Věstník MŽP ČR, částka 8/2012

3.

METODICKÝ POKYN

odboru environmentálních rizik a ekologických škod pro monitoring procesu přirozené atenuace ropných látek ve vertikálním profilu

Určeno pro:

orgány státní a veřejné správy a organizace v jejich působnosti,

příslušné orgány dle zákona č. 59/2006 Sb., o prevenci závažných havárií, krajské úřady,

Českou inspekci životního prostředí,

soukromé subjekty působící v oblasti ochrany životního prostředí,

ostatní (zejména stávající a nové provozovatele dle zákona č. 59/2006 Sb., o prevenci závažných havárií).

Čl. 1

Úvod

Při odstraňování havarijního znečištění horninového prostředí a podzemních vod ropnými látkami se v dnešní době nabízí možnost využívat ve vhodných případech jako alternativní metody dekontaminace procesu přirozené atenuace. Na základě dosud dostupných metodik je možné určit pomocí matematického modelování a výsledků analýz z monitorovacích vrtů hranice kontaminačního mraku a vybrat indikátory, kterými bude daný proces sledován. K tomu je nutné zvolit vhodné odběrové metody a následné analýzy tak, aby jejich výsledky co nejlépe vypovídaly o stavu atenuace v příslušném monitorovacím vrtu. Proto byla vypracována tato metodika, aby přispěla k objasnění stavu přirozených procesů odbourávání ropných látek v místě havárie prostřednictvím rozboru úrovně geochemických indikátorů s využitím vertikálního vzorkování monitorovacích vrtů.

Pojem přirozená atenuace je souhrnným termínem pro soubor fyzikálních, chemických nebo biologických procesů, které za příznivých podmínek a bez lidského zásahu snižují hmotnost, objem, koncentraci, mobilitu či toxicitu jednotlivých složek znečištění v podzemní vodě a horninovém prostředí. Zahrnují fyzikální, biologickou nebo chemickou degradaci, biologickou a chemickou stabilizaci, disperzi, ředění, sorpci a odtěkání (EPA/625/K-98/001, 1998). Přirozená atenuace probíhá na všech kontaminovaných lokalitách, ale její druh, intenzita a účinnost se liší v závislosti na hydrogeologických podmínkách příslušné lokality a typu i koncentraci znečištění. Jako výhodné se jeví její využití především u havárií, kde se nejedná o průběžnou dotaci prostředí škodlivými látkami, ale o jednorázový únik kontaminantu. V rámci procesů atenuace dochází buď ke snižování celkového množství znečištění (fyzikální, biologická a chemická degradace) nebo ke snižování koncentrace znečištění bez snižování jejího celkového množství (hydrodynamická disperze, ředění, odtěkání, biologická a chemická stabilizace). Při posuzování možnosti využití přirozené atenuace jako dekontaminační techniky pro odstranění znečištění příslušné lokality ropnými látkami jsou žádoucí procesy, u nichž dochází ke snižování celkového množství kontaminantu, tzn. procesy fyzikální, biologické a chemické degradace. Pro sledování těchto procesů je nutné provést zhodnocení stavu lokality, které určí rozsah a intenzitu znečištění a charakterizaci kontaminovaného prostředí. Zhodnocení se provádí pomocí určení časového a prostorového vývoje

kontaminačního mraku, kvantifikace procesů degradace kontaminantu pomocí geochemických indikátorů a stanovení probíhajících atenuačních procesů na konkrétním vzorku kontaminovaných vod z příslušné lokality (Innemanová et al., 2001). Na základě určení rozsahu a intenzity znečištění jsou tedy, mimo jiné, stanoveny indikátory procesu přirozené atenuace, pomocí nichž je možné popsat jednotlivé mechanismy degradace kontaminantu probíhající ve směru postupu kontaminace a následně pak, s využitím sítě monitorovacích vrtů, tyto mechanismy sledovat. K tomuto účelu je třeba zvolit správný postup nejen pro odběry vzorků podzemních vod z monitorovacích vrtů, ale také pro analýzy těchto vzorků, jejichž výsledky co nepřesněji charakterizují stav, ve kterém se atenuační proces v určitém okamžiku nachází (Vaculínová, 2007). Výsledkem popsaných postupů je kvalitativní a kvantitativní charakterizace stavu přirozené atenuace na sledované lokalitě.

Čl. 2

Účel a předmět metodického pokynu

Přirozená atenuace se při havarijních únicích ropných látek stále častěji stává součástí dekontaminačních technik. Rozhodujícím procesem u odbourávání ropné kontaminace v podzemních vodách je hydrodynamická biodegradace (Wiedemeier et al., 1995), která má velký význam především z hlediska destrukce polutantu. Aby bylo možné konstatovat, že proces biologického odbourávání kontaminantu na příslušné lokalitě probíhá, musí být splněno několik podmínek, mezi které patří, že koncentrace polutantu ve směru proudění vody klesá nebo, že dochází ke snižování koncentrace potenciálních akceptorů elektronů (NO_{3^-}, SO_{4^-}, O_2) ve srovnání s neznečištěnou oblastí. Stanovení těchto koncentrací v monitorovacích vrtech je možné provést s využitím správného postupu odběru vzorků podzemních vod a vhodných analýz in situ. Proto předkládaná metodika popisuje proces sledování přirozené atenuace v rámci monitorovacích vrtů zaměřený na správné postupy při odběrech vzorků podzemních vod, volbu indikátorů atenuace, metody jejich stanovení a interpretaci výsledků měření směřující ke kvalitativní i kvantitativní charakterizaci probíhajících procesů.

Čl. 3

Nástin problematiky

V rámci vyžití procesů přirozené atenuace jako možné dekontaminační techniky při havarijním úniku ropných látek jsou důležité procesy, při nichž dochází k destrukci kontaminantu a jeho následnému odbourávání. Jedná se zejména o biodegradaci, která probíhá oxidačně-redukčními reakcemi. Průběh těchto reakcí umožňují mikroorganismy dodáním aktivační energie, ale pouze u těch reakcí, z nichž získají větší energii, než by vydaly pro jejich aktivaci. Oxidačně- redukčními procesy dochází k oxidaci donorů elektronů a redukci akceptorů elektronů. Donory elektronů zahrnují přírodní organický materiál a ropné uhlovodíky. Akceptory elektronů jsou ty složky, které se v podzemní vodě nacházející v relativně oxidovatelném stadiu. Mezi nejdůležitější akceptory elektronů řadíme rozpuštěný kyslík (O_2), dusičnany (NO_{3^-}), různě hydratované formy trojmocného železa (dále jen Fe_{III}), sírany ($SO_4$2-), oxid uhličitý (CO_2) a v některých případech také různě hydratované formy čtyřmocného manganu (dále jen Mn_{IV}), (Bedient at al., 1999, Wiedemeier at al., 1995). Pokud jsou ropné uhlovodíky využívány jako primární donory elektronů pro bakteriální metabolismus, jsou obvykle zcela degradovány nebo detoxifikovány. Pokud ropné uhlovodíky nejsou přítomny v dostatečném množství, aby sloužily mikroorganismům jako primární substrát, mohou být i za těchto podmínek degradovány, přičemž mikroorganismy budou získávat většinu energie z alternativních substrátů. Podle přítomnosti či nepřítomnosti rozpuštěného kyslíku ve vodě je dále rozlišována biodegradace aerobní a anaerobní. V případě aerobní respirace slouží jako terminální akceptor elektronů ve vodě rozpuštěný kyslík, v případě anaerobní respirace ionty NO_3^-, SO_4^{2-}, Fe_{III}, Mn_{IV} nebo CO_2 (Godsy, 1994, Bedient et al., 1999).

U ropných látek je obecně známo, že přirozená biodegradace probíhá přednostně v aerobním

prostředí. Výsledky studií ale ukazují, že anaerobní procesy v biodegradaci rozpuštěných ropných uhlovodíků jasně dominují. Aerobní biodegradace sice probíhá přednostně a mnohem rychleji, ale vzhledem k poměrně nízké rozpustnosti kyslíku ve vodě dochází k rychlému přechodu systému do anaerobních podmínek (pozaďové hodnoty koncentrace dusičnanů a síranů v podzemní vodě jsou obvykle mnohem vyšší než hodnoty kyslíku), (Newell et al., 1995, Bedient et al., 1995, Kao, Wang, 2001). Výjimkou mohou být kolektory s významnou reaerací podzemní vody.

Oxidačně-redukční reakce probíhají v pořadí odpovídajícímu množství uvolněné energie, od nejvyšších hodnot po nejnižší.

Proto by se dalo předpokládat, že energeticky výhodnější reakce by měla probíhat až do úplného vyčerpání příslušného akceptoru elektronů a že až poté by mělo dojít k přechodu na využívání dalšího v řadě méně výhodnějšího akceptoru. Jak ale ukazuje Obr. 2 přílohy 2 této metodiky, řada látek má rovnovážné koncentrace srovnatelné a může tak docházet k překryvům redukčních zón. V terénu byl tento překryv pozorován a může být způsoben například následujícími procesy:

- reakce mající velmi podobný energetický potenciál mohou probíhat současně, pokud je koncentrace více upřednostňovaného akceptoru snížena (např. aerobní oxidace a redukce dusíku nebo redukce síranu a metanogeneze),
- při odebírání vzorků z monitorovacích vrtů může v závislosti šířky odběrového intervalu k jednotlivým redukčním zónám anebo k tloušťce kontaminačního mraku dojít k promíchání vody z různých vertikálních redukčních oblastí (=> přítomnost více akceptorů elektronů) nebo k promíchání s vodou mimo oblast znečištění, kde biodegradace neprobíhá (=> zastření vyčerpání některého z akceptoru elektronů nebo přítomnosti produktů metabolismu). Snížení rizika překryvu redukčních zón vlivem odběru vzorků z monitorovacích vrtů může být dosaženo správnými technikami odběru vzorků vod ve vertikálním profilu vrtu.

Během biodegradace dochází ke změnám geochemických vlastností podzemní vody. Dochází ke snížení koncentrace příslušných akceptorů elektronů a ke vzniku jejich redukovaných forem v důsledku redukčních reakcí. Výsledkem biodegradace je pak podzemní voda s nízkým redoxním potenciálem a zvýšenou koncentrací kovů. Zvýšená koncentrace kovů jako jsou Pb^{2+} a Zn^{2+} je důsledkem rozpouštění hydratovaných oxidů Mn^{IV} a Fe^{III} obsažených v pevné fázi, na kterých byly původně adsorbovány. Během aerobní respirace, denitrifikace, redukce trojmocného železa a síranové redukce dochází také ke zvýšení celkové alkality.

Ve smyslu výše uvedených procesů je rovněž nutný výběr indikátorů atenuace. V úvahu připadají jako indikátory přirozené atenuace akceptory elektronů vstupující do biodegradačních reakcí: O_2, NO_3-, a $SO_4$2-, složky vznikající během biodegradačních reakcí: Mn^{2+}, Fe^{2+}, HS^-, CH_4, (NO_2^-) a další charakteristiky prostředí, které jsou v důsledku biodegradačních reakcí měněny (pH, alkalita, oxidačně-redukční potenciál). V závorce je uveden redukovaný meziprodukt, který může podléhat další redukci. HS- jsou zde uvedeny jako převažující reprezentace souhrnu H_2S, S^{2-} a HS^- pro běžně se vyskytující hodnoty pH kolem 6. CO_2, N_2 a H_2O, které vznikají jako reakční produkty při atenuaci, nelze sledovat, protože, se vyskytují v prostředí i z jiných zdrojů. Kvantitativní vypovídací hodnotu rovněž nemá sledování sulfidů, protože mohou vstupovat do reakcí s kovy přítomnými ve vodě a vylučovat se jako nerozpustné staženiny. Jako souhrnný indikátor atenuace tedy bude sloužit poměr koncentrace akceptorů elektronů vyčerpaných z podzemní vody na atenuaci k celkové koncentraci akceptorů elektronů, které byly pro atenuaci k dispozici.

Výsledky sledování přirozené atenuace bude tedy nejlépe vyjádřit jako vyčerpávání biodegradační kapacity podzemní vody, tj. schopnosti přijímat do svých rozpuštěných složek

elektrony ze substrátu - ropných látek. Využití tohoto indikátoru k charakterizaci procesu atenuace je cílem zpracované metodiky.

Čl. 4

Výklad pojmů

Přirozená atenuace (PA) - spolupůsobení procesů biodegradace, disperze, rozpouštění, sorpce, odtěkání nebo chemické a biologické stabilizace, které za vhodných podmínek a bez lidského zásahu snižují hmotnost, mobilitu, objem nebo koncentraci jednotlivých složek znečištění v horninovém prostředí a v podzemní vodě

Biodegradace - proces, při kterém dochází za působení mikroorganismů k částečnému nebo úplnému rozkladu látek (kontaminantů)

Stratifikované vzorkování - je druh opakovaného řadového odběru, při němž se vzorky odebírají z různých hloubek ve vertikální ose vzorkovaného objektu. Poloha odběru musí být definována a dokumentována

Indikátory atenuace - parametry kvalitativně hodnotící proces přirozené atenuace

Čl. 5

Příloha metodického pokynu

Popis postupu - metodická část a rozbor výsledků - je uveden v příloze tohoto pokynu.

Další informace a příklady, týkající se teoretického průběhu redoxních procesů a příklad aplikace metodiky, které přibližují a ilustrují vybrané kroky předkládaného metodického pokynu, je možno nalézt na webových stránkách MŽP, konkrétně na adrese http://www.mzp.cz/cz/metodicke_pokyny_odboru_enviro_rizik

Čl. 5

Tento metodický pokyn nabývá účinnosti dnem vydání

V Praze dne 31. srpna 2012

Ing. Karel Bláha, CSc., v. r.

ředitel odboru environmentálních rizik a ekologických škod

Popis postupu

Metodická část

Geochemické indikátory přirozené atenuace

Sledování geochemických indikátorů PA hraje při procesech odbourávání ropných látek velmi významnou roli. Jde o hydrogeologická a geochemická data, která mohou být použita k nepřímému určení hlavního typu atenuačního procesu probíhajícího na příslušné lokalitě a ke kvantifikaci procesů, které vedou ke snížení koncentrace znečištění na požadovanou úroveň (biodegradace). Pokud by bylo hodnocení procesu přirozené atenuace založeno pouze na monitoringu koncentrací kontaminantu, nebylo by možné určit, zda nedochází ke snižování koncentrace ropných látek procesem ředění nebo sorpcí na matrici kolektoru (Vaculínová, 2007). Při hledání indikátorů je tedy upřednostňováno využití akceptorů elektronů nebo metabolických produktů, tedy složek

vznikajících biodegradačními reakcemi. Monitorování geochemických indikátorů umožňuje charakterizovat procesy probíhající v podzemní vodě kontaminované ropnými látkami, mezi které patří snižování množství terminálních akceptorů elektronů jako ukazatele oxidačních procesů, výskyt metabolických produktů vznikajících během atenuačních procesů a charakteristika prostředí z redoxního hlediska.

U kontaminace ropnou havárií je nutné se v první fázi zaměřit na sledování koncentrace látek charakterizujících kontaminant ve vzorcích podzemních vod, tedy charakteristických ropných uhlovodíků (BTEX, alkany, polyaromáty apod.), případně MTBE. Sledování koncentrací těchto látek však vede většinou pouze k určení úbytku kontaminantu, ne k popisu procesů podílejících se na odbourávání kontaminace. V druhé fázi je tedy třeba se zaměřit na procesy biodegradace ropných uhlovodíků, které lze specifikovat a kvantifikovat pomocí sledování chemismu podzemní vody. Pro kvantifikaci lze použít dva základní druhy indikátorů a to akceptory elektronů, které do biodegradačního procesu vstupují společně s ropnými uhlovodíky, a pak konečné produkty jejich redukce, viz Tab. 1.

Tabulka 1 Akceptory elektronů, redukované formy a meziprodukty biodegradace

Výchozí forma	**Běžným způsobem stanovitelné meziprodukty redukce**	**Zredukovaná forma**
O_2	-	H_2O, OH *)
NO_3^-	NO_2-	N_2
Mn^{IV}	-	Mn^{2+}
Fe^{III}	-	Fe^{2+}
SO_4^{2-}	-	H_2S, HS^-,S^{2-} *)
CO_2	-	CH_4

*) v závislosti na pH

Pomocí úbytku akceptorů elektronů, lze kvantifikovat procesy, které jsou založeny na redukci O_2, NO_3^- a SO_4^{2-}. Kvantifikace se provádí na základě poklesu koncentrace O_2, NO_3^- a SO_4^{2-} v kontaminované vodě proti vodě nekontaminované.Biodegradační procesy, při kterých dochází k redukci Mn^{IV}, Fe^{III} a CO_2 však takto kvantifikovat nelze. Zdrojem Mn^{IV} a Fe^{III} je většinou matrice kolektoru, proto nelze sledovat jejich úbytek od původních hodnot chemismu podzemní vody. CO_2 rozpuštěný v podzemní vodě se mimo procesů biodegradačních účastní také celé řady dalších procesů, proto lze jeho koncentrace využít pouze jako zesilující důkaz procesu metanogeneze. Jeho úbytek lze pak sledovat na základě měření alkality. V rámci procesu kvantifikace tedy stanovujeme redukovanou formu Mn^{2+}, Fe^{2+} a CH_4, vznikající při využívání CO_2 jako akceptoru elektronů.

U Mn^{2+} a Fe^{2+} může docházet k jejich vysrážení do pevné fáze vznikajícími S^{2-}, pak ale nelze pro kvantifikaci oxidačně redukčních procesů použít jiné indikátory. V tomto případě pro kvantifikaci daného procesu použijeme pouze úbytek koncentrací O_2 a hodnot alkality jako podpůrného důkazu.

HS- jsou jako konečný produkt redukce SO_4^{2-} velmi nestabilní, může docházet k jejich srážení se vznikajícím redukovaným železem, manganem a případně dalšími kovy, proto pro kvantifikaci

biodegradačního procesu redukcí síranů používáme pouze stanovení úbytku síranů. V případě procesu redukce NO_3^- kvantifikujeme proces základě úbytku NO_3^- z důvodu analytického omezení při stanovení konečného produktu N_2.

V rámci biodegradace ropných uhlovodíků jsou tedy komponentami, které specifikují a kvantifikují probíhající proces biodegradace O_2, NO_3^-, SO_4^{2-}, Mn^{2+}, Fe^{2+} a CH_4. Tyto komponenty řadíme mezi základní geochemické indikátory, viz Tab. 2, které by měly být vždy sledovány (Innemanová et al., 2001). Jsou to indikátory nezbytné pro kvantifikaci oxidačně-redukčních procesů atenuace, resp. biodegradace.

Tabulka 2 Geochemické indikátory přirozené atenuace

Indikátor	**Charakteristika**
ORP (Redox potenciál)	Odráží relativní oxidační nebo redukční vlastnosti podzemní vody. Je ovlivňován typem biologické degradace organických sloučenin.
O_2	Terminální akceptor elektronu < 0,5 g/l indikuje anaerobní podmínky. Voda ochuzená o kyslík putuje prostředím rychleji než kontaminanty
NO_3^-	Terminální akceptor elektronu při nepřítomnosti O_2. Denitrifikace probíhá přes NO^{2-} na N_2.
Mn^{2+}	Indikuje redukci MnIV při mikrobiální degradaci organických sloučenin za nepřítomnosti O_2, NO_3^-
Fe^{2+}	Indikuje redukci FeIII při mikrobiální degradaci organických sloučenin za nepřítomnosti O_2, NO_3^- a Mn^{IV}
SO_4^{-2}	Terminální akceptor elektronu při anaerobní mikrobiální respiraci. Redukuje se na HS^- a může tvořit pevné sloučeniny s rozpuštěnými těžkými kovy.
CH_4	Přítomnost dokazuje degradaci organických sloučenin metanogenezí za velmi nízkého redox potenciálu podzemní vody. Jeho stanovení je drahé a obtížné.

Sledování úbytku akceptorů elektronů v porovnání s pozadím, tzn. původním chemismem podzemní vody je označováno za nepřímý důkaz biodegradace, proto je třeba ve většině případů sledovat další indikátory, které vedou k přímým důkazům probíhajících redukčních procesů. Jedná se o tzv. doplňkové indikátory, viz Tab. 3 (Innemanová et al., 2001).

Tabulka 3 Doplňkové geochemické indikátory přirozené atenuace

Indikátory	**Charakteristika**
HS^-	Indikuje anaerobní mikrobiální degradaci
pH	5 < pH < 9 optimální pro většinu bakterií participujících na biodegradaci

EPIS

CO_2	2x vyšší než pozadí indikuje aerobní oxidaci
alkalita	Zjištění pufrační kapacity podzemní vody. Souvisí s bilancí forem CO_2
H_2	Indikátor míry anaerobních procesů
konduktivita	Indikace ověření identity vzorků (stejná zvodeň)

Mezi tyto doplňkové indikátory patří např. již zmiňované HS^-, které jsou konečným produktem biodegradace ropných uhlovodíků redukcí $SO_4$2-. Pro kvantifikaci oxidačně - redukčního procesu sice nejsou příliš vhodné, ale jejich přítomnost je přímým důkazem redukce síranů organickou hmotou. SO_3^{2-} se v podzemních vodách v měřitelných koncentracích obvykle nevyskytují díky jejich vysoké nestabilitě.

Podobně může být pro potvrzení biodegradačního procesu redukcí NO_3- využito jako doplňkového indikátoru koncentrace NO_2^-. Vzniká vždy jako meziprodukt procesu redukce NO_3^- (Burland, Edwards 1999).

Jako další podpůrné důkazy procesu odbourávání ropných uhlovodíků mohou být sledovány změny pH, alkalita, konduktivita, ORP, které jsou základními ukazateli chemismu podzemních vod. V tomto případě se jedná o indikátory potvrzující obecně biodegradační procesy, které jsou velmi důležité pro interpretaci chemismu a hodnocení úbytku kontaminantů.

Při výběru sady doplňkových indikátorů je však třeba vždy brát zřetel na danou situaci příslušné kontaminované lokality a případně ji doplnit o chemické látky, které nejsou uvedeny ve výčtu geochemických indikátorů.

Stratifikované odběry vzorků podzemních vod

Složení podzemní vody v konkrétním místě je charakterizováno různými fyzikálními, chemickými a biologickými procesy jak přírodními tak antropogenními. Obecně lze říci, že podzemní voda v neovlivněném stavu je v hydrogeochemické rovnováze s prostředím, ve kterém se vyskytuje, přičemž její složení je dáno pohybem vody v horninovém prostředí. Zásadní význam však v podzemní vodě má vertikální zonálnost, která se projevuje zejména v případech antropogenního znečištění horninového prostředí a podzemní vody (MŽP, 2007). Při vzorkování podzemních vod v podstatě rozlišujeme dva základní typy vzorků a to prosté (bodové) a směsné. Prosté bodové vzorky vypovídají o složení podzemní vody v daném bodě odběru, zatímco směsné vzorky jsou prostorově nebo časově závislé průměrné vzorky. V případě odběru vzorků z vrtů, kdy složení podzemní vody je vhledem ke kontaminaci stratifikováno, nelze využít vzorkování směsné, které by vypovídalo v podstatě o průměrné koncentraci kontaminantu v podzemní vodě. Vzorkování je tedy nutné provést odběrem vzorků v jednotlivých vrstvách, které bude mít dostatečnou vypovídací schopnost nejen pro posouzení vertikálního rozdělení sledovaných analytů, ale také o hydrochemických procesech, které v podzemní vodě probíhají a které jsou v rámci atenuačních procesů popisovány pomocí geochemických indikátorů. Nevýhodou vzorkování v samostatných vrstvách může být, že jsou získávány bodové informace o koncentracích v určitých intervalech zvodnění, které neposkytují představu o koncentracích v celé výšce kontaminačního mraku. Tento nedostatek však lze odstranit vzorkováním především v nejvíce propustných zónách kolektoru, kterými kontaminace proudí.

Vzorkovací technika

Pro odběry vzorků podzemních vod z vrtů existuje mnoho odběrových zařízení. Ne všechna jsou však vhodná pro stratifikované vzorkování, při kterém musí být zajištěn odběr z předem stanovené hloubky vrtu, tzn. přímo z dané vrstvy. U tohoto druhu odběru musí být použito takového vzorkovacího zařízení, které po jeho instalaci do příslušné vzorkované vrstvy (hloubky) zajistí, že při odběru nedojde k promíchání jednotlivých vzorkovaných vrstev ve vrtu. Obecně lze konstatovat, že pokud vzorkovač neumožní v libovolné úrovni zkoumaného objektu pod hladinou vody odebrat podzemní vodu toho složení, jaké se v příslušnou dobu nachází v místě zapuštění vzorkovače nebo je toto složení při manipulaci se vzorkovačem v objektu jakkoli ovlivněno, není vzorkovač správně vybrán pro účely monitoringu (Krajča, 2006). Takto získané vzorky nelze považovat za spolehlivé.

Výše uvedené podmínky pro zonální odběr vzorků podzemních vod z monitorovacích vrtů splňuje několik druhů vzorkovačů např. komorové, pístové, zonální apod. (Čermák, Janků, 2006; MŽP, 2007) nebo odběrová čerpadla, která se jeví pro monitorování průběhu atenuačního procesu jako nejvhodnější. Obecně lze pro tento druh vzorkování použít zařízení pneumatická nevylučující styk vzorků s plynem (např. malé pneumatické čerpadlo), zařízení pneumatická vylučující styk s plynem (např. pulzní pneumatická čerpadla), zařízení elektrická nevylučující styk vzorků se vzduchem (např. elektricky poháněné peristaltické čerpadlo) a zařízení elektrická vylučující styk vzorků se vzduchem (např. výtlačná elektrická čerpadla), (Krajča, 2006). Při volbě čerpadla je nutné zohlednit druhy sledovaných chemických látek v odebíraném vzorku a také režim práce příslušného čerpadla. Pokud má být zvodeň ponechána samovolné destrukci kontaminantu je nutné pro sledování tohoto procesu zvolit typ čerpadla, kterým je možné pracovat při odběru vzorku z příslušné zóny v režimu „Low- Flow with Minimal Drawdown“, tzn. při velmi nízkém průtoku s nepatrnou depresí. Tuto podmínku splňují především elektrická bateriová, nízkonapěťová nebo na střídavý proud konstruovaná výtlačná čerpadla speciálně určená ke vzorkování podzemních vod. Jedná se o malá čerpadla omezeného výkonu, která nezpůsobují velké snížení hladiny, a lze jimi odebrat potřebné objemy vzorků vod. Nejčastější jsou typy rotační na pohon 220 V nebo bateriové (6-24 V), lze však použít také čerpadla vibrační elektromagnetické nebo pneumatické s plochou membránou, peristaltické nebo pulzní pneumatické s válcovou membránou. V případě monitorovacích vrtů, jejichž hloubka nepřesáhne hodnotu 7-8 m lze také využít sacích čerpadel s rotorem umístěným na povrchu a sacím košem zapuštěným pod hladinou podzemní vody v příslušné zóně. U těchto typů čerpadel však hrozí, že sací podtlak způsobí porušení rovnováhy plynů rozpuštěných ve vodě. Podobně lze také využít membránových čerpadel, kdy sací koš je opět ponořen do příslušné zóny ve vrtu, přičemž čerpadlo je mělce ponořeno pod hladinou vody, tato čerpadla lze použít až do hloubek 130 m.

Odběry vzorků

Stratifikované (zonální) vzorkování je proces, při kterém jsou odebírány vzorky podzemní vody z přirozeně odlišně se vytvářejících hydrochemických zón. Zonální vzorkování lze provádět jak mobilní technikou (hloubkovými vzorkovači i čerpadly), tak technikou umístěnou trvale ve vzorkovaném objektu (čerpací). Volba techniky je závislá na finanční a technické náročnosti procesu. Využití jednorázového mobilního vzorkování bývá v některých případech nákladnější než trvalé vybavení objektu vhodným zařízením, které zjištěné zóny proudění ve vrtu rozdělí a umožní několikanásobné vzorkování v příslušném časovém rozmezí.

Proto při sledování procesu přirozené atenuace se využije trvalé instalace vzorkovacího zařízení na příslušné lokalitě. Každým zapouštěním vzorkovacího zařízení do vrtu dochází vždy k zatlačení svrchní části vrstvy vodního sloupce do hlubších partií, což znamená porušení ustáleného stavu a zonálnosti ve vrtu. Obnovení přírodního stavu prostředí vždy trvá min. několik dnů, proto je výhodnější instalovat do vrtu trvalé zařízení k odběru vzorků, čímž je eliminováno riziko promíchávání jednotlivých zón ve vrtu a následné časové zdržení při každém odběru z

monitorovacího vrtu.

Sestavení vzorkovacího zařízení

Před přípravou zařízení ke stratifikovanému vzorkování je nutné znát podrobně geologické a hydrogeologické poměry příslušné lokality. Jsou jimi litologický charakter lokality, vertikální geologický profil, zrnitostní charakteristika sedimentů, obsah organických a jílových částic, míra a typ propustnosti, rychlost proudění podzemní vody, úroveň hladiny podzemní vody pod terénem, její základní fyzikálně chemické vlastnosti apod. Na základě znalosti geologických a hydrogeologických poměrů lokality se stanoví zóny ve vertikálním profilu monitorovacího vrtu. Podle počtu zón a jejich rozmezí v příslušných hloubkách vrtu se kompletuje odběrový systém obsahující příslušný počet odběrových zařízení a souvisejících komponentů. Jak je uvedeno výše pro stratifikované odběry vzorků podzemních vod je vhodné využít čerpadel, u nichž lze regulovat vydatnost čerpání dle vydatnosti přítoku do vrtu tak, aby při samotném odběru nedošlo k poklesu hladiny vody ve vrtu. Odběrová zařízení se tedy sestaví do systému, který je pak jako celek nainstalován do monitorovacího vrtu. Možností sestavení odběrové techniky jako celku je mnoho a jsou závislé na typu monitorovacích vrtů na příslušné lokalitě. Možná sestavení vzorkovací techniky uvádí Schémata 1 a 2 uvedená v Příloze 1 této metodiky. Po instalaci vzorkovacího zařízení je nutné ponechat vrt v klidovém stavu po dobu nejméně několika dní, v některých případech i měsíců, aby došlo k ustálení zonálního rozdělení vody ve vrtu.

Materiály vzorkovací techniky

Části vzorkovacího zařízení, které při odběrech vzorků přichází do styku s odebíraným médiem (hadice, přepážky, spojky, roury, čerpadla apod.), musí být z materiálů, které nijak neovlivní výsledné hodnoty analýz. Naopak také musí splnit podmínku odolnosti vůči kontaminantům. Vzhledem k druhům monitorovaných indikátorů je vhodné použití materiálů z plastu, zejména pak je doporučeno využít teflon (PTFE) nebo tvrzených PVC, které mají dobrou odolnost z hlediska organických látek na bázi aromátů a ropných produktů, a také vhodné mechanické a povrchové sorpční vlastnosti. V některých případech, kdy to výběr indikátorů umožní lze také využít polyetylen nebo polyamid.

Odběr vzorku

Základním předpokladem správného odběru vzorku je především zajištění jeho reprezentativnosti, což znamená, že vzorek musí reprezentovat podzemní vodu v kolektoru a ne vodu přímo v daném vrtu. Před samotným odběrem vzorků z příslušné zóny vrtu se proto provádí pozvolné odčerpávání vody z příslušné zóny, při kterém je nutné sledovat hladinu vody ve vrtu a vybrané parametry (teplota, pH, vodivost, O_2, apod.). Odčerpávání by mělo probíhat až do ustálení sledovaných parametrů při minimálním poklesu hladiny podzemní vody ve vrtu. Po dosažení těchto podmínek jsou odebrány příslušné objemy vzorků vod do vzorkovnic, které jsou předem připraveny dle druhů analytického stanovení. Při samotném odběru je třeba zabránit víření a provzdušňování vzorku, dále je také třeba se vyhnout aplikaci nižšího tlaku, než je atmosférický, aby bylo minimalizováno odplynění vzorku. Odebrané vzorky by měly být v rámci sledování geochemických indikátorů neprodleně analyzovány nebo v případě náročnějších analýz při zachování podmínek temna a chladu co nejrychleji dopraveny do laboratoře k analýzám.

Metody stanovení indikátorů PA

Sledované indikátory přirozené atenuace je nutné analyzovat přímo na místě odběru vzorků. Část indikátorů, na základě nichž je mimo jiné také určováno ustálení podmínek dané vrstvy vrtu (O_2, ORP, vodivost, pH a teplota), je vhodné měřit přímo při čerpání podzemní vody z příslušné

zóny vrtu. Ukazatele vypovídající o oxidačně redukčním stavu prostředí - NO_2^-, NO_3^-, CH_4, sírany a formy redukované síry (SO_4^{2-}, HS^-), železa a manganu je vhodné analyzovat bezprostředně po odběru pomocí přenosné analytické techniky. Důvodem je náchylnost sledovaných ukazatelů k chemickým změnám v čase. U všech měřicích zařízení je třeba dbát na jejich pravidelnou údržbu a kalibraci, aby byla zajištěna nejvyšší možná kvalita naměřených dat.

Měření indikátorů in situ

Pro měření charakteristik vypovídajících o ustálení podmínek příslušné vrstvy vrtu (O_2, ORP, vodivost, pH, salinita a teplota), se využije přenosného měřicího přístroje, který je schopen měřit sledované veličiny současně a přímo při čerpání podzemní vody z dané zóny (terénní multiparametrické přístroje). Po ustálení charakteristik, z nichž některé jsou současně i monitorovanými indikátory procesu PA, pak multiparametrickým přístrojem lze stanovit hodnoty těchto indikátorů přímo při odběru vzorku. Přístroje tohoto typu mají malé rozměry a hmotnost. Sonda se osadí do průtočné komory, přičemž při průtoku vody čerpané z dané vrstvy vrtu můžeme na display odečítat hodnoty sledovaných fyzikálně chemických parametrů v příslušném časovém úseku čerpání. Výhodou je, že při měření není čerpaný vzorek ve styku s okolním prostředím, tzn. zejména se vzduchem. Samotné indikátory lze měřit i bezprostředně po odběru vzorku buď jednotlivě, více přístroji, nebo lze využít opět přístroje měřícího parametry současně. Stanovení hodnot indikátorů již v odebraném vzorku lze však považovat za méně přesné.

Analytické stanovení indikátorů

Pro stanovení indikátorů PA jako jsou NO_3^-, SO_4^{2-}, HS^-, CH_4, Fe^{2+} a Mn^{2+} se využije některého z přenosných fotometrických přístrojů, které jsou v současnosti běžně dostupné na trhu a umožní provedení stanovení sledovaných analytů přímo na místě vzorkování, bezprostředně po odběru vzorku. Nejprve se však pomocí testovacích proužků stanoví přibližná koncentrace určovaného indikátoru, na základě které je zvoleno rozmezí měřených koncentrací. Pokud jsou koncentrace měřeného indikátoru vyšší než je horní koncentrační mez dané metody, je třeba vzorek naředit destilovanou vodou.

Pro kontrolu přítomnosti organických látek se provede extrakce 1 litru odebraného vzorku vody dichlormethanem nejpozději do 24 h od odběru na plynovém chromatografu s hmotnostní detekcí v modu SCAN. Zahuštěné extrakty jsou při uchování v mrazničce dostatečně stabilní a lze je analyzovat i po několika měsících. Naměřené chromatogramy se analyzují na příslušných iontech charakteristických pro jednotlivé skupiny hledaných látek. Pro alkany jsou vhodné např. hmotnosti fragmentů 99 a 113 atomových jednotek, pro naftalen 128 atomových jednotek, pro ftaláty 149 atomových jednotek apod.

Rozbor výsledků měření

Průběh atenuace je možné teoreticky popsat za předpokladu dosažení rovnovážných stavů v podzemní vodě. Jak je známo z literatury (Pitter 1999), tohoto stavu obvykle ve vodách není dosaženo a nerovnovážné stavy jsou popsány řadou indexů vyjadřujících odchýlení od rovnováhy. Nicméně pro popis problematiky je možné využít reakcí vycházejících z rovnovážných stavů (Příloha 2 této metodiky). Na základě níže uvedených výpočetních rovnic a s využitím výsledných koncentrací indikátorů PA se vypočtou hodnoty kvantitativních indikátorů atenuace (IA) pro jednotlivé zóny monitorovacího vrtu. Pomocí hodnot IA se dále charakterizuje proces atenuace v celém vertikálním profilu příslušného vrtu.

Bilance akceptorů elektronů

Biodegradační kapacita je dána vztahem (Šráček 2003)

$$\Delta C_e^{ps} = \sum_{i=1}^{M} \Delta c_i^{ps} \cdot n_i \,,$$

(1)

kde

ΔC_e^{ps} ... celková ekvivalentová koncentrace indikátorů atenuace odpovídající donorům elektronů přítomných v podzemní vodě spotřebovaných ve srovnání s pozadím [mmol chemických ekvivalentů.l^{-1}]

Δc_i^{ps} ... rozdíl pozaďové (^{p}) a testované (^{s}) koncentrace i-tého indikátoru atenuace v podzemní vodě [mmol.l^{-1}]

n_i ... množství vyměňovaných elektronů v příslušné poloreakci

Pokud není možné využít koncentrací akceptorů elektronů pozaďové lokality (např. složení vod pozaďových lokalit se výrazně liší od složení sledované lokality), využije se počátečních hodnot ze začátku sledování přímo na vzorkované lokalitě. Takto stanovované biodegradační kapacity ovšem vyjadřují relativní hodnoty ve vztahu k počátku měření. Po vynásobení střední molekulární hmotností uhlovodíků přítomných v podzemních vodách je možné v případě potřeby vypočíst množství organické hmoty připadající na jeden litr vody, které bylo již degradováno. Jednomu milimolu chemických ekvivalentů donorů elektronů odpovídá

$$m_{HC} = \frac{M_{HC}}{b + 4 \cdot a} = \frac{b \cdot A_H + a \cdot A_C}{b + 4 \cdot a} = \frac{\beta \cdot A_H + A_C}{\beta + 4} \text{ mg uhlovodíků se vzorcem } C_a H_b \,,$$

kde

M_{HC} ... molekulová hmotnost uhlovodíku

A_H, A_C ... atomové hmotnosti vodíku a uhlíku

a, b ... stechiometrické koeficienty pro uhlík a vodík

β ... poměr počtu atomů vodíku a uhlíku ve střední molekule uhlovodíku.

Hodnota m_{HC} se pohybuje pro alkany v rozmezí 2.27 - 2.34, pro aromáty nealkylované v rozmezí 2.60 - 3.00. Pro žádný uhlovodík nemůže nabýt menší hodnoty, než 2 (methan) a větší než 3 (čistý uhlík - grafit). Pro motorová paliva lze uvažovat hodnotu mezi 2.30 a 2.40.

V případě, že při odbourávání dochází ke spotřebě síranových iontů za vzniku sulfidových iontů a současně je ve vodě přítomno dvojmocné železo a/nebo mangan (Fe^{2+}, Mn^{2+}), srážejí se železnaté nebo manganaté ionty vznikajícími sulfidovými ionty a koncentrace těchto kovů v roztoku se tím snižuje. Protože množství zredukovaných síranů je ekvivalentní množství vzniklých sulfidů, je množství vysrážených kovů ekvivalentní rozdílu zredukovaných síranů a volných sulfidů ve vodě. Protože součin rozpustnosti FeS ($6{,}310.10^{-18}$) je mnohem menší, než součin rozpustnosti MnS ($2{,}512.10^{-10}$), předpokládáme za přítomnosti obou kovů přednostní tvorbu FeS. Bez újmy na přesnosti lze vzhledem k velmi nízkým koncentracím meziproduktů redukce síranů na sulfidy (Obr. 2 Přílohy 2 této metodiky) psát rovnici (1) ve tvaru

$$\Delta C_e^{ps} = 9 \cdot \Delta c_{SO_4^{2-}}^{ps} + 5 \cdot \Delta c_{NO_3^-}^{ps} + 4 \cdot \Delta c_{O_2}^{ps} + 3 \cdot \Delta c_{NO_2^-}^{ps} - \Delta c_{Fe^{2+}}^{ps} + \Delta c_{HS^-}^{ps} - 2 \cdot \Delta c_{Mn^{2+}}^{ps} - 8 \cdot \Delta c_{CH_4}^{ps}$$

(2)

vztah pro celkovou koncentraci akceptorů elektronů, kterou by bylo možné spotřebovat na biodegradaci při dosažení testované koncentrace produktů redukce je dán vztahem

$$C_e^{pZD} = 9 \cdot c_{SO_4^{2-}}^{p} - c_{SO_4^{2-}}^{s} + 5 \cdot c_{NO_3^-}^{p} + 4 \cdot c_{O_2}^{p} + 3 \cdot c_{NO_2^-}^{p} + \Delta c_{Fe^{2+}}^{sp} - \Delta c_{HS^-}^{sp} + 2 \cdot \Delta c_{Mn^{2+}}^{sp} + 8 \cdot \Delta c_{CH_4}^{sp}$$

(3)

a jako kvantitativního indikátoru průběhu atenuace se použije vztahu

$$IA = \frac{\Delta C_e^{ps}}{C_e^{pZD}} = 1 - \frac{8 \cdot c_{SO_4^{2-}}^{s} + 5 \cdot c_{NO_3^-}^{s} + 4 \cdot c_{O_2}^{s} + 3 \cdot c_{NO_2^-}^{s}}{9 \cdot c_{SO_4^{2-}}^{p} - c_{SO_4^{2-}}^{s} + 5 \cdot c_{NO_3^-}^{p} + 4 \cdot c_{O_2}^{p} + 3 \cdot c_{NO_2^-}^{p} + \Delta c_{Fe^{2+}}^{sp} + 2 \cdot \Delta c_{Mn^{2+}}^{sp} + \Delta 8 \cdot c_{CH_4}^{sp} - \Delta c_{HS^-}^{sp}},$$

(4)

kde

c_i^s ... koncentrace i- tého akceptoru elektronů na sledované lokalitě [mmol.l^{-1}]

c_i^p ... pozaďová koncentrace i- tého akceptoru elektronů [mmol.l^{-1}].

V případě, že známe podrobný průběh methanogeneze včetně výchozích organických látek, jak je popsáno v rovnici (14) Přílohy 2 této metodiky, je třeba nahradit v rovnicích (2) až (4) koeficient 8, kterým se násobí rozdíl koncentrací methanu, koeficientem **4 - β + 2 . γ** .

Kvantitativní indikátor atenuace pak vyjadřuje relativní hodnotu vyčerpání celkového množství akceptorů elektronů, které byly pro atenuaci k dispozici. Pokud bude hodnota indikátoru rovna nule, atenuace ve srovnání s pozadím neprobíhá. Pokud se bude blížit jedné, atenuace je v závěrečné fázi a biodegradační kapacita podzemní vody se blíží vyčerpání. Jako ověření, zda při atenuaci voda ještě obsahuje neodbourané uhlovodíky, je vhodné použití plynové chromatografie (GC/MS) s hmotnostní detekcí látek charakterizujících havarijní znečištění ropnými látkami.

Charakterizace stavu atenuace

Stav atenuace se vyjádří časovým a prostorovým (daným hloubkou vzorkování) průběhem hodnoty indikátoru IA definovaného v předcházející kapitole. Protože může nastat stav, kdy celkové množství akceptorů elektronů je menší, než množství donorů, je třeba ověřit, zda a jaké dosud neodbourané látky se nacházejí ve vodách.

Vzorkovaná podzemní voda je vždy dynamický systém, do kterého jsou postupně z nekontaminovaného prostředí

doplňovány spotřebované akceptory elektronů. Pokud je v čase zaznamenán pokles indikátoru IA, znamená to vzrůst relativního množství akceptorů elektronů, které jsou k dispozici pro biologické odbourávání ropných látek z havárie, proces atenuace se blíží k úspěšnému ukončení znamenajícímu odbourání škodlivých látek uniklých do podzemní vody z havárie a obnovení přirozeného složení podzemních vod. V případě, že dojde k nárůstu IA na hodnoty blízké 1 a s časem se dále nemění, jsou všechny akceptory elektronů ve vodě vyčerpány a biologické odbourávání organických látek nemůže ve sledované lokalitě dále probíhat do doby, dokud nejsou látky uniklé při havárii dostatečně naředěny a nedojde k přísunu akceptorů elektronů z nekontaminovaného okolí. K tomuto stavu může po havárii dojít při průchodu koncentračního maxima kontaminačního mraku bodem vzorkování.

Popisované procesy mohou v různých hloubkách probíhat rozdílnými způsoby a vyhodnocení je nutné provést komplexně pro celý proces jak z časového, tak prostorového hlediska. Příklad praktického použití uvedeného postupu uvádí Příloha 3 této metodiky.

Seznam použitých zkratek

BTEX ... benzen, toluen, etylbenzen a xyleny

GC/MS ... plynová chromatografie s hmotnostní detekcí

IA ... kvantitativní indikátor atenuace

MTBE ... metyl terc-butyl éter

NEL ... nepolární extrahovatelné látky

ORP ... oxidačně - redukční potenciál

PA ... přirozená atenuace (angl. natural attenuation)

PTFE ... polytetrafluoretylen

PVC ... polyvinylchlorid

Schéma 1 Soustava vzorkovacích čerpadel umístěných samostatně ve vnitřních pažnicích

EPIS

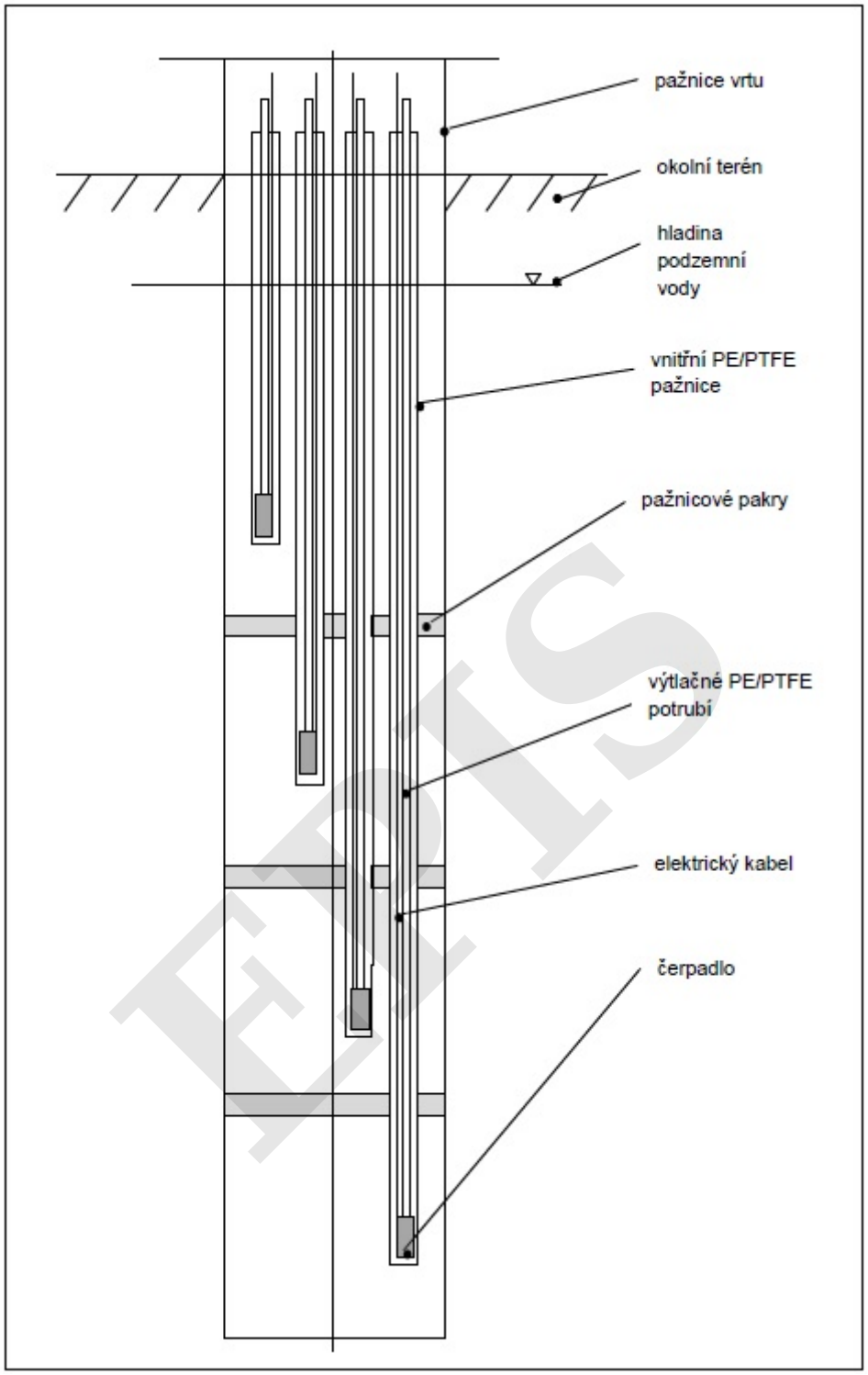
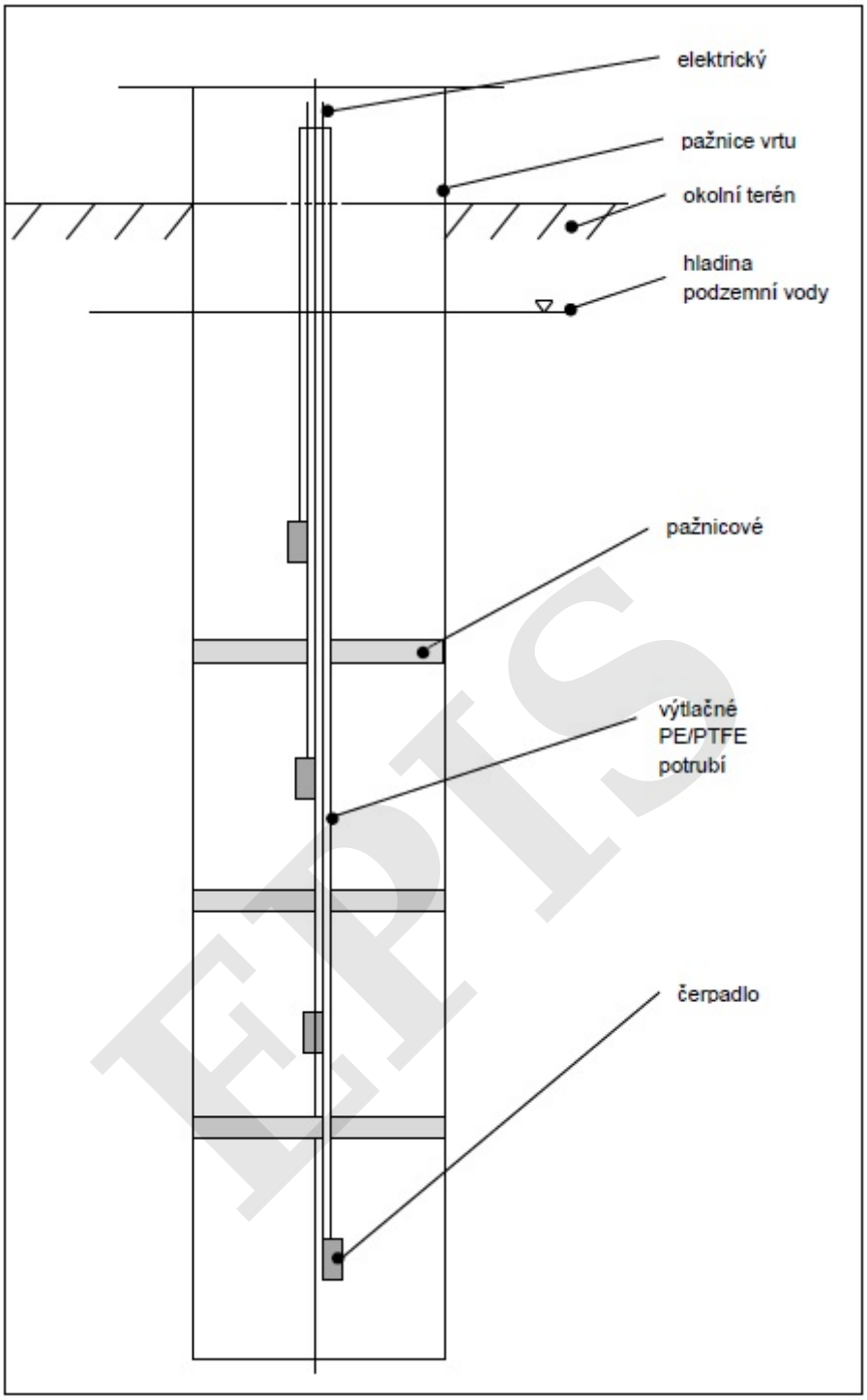


Schéma 2 Systém vzorkovacích čerpadel spojených v jeden celek


elektrický
pažnice vrtu
okolní terén
hladina
podzemní vody
pažnicové
výtlačné
PE/PTFE
potrubí
čerpadlo

EPIS