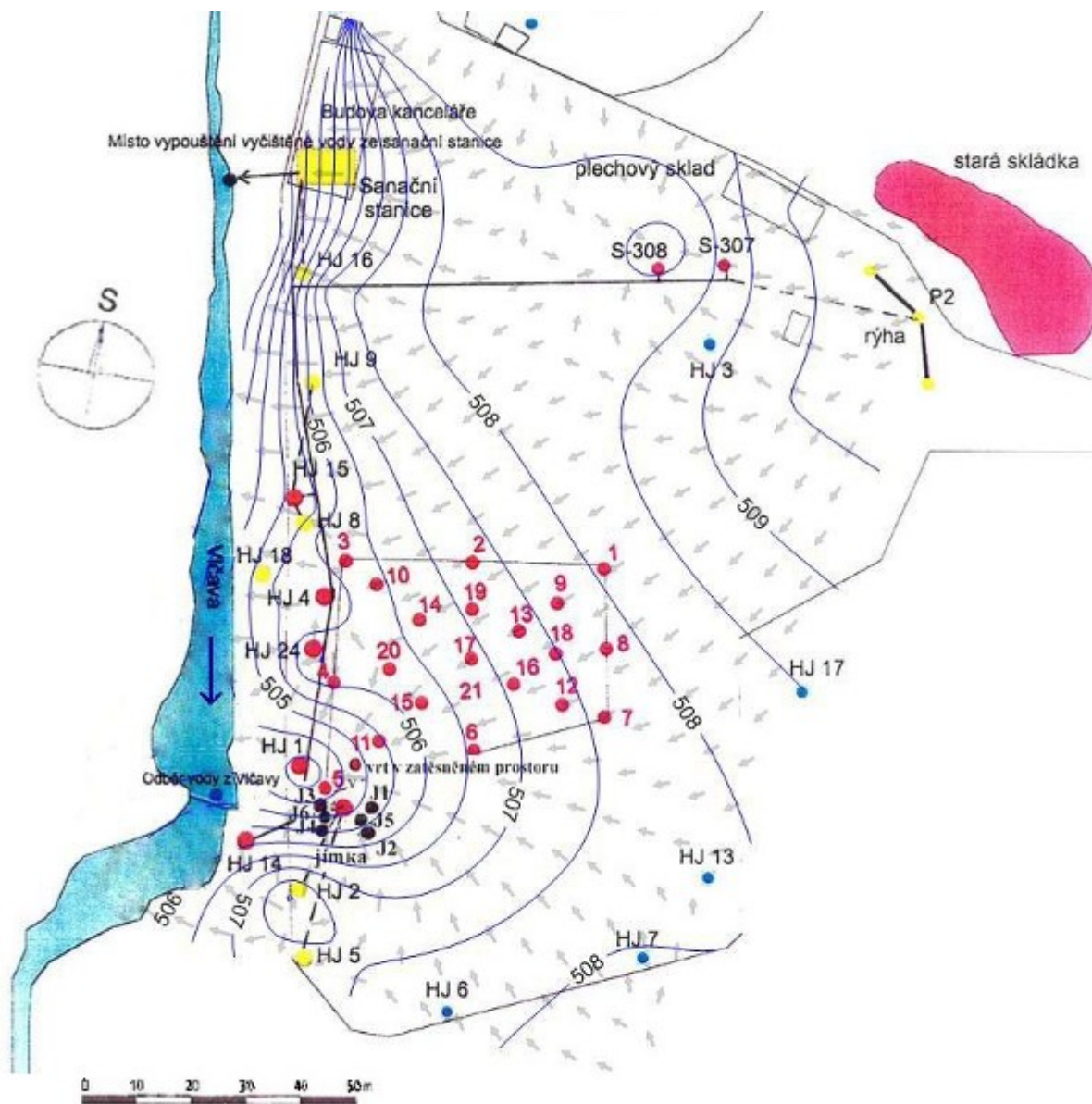


5.2 Vyhodnocení proudění podzemní vody

Dne 14.07.2010 bylo provedeno opakované měření hladin podzemní vody. Na lokalitě probíhá sanační čerpání pulzním způsobem, pro každý čerpaný objekt je stanovena horní a spodní hladina podzemní vody, při jejímž dosažení se automaticky spustí nebo vypne čerpadlo. Vzhledem k tomu jsou provedené záměry hladin jen objektů které nebyly ovlivněny sanačním čerpáním. Výsledky záměrů hladiny podzemní vody byly použity ke stanovení generálního směru proudění podzemních vod. Data byla vyhodnocena pomocí programu *Surfer*. V programu byly graficky znázorněny hydroizohypsy a směr proudění podzemní vody na lokalitě, a pro lepší přehlednost byl použit morfologický podklad. Z obrázku je zřejmé, že generální směr proudění podzemní vody ve stavu neovlivněném sanačním čerpáním je v

areálu obalovny k jihozápadu až západu směrem k řece Vlčavě (viz obr. 19). Lokálně však pravděpodobně vlivem hloubky podloží a litologie pokryvných útvarů dochází k odchýlkám od uvedených směrů.

Obrázek 19: Znázornění směru proudění podzemní vody (v ploché projekci).



5.3 Stopovací zkouška

Na lokalitě v období od 14.07.2010 do 17.02.2011 byla provedena stopovací zkouška, pro účely detailního poznání vzájemné komunikace monitorovacích objektů HJ-24, V1, V2, V3, V4 (viz obr. 27, 28) a rychlosti proudění podzemní vody.

Souběžně s nanoželezem byla do horninového prostředí od 14.07.2010 do 21.07.2010 injektována kombinace stopovačů KBr a LiCl. Vhodnost stopovačů byla posouzena na základě předběžného sledování dílčích fyzikálně-chemických parametrů horninového prostředí a podzemní vody na lokalitě. Předpokladem tohoto postupu bylo vysledovat rozdíl

migrace stopovače a vody ovlivněné nanoželezem. Protože do aplikačních vrtů bylo injektiváno 31,7 x více nanoželeza, než bromidů teoreticky by možno bylo z koncentrace bromidů v pozorovacích vrtech v každém okamžiku určit teoretickou koncentrací nanoželeza (31,7* více než aktuální konc. bromidů). Rozdíl mezi teoretickou koncentrací železa a skutečnou je roven úbytku nanoželeza díky jeho nekonzervativnímu chování (reakce s kontaminantem a případné další reakce v prostředí). Ale nanoželezo nebylo nalezeno v odebraných vzorcích vody. Důvodem toho je to, že dodáváme pevnou suspenzi, nikoliv rozpuštěné železo, suspenze drží ve vznosu jen krátkou dobu – pokud není suspenze, ve vzorcích vody se to moc neprojeví, jen pokud jsou velmi nízké požadované koncentrace železa. Z tohoto důvodu v našem případě nebylo možné vypočítat úbytek nanoželeza.

Minimální dávka stopovače byla odhadnuta ze stanovených koncentrací pozadí pro oba stopovače, z výpočtu objemu vody v horninovém prostředí, který bude mobilizován při stopovací zkoušce a z koncentrace odpovídající mezím detekce jednotlivých stopovačů. Do třech vrtů HJ24, V1 a V3 bylo injektováno od dne 14.07.2010 do 19.07.2010 4g/l Fe (n) (koncentrace suspenze 40g/l) = 3,5 m³ vody, stopovače KBr - 458,5g (131 mg/l), LiCl - 152g (43 mg/l). A od dne 19.07.2010 do 21.07.2010 2g/l Fe(n) (koncentrace suspenze 46g/l) = 8 m³ vody s rozpuštěnými stopovači KBr - 1047,5g (tj. 131 mg/l), LiCl - 348g (43 mg/l) - viz tab. 6). Pro sledování injektovaného stopovače byly použity monitorovací vrty V-2 a V-4.

Tabulka 6: Informace o stopovací zkoušce 14.07.2010 - 17.02.2011.

Dávky	Množství suspenze kg	čisté nanoželezo kg	Koncentrace suspenze g/l	KBr g	LiCl g
1dávka	70,00	14,00	40,00	458,50	152,00
2dávka	80,00	16,00	46,00	1047,5	348,00

Monitoring účinnosti nanoželeza byl prováděn v režimu 1x za 14 dní až 1x měsíčně a monitoring stopovací zkoušky probíhal v režimu 1x týdně. Sledovány byly parametry: PCB, ÚCHR, hladina, fyzikálně-chemické parametry.

Odběr vzorků (sledovány byly parametry: PCB, ÚCHR, hladina, fyzikálně-chemické parametry) pro monitoring účinnosti sanace pomocí nanoželeza byl prováděn v režimu 1x za 14 dní až 1x měsíčně a režim odběru vzorků na obsah stopovačů KBr a LiCl viz v tabulce 7. Monitorovány byly tyto objekty: HJ24, V1, V2, V3, V4. Odběry vzorků byly prováděny při hladině, odběrem kalovkou (pro každý vrt i jímku samostatná kalovka).

Obrázek 20: Aplikační zařízení pro injektáž nanoželeza a stopovačů.



Obrázek 21: Injektáž nanoželeza a stopovačů v okolí vrtu HJ24 v roce 2010.



Obrázek 22: Aplikačně monitorovací objekt HJ24.

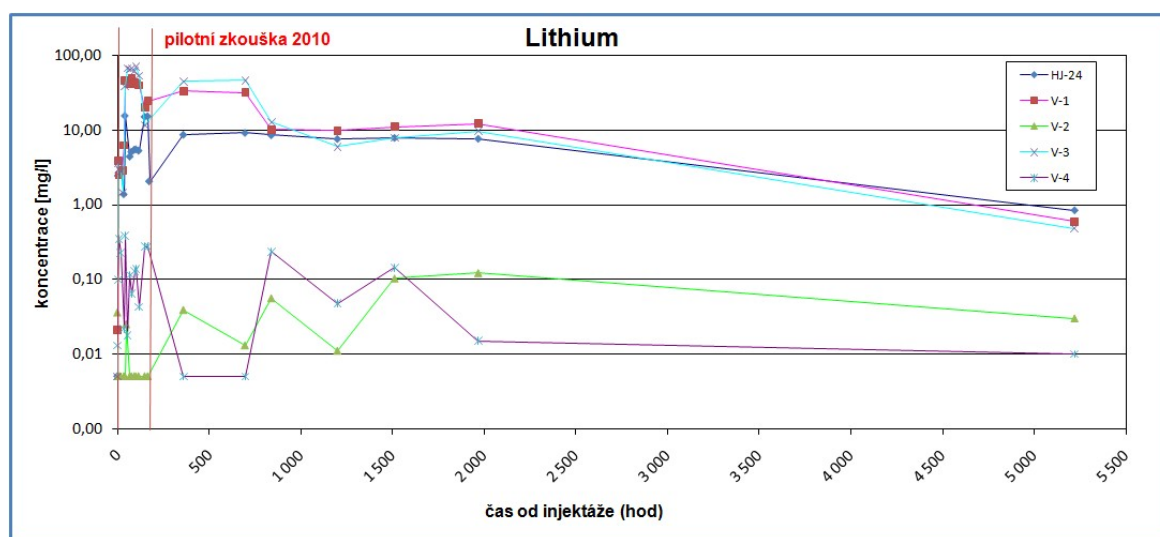


Vyhodnocení průnikových křivek stopovačů KBr a LiCl

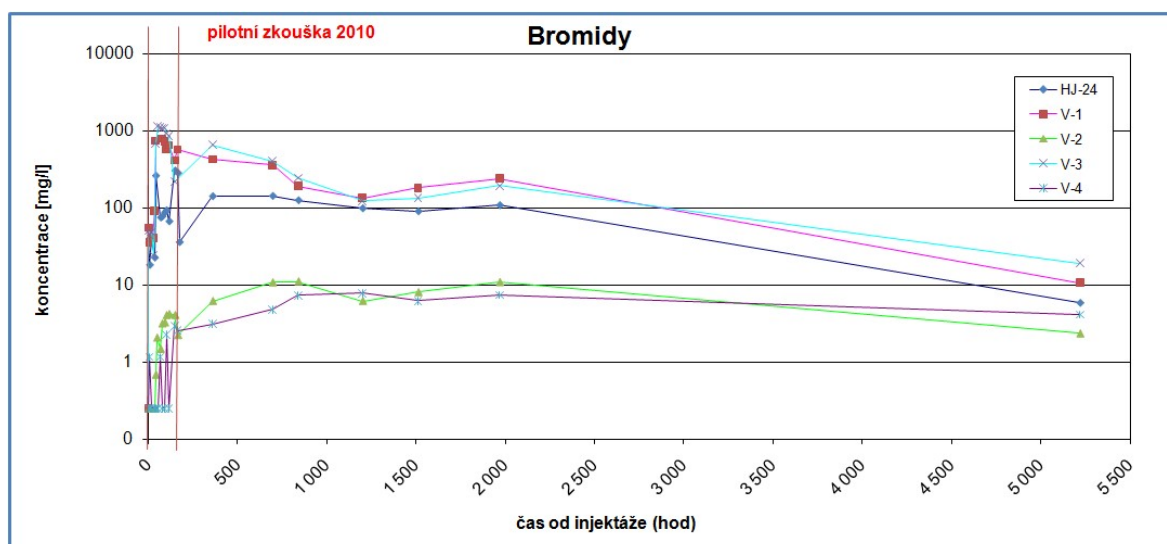
Z obrázku 23 vidíme, že skoro po celou dobu monitoringu pozorujeme u obou monitorovacích vrtů V-2 a V-4 kolísání koncentrace lithia okolo pozadové hodnoty, a proto lithia jako stopovače v našem případě není možné využít pro stanovení parametrů horninového prostředí. Je možné, že nízké koncentrace lithia jsou výsledkem sorbce. Dále proto bude vyhodnocována stopovací zkouška pomocí druhého stopovače - bromidů.

Z obrázku 24 je vidět nárůst koncentrací bromidů ihned po zásaku KBr do horninového prostředí. Z grafu je dobře patrné různé chování stopovače v objektech aplikačních (HJ-24, V1, V3) a monitorovacích (V2, V4).

Obrázek 23: Průniková křivka stopovače (lithium).



Obrázek 24: Průniková křivka stopovače (bromidy).



Koncentrace stopovače v aplikačních objektech stouply až o 4 řády v porovnání s požadovými hodnotami. Od doby ukončení zásaku stopovače v aplikačních vrtech byl pozorován pomalý pokles koncentrací, což souvisí s pomalým prouděním podzemní vody a tím pomalým vymýváním stopovače z vrtů. Tomuto trendu odpovídá i vývoj hodnot koncentrací stopovačů v pozorovacích vrtech (V-2 a V-4). V monitorovacích vrtech je pozorován nárůst koncentrací již během zásaku a to mírně nad úroveň požadových koncentrací. Poté koncentrace postupně narůstaly. Na V2 se objevuje druhý vrchol koncentrace po 750 hod po injektáži a 2000 hodin po injektáži. Na V4 koncentrace vrcholí 1200 hodin po injektáži a druhý pík lze odhadnout 2000-4000 hodin po injektáži. Na základě času (800-2000 hodin) a max. koncentrace bromidů (10-11 mg/l) ve vrtu V2 (střední vzdálenost od aplikačních vrtů – 3,5 m) se rychlost proudění podzemní vody pohybuje v řádech jednotek (1–3) metrů/měsíc (viz tab. 7). Ve vrtu V4 (střední vzdálenost od aplikačních vrtů – 9,25 m) na základě času (1200-2000 hodin) a max. koncentrace bromidů (7 mg/l) se rychlost proudění podzemní vody pohybuje v řádech jednotek (3–5) metrů/měsíc (viz tab. 7).

Tabulka 7: Stopovací zkouška 14.07.2010 - 17.02.2011 – monitoring.

	datum odběru	Bromidy mg/l	čas od injekt. hod	vzdal m	rychlost m/mesic		datum odběru	Bromidy mg/l	Čas od injekt. hod	vzdal m	rychlost m/mesic
V2	14.7.10 12:00	0,25	0	2,5		V4	14.7.10 12:00	0,25	0,00	9,25	
	14.7.10 15:00	0,25	3				14.7.10 15:00	0,25	3,00		
	14.7.10 19:00	0,25	7				14.7.10 19:00	1,16	7,00		
	15.7.10 5:00	0,25	17				15.7.10 5:00	0,25	17,00		
	15.7.10 23:00	0,25	35				15.7.10 23:00	0,25	35,00		
	16.7.10 5:00	0,69	41				16.7.10 5:00	0,25	41,00		
	16.7.10 12:00	2,07	48				16.7.10 17:00	0,25	53,00		
	17.7.10 8:00	1,48	68				17.7.10 8:00	1,16	68,00		
	17.7.10 17:00	3,15	77				17.7.10 17:00	0,25	77,00		
	18.7.10 8:00	3,25	92				18.7.10 8:00	0,25	92,00		
	18.7.10 17:00	4,04	101				18.7.10 17:00	2,24	101,00		
	19.7.10 8:00	4,18	116				19.7.10 8:00	0,25	116,00		
	20.7.10 17:00	4,06	149				20.7.10 17:00	2,95	149,00		
	21.7.10 9:00	2,23	165				21.7.10 9:00	2,56	165,00		
	29.7.10 12:00	6,16	360				29.7.10 12:00	3,11	360,00		
	12.8.10 12:00	10,70	696		2,6		12.8.10 12:00	4,76	696,00		
	18.8.10 12:00	11,00	840		2,1		18.8.10 12:00	7,27	840,00		
	2.9.10 12:00	6,16	1200		1,5		2.9.10 12:00	7,76	1200,00		5,6
	15.9.10 12:00	8,00	1512		1,2		15.9.10 12:00	6,20	1512,00		4,4
	4.10.10 12:00	10,80	1968		0,9		4.10.10 12:00	7,40	1968,00		3,4
	17.02.2011	2,35	5220				17.02.2011	4,09	5220,00		

K odhadu dalších hodnot, které charakterizují horninové prostředí, byl použit program QTRACER version 2.0. Na vrtech HJ-24, V-1, V-2, V-3 a V-4 není známo přirozené proudění (nebylo provedeno karotážní měření), proto byly pro tyto vrty použity údaje z karotáže vrtů J1 a J2 z předchozích testů na lokalitě (16 l/den) (Bruthans, 2008).

Výsledky modelování průnikových křivek v Qtraceru shrnuje tabulka 8 a na obr. 25, 26. V objektech V-2 a V-3, kde bylo možné porovnat výsledky podle průnikových křivek bromidů, se některé parametry pro oba monitorovací vrty liší.

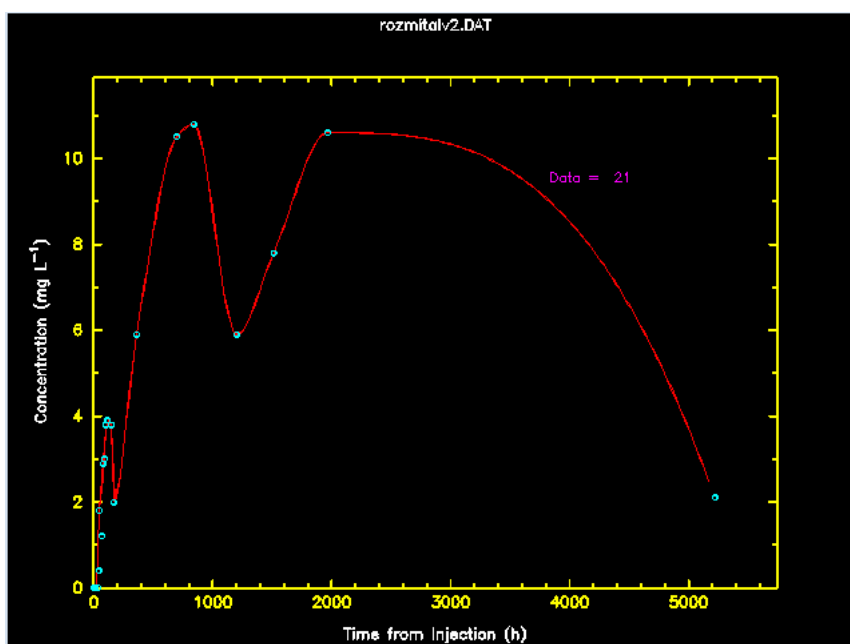
Pro proudění mezi vrty HJ-24, V-1, V-3 a **V-2** platí:

- Střední rychlost proudění se pohybuje okolo 0,05 m/den.
- Maximální rychlost proudění je 2,05 m/den.
- Podélná disperzivita je dosti vysoká a dosahuje cca 0,54 m. Pecletovo číslo je 6,47, což ukazuje na mírně převládající vliv advekce na transport stopovače.
- Vrt V-2 vykazuje návratnost stopovače 2,72 % pro průtok vrtem 16 l/den.

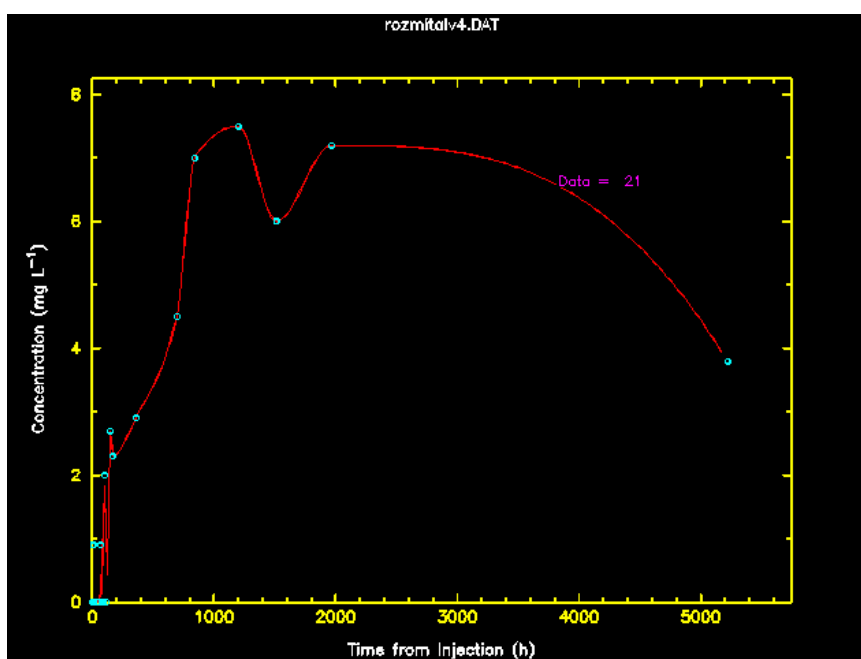
Pro proudění mezi vrty HJ-24, V-1, V-3 a **V-4** platí:

- Střední rychlost proudění se pohybuje okolo 0,088 m/den.
- Maximální rychlost proudění je 2,13 m/den.
- Podélná disperzivita je dosti vysoká a dosahuje cca 1,29 m, Pecletovo číslo je 7,19, což ukazuje na mírně převládající vliv advekce na transport stopovače
- Vrt V-4 vykazuje návratnost stopovače 1,97 % pro průtok vrtem 16 l/den.

Obrázek 25: Průniková křivka stopovače (bromidy) v programu QTRACER (vrt V-2).



Obrázek 26: Průniková křivka stopovače (bromidy) v programu QTRACER (vrt V-4).



Tabulka 8: Parametry z Qtracer.

Stopovač - BROMIDY	V - 2	V-4
L (m)*	3,5	9,25
průtok vody vrtem (m ³ /den)*	0,016	0,016
t _l (hod)	41	104,4
t _{pik} (hod)	840	1200,6
t _{střed} (dny)	74,4	112,23
v _{střed} (m/den), (=L/t _{střed})	0,05	0,088
v _{pik} (m/den), (=L/t _{pik})	0,1	0,185

v_{\max} (m/den), ($=L/t_1$)	2,05	2,13
D_L (m)	0,54	1,29
Pe()	6,47	7,19
návratnost stopovače (%)	2,72	1,97

Vstupní (*) a vypočtené parametry QtracerII (část):

L (m)* - přímá vzdálenost mezi bodem injektáže a sledování (dráha proudění)

$v_{\text{střed}}$ (m/den) - střední rychlost stopovače ($=L/t_{\text{střed}}$)

v_{pik} (m/den) – rychlost odpovídající max koncentraci ($=L/t_{\text{pik}}$)

v_{\max} (m/den) - maximální rychlost ($=L/t_1$)

c_{\max} (mg/l)- maximální koncentrace

t_1 (dny)- doba od injektáže po první objevení stopovače

t_{pik} (dny)- doba od injektáže po maximum koncentrace

$t_{\text{střed}}$ (dny)- střední doba zdržení (od injektáže po čas kdy prošlo 50% zachyceného stopovače)

D_L (m)- podélná disperzivita

Pe () - Pecletovo číslo

Průtok vody vrtem (m^3/den)* - odhad (měření na jiném objektu na lokalitě (J3))

Návratnost stopovače - množství stopovače v %, které bylo zachyceno ve vrtu vůči injektovanému množství

5.4 Vyhodnocení pilotní zkoušky

V průběhu stopovací zkoušky na lokalitě byla provedena pilotní zkouška aplikace nanočástic. Aplikačními vrty pro zásak nanoželeza byly V1, V3 a HJ-24, monitorovací vrty byly V3 a V4.

Před samostatnou aplikací, již v průběhu plánování zkoušky, byly na lokalitě sledovány fyz.-chem. parametry zvodnělého prostředí (pH, Eh, konduktivita, koncentrace rozpuštěného kyslíku) a koncentrace rozpuštěných látek za účelem získat vstupní informace o daných podmínkách před aplikací nanoželeza.

Vlastní pilotní aplikace probíhala kontinuálním nálevem nanočástic železa suspendovaných ve vodě v koncentraci 4 g/l. Použitým reakčním činidlem byly nanočástice elementárního železa dodávané ve 20 % suspenzi, která byla na lokalitě dále zředována na cílovou požadovanou koncentraci. Suspenze byla připravována v dávkovacím zařízení, kde je koncentrát nanočástic postupně dávkován do proudu pitné vody vedené přímo k zásaku do požadovaného infiltračního objektu. Hltnost infiltračního objektu byla pozorována na úrovni cca 0,01 l/s. Vzhledem k velmi malé hltnosti horninového prostředí nebylo možné v daném čase infiltrovat více naředěný roztok. Zásak nanoželeza trval cca 7 dní (14.–20.7.2010) a dohromady bylo do horninového prostředí injektováno 150 kg 20% suspenze nanočástic.

Monitoring pilotních zkoušek probíhal v následujícím režimu:

- 1. a 2. měsíc aplikace nanočástic v intervalu 2x za měsíc (stanovení PCB, ÚCHR¹³, rozp. O₂, pH, Eh, vodivost, teplota, hladina)
- Od 3. měsíce s intervalem 1x za měsíc (stanovení PCB, ÚCHR, rozp. O₂, pH, Eh, vodivost, teplota, hladina)
- Kontinuální měření pH, Eh, vodivost, teplota v jímce.

Laboratorní stanovení byly provedeny v akreditovaných analytických laboratořích firmy AQUATEST a.s.

¹³ Úplný chemický rozbor (vod).

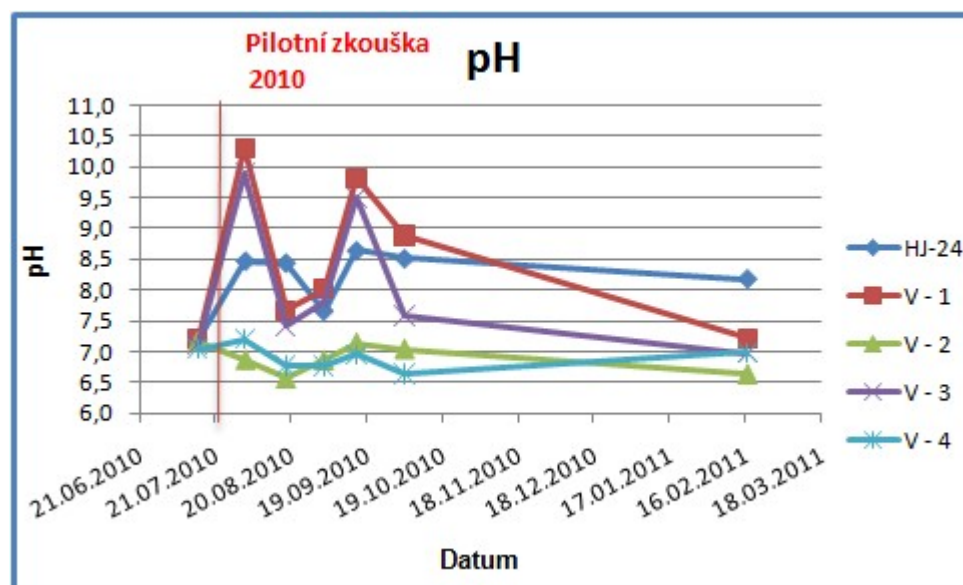
5.4.1 Fyzikálně-chemické parametry

Jak už bylo řečeno dříve důležitými sledovanými fyz.-chem. parametry jsou pH a Eh. Tyto parametry jsou nepřímým důkazem žádoucího vlivu nanoželeza. Takže byl očekáván nárůst hodnot pH a pokles a výskyt záporných hodnot Eh.

pH

Z obrázku 27 je zřejmé nárůst hodnot pH hned po aplikaci nanoželeza u všech objektů kromě V2. Strmý nárůst po injektáži redukční suspenze, nárůst pH je způsoben vlivem železa – rozklad H_2O , uvolňování H_2 a OH iontů. K většímu nárůstu pH došlo především v aplikačních objektech HJ-24, V-1 a V-3 a k menšímu nárůstu také v sanačně monitorovacích objektech V-2 a V-4. Tuto skutečnost lze vysvětlit tím, že ve vrtech HJ-24, V-1 a V-3 došlo k přímému kontaktu mezi čerstvým nanoželezem a podzemní vodou, zatímco do objektů V-4 a V-2 doputovala reakční suspenze již mírně oslabená reakcemi s PCB a dalšími látkami. Dále pozorujeme pokles pH (dne 15.09.2010), který se projevil ve všech objektech. Toto svědčí o poklesu účinnosti nanoželeza.

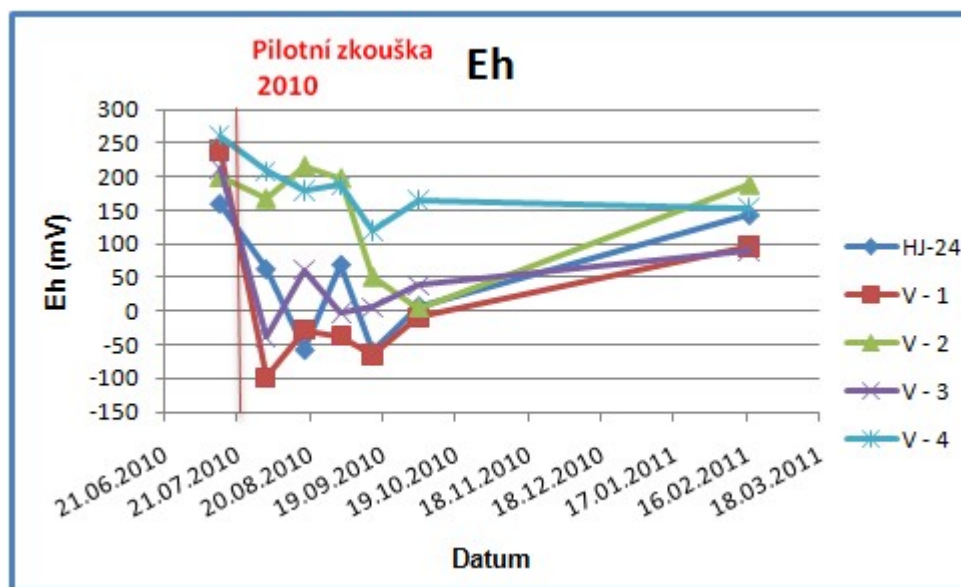
Obrázek 27: Vývoj pH po aplikaci nanoželeza v průběhu pilotní zkoušky 2010.



Eh

Na obrázku 28 vidíme prudký pokles hodnot Eh v aplikačních vrtech (HJ-24, V-1 a V-3) a pozvolnější v monitorovacích (V-2 a V-4). Tento pokles je možné vysvětlit jak ředěním podzemní vody, tak i injektáží nanoželeza. Jak už bylo řečeno, po aplikaci nanoželeza Eh má tendenci klesat. Zatím pozorujeme nárůst hodnot Eh. Po odeznění vlivu ředění Eh klesá, což dokazuje silný redukční účinek aplikovaného elementárního železa. Dále následuje nárůst Eh, tj. reaktivita nanoželeza s časem klesá.

Obrázek 28: Vývoj Eh po aplikaci nanoželeza v průběhu pilotní zkoušky 2010.



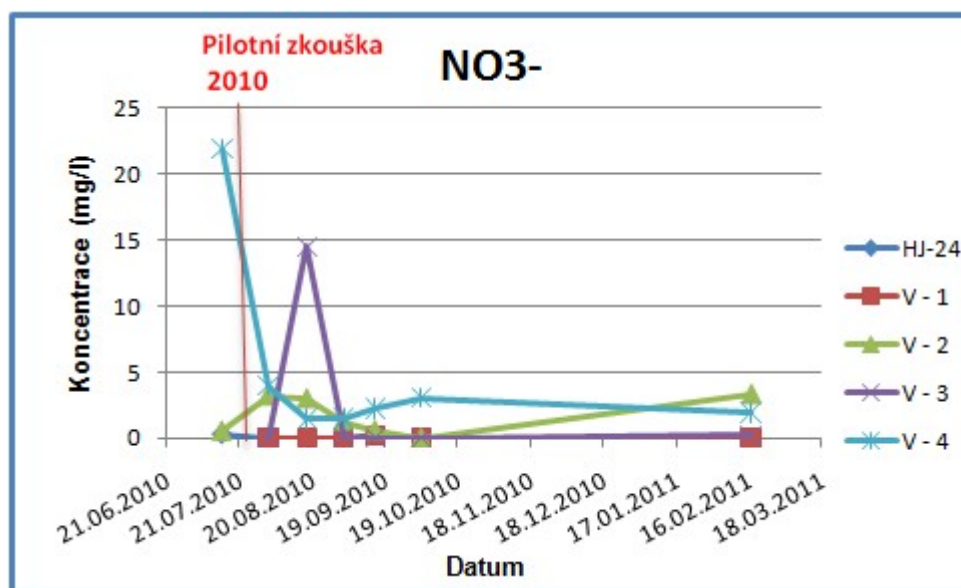
5.4.2 Vybrané anorganické parametry

Koncentrace NO_3^- , NH_4^+

Dříve bylo řečeno, že koncentrace NH_4^+ a NO_3^- závisejí na injektované reakční suspenzi, takže u dusičnanů byl očekáván pokles hodnot.

U aplikačních objektu HJ-24, V-1 V-3 koncentrace NO_3^- byly naměřené na úrovni meze detekce, kromě monitorovacích vrtů V-2 a V-4. Z obrázku 29 je vidět, že ve vrtu V-4 koncentrace dusičnanových iontů po injektáži nanoželeza prudce poklesly a po celou dobu monitoringu se hodnoty nevrátily na původní úroveň. Tento jev pravděpodobně souvisí s kombinací efektu ředění injektovanou vodou a redukcí iontu NO_3^- pomocí nanoželeza.

Obrázek 29: Vývoj koncentrace dusičnanových iontů (NO_3^-) v průběhu pilotní zkoušky 2010.



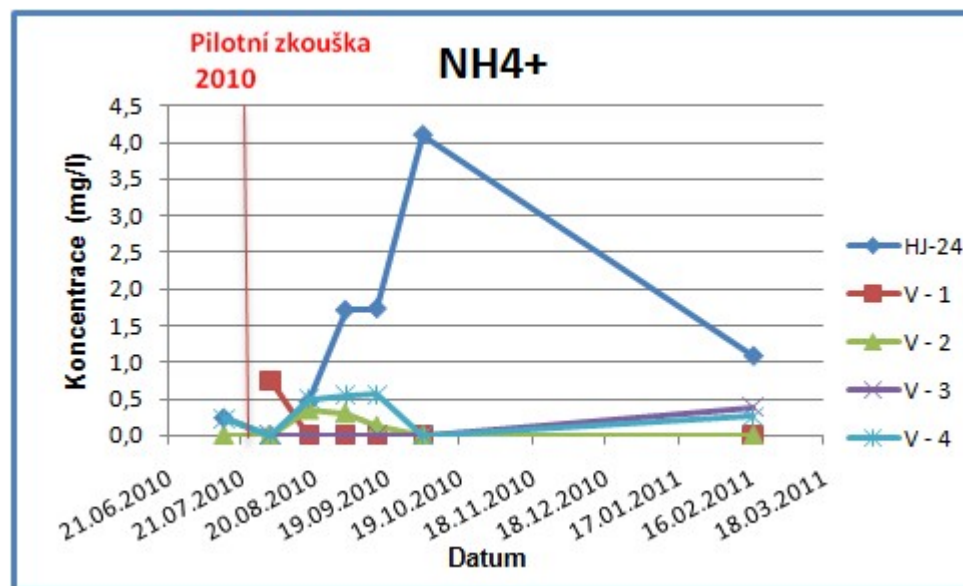
V druhém monitorovacím vrtu V-2 pozorujeme odlišný průběh křivky. Po injektáži reakční suspenze koncentrace dusičnanových iontů narostly. Tento jev se dá vysvětlit tím, že při injektáži velkého množství vody došlo k dotaci horninového prostředí dusičnany, což ovlivnilo koncentraci dusičnanových iontů. Po odtoku injektované vody koncentrace dusičnanů klesaly. Tento pokles pravděpodobně odpovídá redukci iontů NO_3^- . Takové vývoje koncentrací NO_3^- v monitorovacích vrtech svědčí o dobré komunikaci aplikačního objektu (HJ-24, V-1 a V-3) s monitorovacími (V-2 a V-4). Od 04.10.2010 pozorujeme postupný nárůst hodnot, což odpovídá slábnoucí redukční síle nanočástic.

Prudký nárůst hodnot koncentrací NO_3^- byl zaznamenán v aplikačním objektu V-3 dne 18.08.2010. Tak vysoký nárůst koncentrace NO_3^- nesouvisí s aplikací nanoželeza, protože podstatou je zredukování dusíku v dusičnanových iontech na nižší valenční stavy, tj. snížení množství dusičnanů. Jde ale jen o jeden bod měření a mohla by to být i chyba měření.

Jak už bylo řečeno dříve, je nutné sledovat vývoj koncentrací amonných iontů (NH_4^+), které jsou redukčním produktem dusičnanu.

Na obrázku 30 je vidět, že se projevila závislost koncentrace dusičnanů s koncentracemi amonných iontů max. hodnoty koncentrace NH_4^+ odpovídají nízkým hodnotám koncentrace NO_3^- , a naopak nízké hodnoty NH_4^+ odpovídají max. hodnotám NO_3^- , tj. s poklesem koncentrací dusičnanů se objeví nárůst koncentrace NH_4^+ . Protože koncentrace mateřského reakčního reaktantu (NO_3^-) v aplikačních objektech V-1 a V-3 jsou velmi nízké (<0,15 mg/l) – viz obr. 29, koncentrace amonných iontů jsou také nízké. V aplikačním vrtu HJ-24 po injektáži nanoželeza pozorujeme pokles hodnot koncentrací NH_4^+ na <0,50 mg/l, pravděpodobně související s ředěním podzemní vody. Pak následuje nárůst, který odpovídá oxidačně-redukčním reakcím probíhajících v prostředí. Od 04.10.2010 koncentrací NH_4^+ klesají, toto souvisí se slábnoucím redukčním účinkem nanoželeza.

Obrázek 30: Vývoj koncentrace amonných iontů (NH_4^+) v průběhu pilotní zkoušky 2010.



Koncentrace $(\text{SO}_4)^{2-}$ a Cl^-

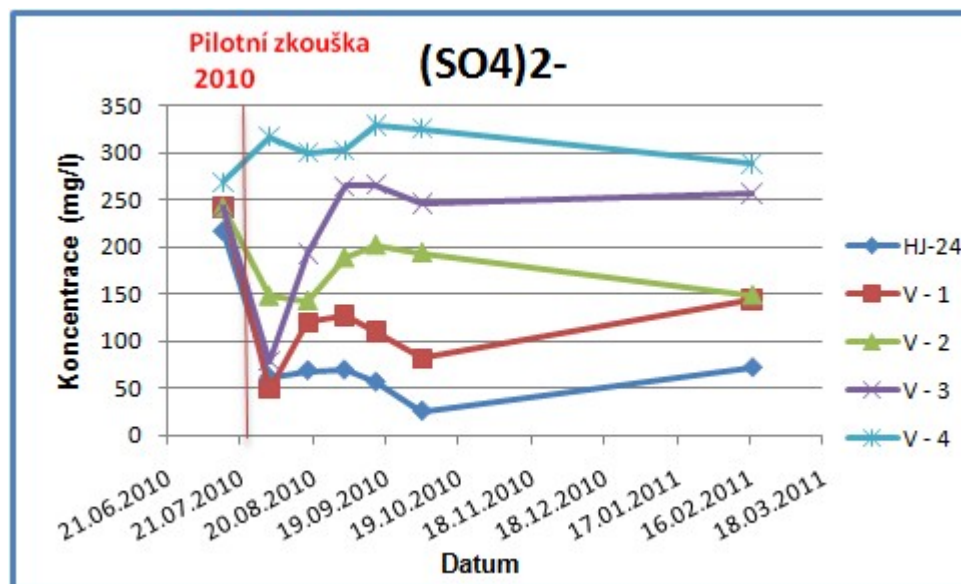
Samostatnou kapitolou jsou koncentrace síranů v podzemní vodě. Právě koncentrace síranů prokazují počáteční vliv ředění s následným nárůstem na téměř počáteční úroveň a s dalším jejich poklesem pravděpodobně způsobeným vyvolanou reakcí s nanoželezem, tj. síranové ionty mohou podléhat redukci stejně jako dusičnanové ionty. Výraznější vliv ředění

je pozorován v aplikačních vrtech, slabší vliv pak v monitorovacích vrtech (viz obr. 31). Je potřeba zdůraznit, že pomalé odeznění efektu ředění, především u vrtu V-1, V-2, HJ-24, naznačuje, že probíhá silná redukce $(\text{SO}_4)^{2-}$ nanoželezem.

Od dne 04.10.2010 v aplikačních vrtech koncentrace $(\text{SO}_4)^{2-}$ začínají pomalu narůstat, což naznačuje postupně slábnoucí redukční účinek nanoželeza. Naopak v monitorovacích vrtech pozorujeme odlišný průběh křivky. Ve vrtu V-2 po odeznění ředícího efektu hodnoty koncentrací síranových iontů klesaly po celou dobu monitoringu. V druhém monitorovacím objektu V-4 koncentrace $(\text{SO}_4)^{2-}$ po injektáži nanoželeza narostly nad původní hodnoty, toto by mohlo být způsobeno promýváním horninového prostředí a nasycení vody sírany. Pak následuje pokles hodnot, což by mohlo odpovídat redukcí síranových iontů nanoželezem.

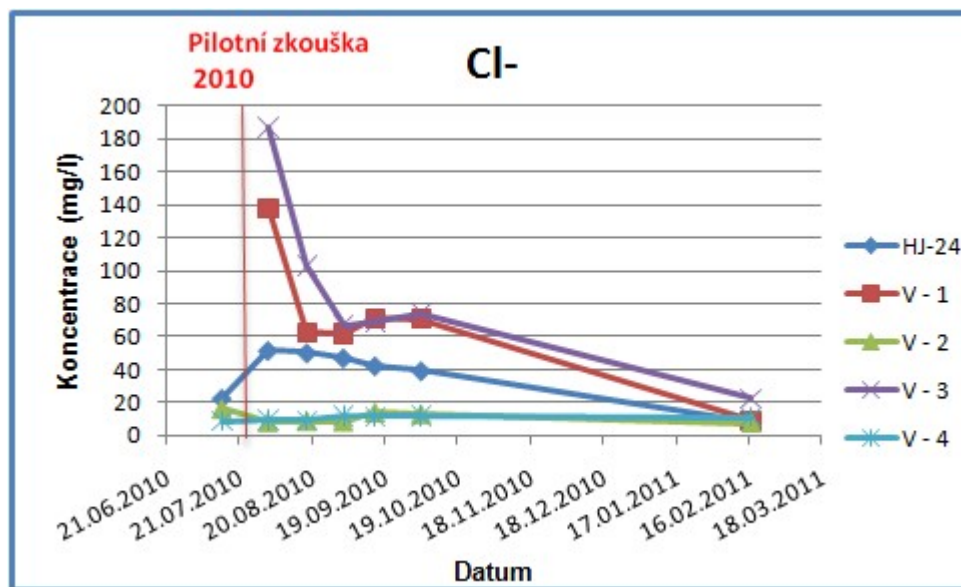
Jak dříve už bylo řečeno, dodáním nanoželeza dochází k redukcí PCB, tj. dochází k odštěpení Cl^- iontu od PCB, z tohoto důvodu koncentrace Cl^- by měly růst. Ale třeba upozornit na to, že koncentrace Cl^- mohly být částečně ovlivněny i přítomností stopovače – chlorid lithný (LiCl), nicméně vzhledem k jeho malému množství (hmotnost - 500g, koncentrace - 43 mg/l) by ten projev neměl být zas tak velký.

Obrázek 31: Vývoj koncentrace síranových iontů ($(\text{SO}_4)^{2-}$) v průběhu pilotní zkoušky 2010.



Z grafu (viz obr. 32) je dobře vidět účinnost pilotních zkoušek. Ve vrtech V-1, V-2, V-3 se nejprve projevil efekt ředění injektovanou vodou a proto pozorujeme rychlý pokles koncentrace chloridových iontů. Pak můžeme pozorovat narůst koncentrace Cl^- , což souvisí s odezněním vlivu ředění a redukčními procesy probíhajícími v podzemním prostředí. V aplikačním vrtu HJ-24 pozorujeme odlišný průběh křivky. Po injektáži nanoželeza nebyl zaznamenán efekt ředění, a naopak koncentrace chloridových iontů narostly, což ukazuje na silný redukční účinek nanoželeza. Pak hodnoty pomalu klesají, toto souvisí se slábnoucími redukčními silami nanočástic. V monitorovacím vrtu V-4 koncentrace stoupaly po celou dobu monitoringu, což dokazuje silný redukční účinek nanoželeza na PCB. Také to naznačuje dobrou komunikaci monitorovacího vrtu s aplikačními.

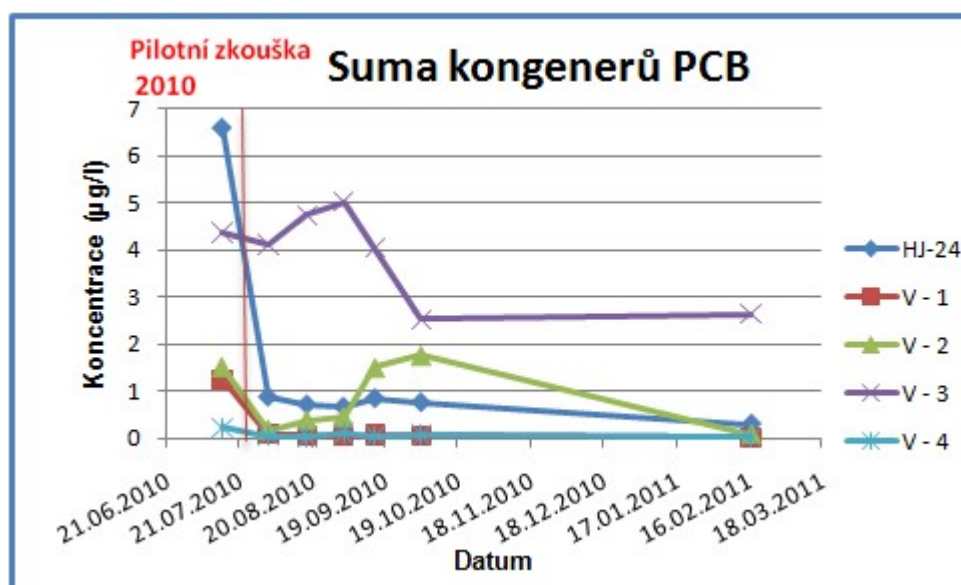
Obrázek 32: Vývoj koncentrace chloridových iontů (Cl⁻) v průběhu pilotní zkoušky 2010.



5.4.3 Časový vývoj PCB

Jak ukazuje obrázek 33, byl prokázán jednoznačný pokles koncentrací sledovaných kontaminujících látek po aplikaci nanoželeza. Je zřejmý rozdíl mezi aplikačními a monitorovacími objekty. Oba typy vrtů zaznamenaly klesající tendenci hodnot. Aplikační vrt HJ-24 ukázal nejvýraznější pokles koncentrací a to na cca 15% ve srovnání s počátečními hodnotami. V tomto případě se však jedná o jednoznačnou kombinaci reakce s nanočásticemi a ředícího efektu. Průběh křivky ve vrtu aplikačním V-1 je podobný, jen s menším počátečním poklesem, tento pokles je vysvětlován stejně. Hodnoty koncentrací PCB obou vrtů po aplikaci redukční suspenze se udržují pod původní úrovní po celou dobu monitoringu, což svědčí o silném redukčním účinku nanoželeza.

Obrázek 33: Suma kongenerů PCB v průběhu pilotní zkoušky 2010.



Odlišné chování pozorujeme v aplikačním vrtu V-3. Minimální ředící efekt byl pozorován po prvním odběru vzorků vody od ukončení aplikace nanoželeza, poté byl pozorován klasický průběh s nárůstem koncentrací PCB. Nejspíše došlo k vypláchnutí určitého podílu kontaminace a jejímu zpřístupnění reakci. Výraznější pokles koncentrací je pozorován až cca 2 měsíce po ukončení aplikace nanoželeza.

Pomalou odeznívající ředící efekt je zřejmý z monitorovacího vrtu V-2, který je situován mezi třemi aplikačními vrty. Je pozorován pozvolný nárůst koncentrací stopovače. Pak následuje pokles koncentrací PCB až pod úroveň původních hodnot. Toto nám svědčí o redukčním účinku nanoželeza na PCB. V monitorovacím vrtu V-4, hned po aplikaci nanoželeza pozorujeme pokles hodnot koncentrací PCB a nadále hodnoty nepřekračovaly původní úroveň. Toto nám potvrzuje komunikaci s aplikačními vrty a je zřejmé, že tu probíhaly redukční procesy.

5.5 Závěry

K provedení pilotního testu byl vybrán málo vydatný vrt HJ-24, pro který bylo sanační čerpání omezeno množstvím natékající vody.

Výsledky stopovací zkoušky prokázaly dobrou komunikaci aplikačních vrtů (HJ-24, V-1 a V-3) s monitorovacími (V-2, V-4). Stopovací zkouška ukázala, že střední rychlost podzemní vody v okolí vrtu HJ-24 se pohybuje okolo 0,05 – 0,09 m /den a maximální rychlost 2,05 – 2,13 m/den. Takové pomalé proudění odpovídá pomalému poklesu stopovacích látek v pozorovaných vrtech. Vrt V-2 prokázal návratnost stopovače 4,12% a vrt V-4 prokázal návratnost stopovače 2,98%.

Z vývoje koncentrace sumy kongenerů je zřejmý značný pokles koncentrací kontaminantu, především v aplikačních vrtech HJ-24, V-1 a V-3. V monitorovacích vrtech koncentrace kontaminantu také významně poklesly. V porovnání s předchozími aplikacemi nanoželeza na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem je v těchto místech zřejmý dlouhodobější účinek aplikovaného nanoželeza. To je pravděpodobně důsledek výrazně pomalejšího proudění podzemní vody železem ovlivněnou oblastí.

V porovnání se situací okolo objektu Jímka (zdroj znečištění je situován mimo oblast Jímky), bylo prokázáno, že vrt HJ-24 a nové vyvrtané vrty (V-1, V-2, V-3 a V-4) dobře komunikují.

Z tohoto důvodu pro vybrané části hydraulické clony (z pohledu dlouhodobého přetrvávání znečištění – například právě oblast okolí vrtu HJ-24) lze v budoucnu uvažovat o chemické bariéře jako o možném a funkčním doplňku či alternativě ke stávajícímu řešení.

6 Závěry a doporučení

Z výše popsaných výsledků dílčích úkolů řešených v rámci celého projektu lze vyvodit několik důležitých závěrů pro správné zhodnocení všech popisovaných pilotních testů. Vliv redukční suspenze na podmínky horninového prostředí zájmové lokality je dobře patrný a lze jej prokázat interpretací výše popsaných výsledků. Hlavní změnou fyzikálně-chemických parametrů, které byly ovlivněny injektáží nanočástic elementárního železa, byl pokles oxidačně redukčního potenciálu (Eh). Druhým důležitým fyzikálně-chemickým parametrem podzemní vody je pH. Hodnoty pH narostly v důsledku silných redukčních reakcí, tj. vznik plynného H₂. Z dlouhodobých změn fyzikálněchemických parametrů Eh a pH je tedy patrný vliv redukční suspenze na podmínky horninového prostředí.

Na vývoji koncentrací většiny anorganických látek rozpuštěných v podzemní vodě se nejvýrazněji projevil účinek redukční směsi. Tento účinek lze nejlépe pozorovat na vývoji koncentrací chloridových iontů. K nárůstu koncentrací Cl⁻ v podzemní vodě docházelo v souvislosti s dechlorací PCB.

Dalším významným parametrem pro posouzení vlivu zásaku elementárního nanoželeza je obsah železnatých a železitých iontů v podzemní vodě. Záznamy ukazují na přítomnost a oxidaci železných nanočástic v horninovém prostředí.

Také důležitým ukazatelem redukční síly injektované suspenze je vývoj koncentrací síranových iontů $(\text{SO}_4)^{2-}$. Jak už bylo zmíněno dříve síranové ionty byly silnějším konkurentem k redukci PCB.

Z vývoje sumy PCB a kongenerů zvláště byl prokázán jednoznačný pokles koncentrací sledovaných kontaminujících látek po aplikaci nanoželeza. Nejrychlejší nástup degradačních procesů byl zaznamenán v aplikačních vrtech.

Z dříve diskutovaných výsledků pilotních testů sanací pomocí metody in-situ chemické redukce je dobře patrný pozitivní výsledek celé akce. Vliv injektáže redukční suspenze nanočástic elementárního železa a pitné vody na podmínky horninového prostředí cílové lokality byl jednoznačně prokázán.

Obecně lze konstatovat, že celková úspěšnost sanačního zásahu je závislá především na nastavení sítě sanačně monitorovacích objektů (hustota vrtů, hloubka vrtů, jejich situace na lokalitě, vzájemná komunikace atd.) Z tohoto hlediska, vhodným rozestavením sítě injektážních vrtů na lokalitě by mohlo být docíleno dobrého účinku in-situ redukční metody a tím urychlení poklesu koncentrací PCB v podzemní vodě areálu pod cílový sanační limit 600 ng/l. A proto metoda in-situ chemické redukce pomocí nanoželeza je pro cílovou lokalitu v Rožmitálu pod Třemšínem potenciální řešení.

V případě provádění sanace zde popisovanou in-situ redukční metodou jako doporučení by bylo užitečné vyzkoušet ještě další alternativy možného dočištění zbytkových koncentrací (například v anaerobním prostředí). Možná by bylo reálné vytvořit anaerobní prostředí pro redukci PCB, kdyby byla do horninového prostředí nejprve dodána vhodná látka, např. laktát sodný. A pak v druhém kole nanoželezo.

V rozsahu zadané práce byla provedena rešeršní část, bylo provedeno souhrnné zhodnocení dosud provedených pilotních zkoušek, které byly hodnoceny odděleně a samostatně. V rámci diplomové práce byla sbírána terénní data (včetně podílu na terénních měřeních) a následně byl proveden kompletní popis a zhodnocení pilotní zkoušky provedené v roce 2010, včetně komplexního vyhodnocení stopovacích zkoušek. Bylo provedeno celkové zhodnocení a diskuse jejich výsledků.

7 Citovaná literatura

- Abraham, W.-R., Nogales, B., & Golyshin, P. N. (2002). Polychlorinated biphenyl-degrading microbial communities in soils and sediments. *Current Opinion in Microbiology, Volume 5, Issue 3* , 246–253.
- Borja, J., Taleon, D. M., Auresenia, J., & Gallardo, S. (2005). Polychlorinated biphenyls and their biodegradation. *Process Biochemistry, Volume 40, Issue 6* , Pages 1999-2013.
- Bruthans, J. (2008). Vyhodnocení stopovací zkoušky na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem. *Přírodovědecká fakulta, Universita Karlova v Praze*.
- DeVor, R. (2008). Dechlorination comparison of mono-substituted PCBs with Mg/Pd in different solvent systems. *Chemosphere, Volume 73, Issue 6* , 896–900.
- Drmla, P. (2010). Protokol o předání a převzetí vrtu. *Petr DRMLA - STUDNĀŘSTVÍ* .
- Elliott, D., & Zhang, W.-x. (2001). Field assessment of nanoscale bimetallic particles for groundwater treatment. *Environ Sci Technol, 35 (24)* , 4922-4926.
- EPA, U. S. (2008). Nanotechnology for site remediation fact sheet. *Solid Waste and Emergency Response (5203P)* .
- Field, J. A., & Sierra-Alvarez, R. (2008). Microbial transformation and degradation of polychlorinated biphenyls. *Environmental Pollution* , 1-12.
- Goho, A. (2005). Special treatment: Tiny technology tackles mega messes. *Science News, Volume 167, Issue 17* , 266-268.
- Haddock, J., Horton, J., & Gibson, D. (1995). Dihydroxylation and dechlorination of chlorinated biphenyls by purified biphenyl 2,3-dioxygenase from pseudomonas sp. strain LB400. *Journal of bacteriology, Vol 177, No. 1* , 20–26.
- Holoubek, I., Matoušek, M., & Matoušek, J. (2003). Úvodní národní inventura persistentních organických polutantů v České republice. Projekt GF/CEH/01/003. *TOCOEN, s.r.o., Brno* .
- Huang, Y. H., & Zhang, T. C. (2005). Effects of dissolved oxygen on formation of corrosion products and concomitant oxygen and nitrate reduction in zero-valent iron systems with or without aqueous Fe²⁺. *Water research 39(9)* , 1751–1760.
- Jelínek, J., & Sekyrová, B. (2010). Sanační práce a monitoring kvality podzemní a povrchové vody a zeminy v areálu bývalé obalovny SSŽ Karlovy Vary v Rožmitále pod Třemšínem. *Závěrečná zpráva za rok 2009, Aquatest a.s, Praha* .
- Jelínek, J., & Sekyrová, B. (2009). Sanační práce a monitoring kvality podzemní a povrchové vody a zeminy v areálu bývalé obalovny SSŽ Karlovy Vary v Rožmitále pod Třemšínem. *Závěrečná zpráva za rok 2008, Aquatest a.s, Praha* .

- Jurčová, I. (2001). Studium metabolismu aerobní bakteriální degradace PCB. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze*.
- Kikuchi, R., Santos, S. M., & Gerardo, R. (2006). Potential risk of remaining PCBs and management strategies in Europe. *Environmental biotechnology* 2 (2), 69-77.
- Klímková, Š. (2009). Povrchové úpravy železných nanočástic ke zlepšení jejich vlastností pro in-situ reduktivní dechloraci organických kontaminantů. *Technická univerzita v Liberci*.
- Konečná, Z. (2007). Současný stav PCB v České republice. *Vysoká chemicko-technologická v Praze, fakulta Potravinářské a biochemické technologie*.
- Kozubek, P., & Nekolná, J. (1999). Analýza rizik spojených s kontaminací horninového prostředí PCB a NEL v areálu obalovny Rožmitál pod Třemšínem. *Závěrečná zpráva. AQUATEST – Stavební geologie a.s.*
- Lacinová, L., Šuráňová, R., & Peterka, R. (2007). Příprava a provedení pilotní aplikace nanoželeza pro sanaci PCB na lokalitě Rožmitál pod Třemšínem. *Aquatest a.s. Praha*.
- Latif, B. (2006). Nanotechnology for site remediation: fate and transport of nanoparticles in soil and water systems. *ECOS Student, University of Arizona. U.S. Environmental Protection Agency*.
- Li, X.-q., Elliott, D. W., & Zhang, W.-x. (2006). Zero-valent iron nanoparticles for abatement of environmental pollutants: materials and engineering aspects. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences, Volume 31, Issue 4*, 111–122.
- Liang, L., Korte, N., Gu, B., Puls, R., & Reeter, C. (2000). Geochemical and microbial reactions affecting the long-term performance of in situ 'iron barriers'. *Advances in Environmental Research, Volume 4, Issue 4*, 273-286.
- Lien, H.-L., Elliott, D. W., Sun, Y.-P., & Zhang, W.-X. (2006). Recent progress in zero-valent iron nanoparticles for groundwater remediation. *Journal of Environmental Engineering and Management, Vol. 16, No. 6*, 371-380.
- Lowry, G. V., & Johnson, K. M. (2004). Congener-specific dechlorination of dissolved PCBs by microscale and nanoscale zero-valent iron in a water/methanol solution. *Environ. Sci. Technol.* 38, 5208-5216.
- Masciangioli, T., & Zhang, W. (2003). Environmental technologies at the nanoscale. *Environ Sci Technol.* 2003 Mar 1, 37(5), 102-108.
- Mikszewski, A. (2004). Emerging technologies for the in situ remediation of PCB-contaminated soils and sediments: bioremediation and nanoscale zero-valent iron. *National Network for Environmental Management Studies Fellow. U.S. EPA*.
- Paasivirta, J., Sinkkonen, S., Mikkelsen, P., Rantio, T., & Wania, F. (1998). Estimation of vapor pressures, solubilities and henry's law constants of selected

persistent organic pollutants as functions of temperature. *Chemosphere, Volume 39, Issue 5* , 811-832.

- Paděrová, V. (2006). Studium mechanismů toxicity polychlorovaných bifenyly v systémech in vitro: inhibice mezibuněčných spojení. *Přírodovědecká fakulta Masarykovy univerzity, Brno* .
- Pešičková, K., Bervic, P., & Sekyrová, B. (2003). Aktualizovaná analýza rizik plynoucích ze znečištění horninového prostředí a podzemních vod v areálu bývalé obalovny Rožmitál pod Třemšínem. *Závěrečná zpráva. AQUATEST – Stavební geologie a.s.*
- Petrlík, J. (2005). *PCB*. Získáno 2010, z Budoucnost bez jedů: <http://www.bezjedu.arnika.org/chemicke-latky/polychlorovane-bifenyly-pcb>
- Salava, P. (2004). Projekt vědy a výzkumu VaV/730/2/0 (Závěrečná zpráva). *Ekosystem spol. s r.o.*
- Sequensová, M., & Landa, I. (2008). Laboratorní zkoušky migrace nanoželeza využívaného pro sanaci vybraných látek. *Fakulta životního prostředí, ČZU, Praha* .
- Totevová, S., Prouza, M., Brenner, V., & Demnerová, K. (1997). Bakteriální degradace PCB. *Chem. Listy 91* , 858 - 866.
- Waska, K. (2008). Nové metody dekontaminace horninového prostředí: Sanace podzemních vod s využitím nanočástic elementárního železa. *UK v Praze, Přírodovědecká fakulta* .
- Yak, H. K., Wai, C. M., Cheng, I. F., Doyle, J., & Wencla, B. W. (1999). Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls by zero-valent iron in subcritical water. *Environ. Sci. Technol.*, *33* (8) , 1307–1310.
- Zhang, W.-x. (2003). Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview. *Journal of Nanoparticle Research, Volume 5, Numbers 3-4* , 323–332.
- Zhang, W.-x., Wang, C.-B., & Lien, H.-L. (1998). Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catalysis Today, Volume 40, Issue 4* , 387-395.
- Žilková, O., & Čížek, Z. (1997). Identifikace a stanovení vysokých obsahů PCB v technických kapalinách metodou IČ spektrometrie. *Chem. Listy 91* , 884 - 886.