

# COMBINATION OF STIMULATED AEROBIC BIODEGRADATION AND CHEMICAL OXIDATION IN ORDER TO DECREASING OF JET FUEL CONTAMINATION IN SOIL, COLUMNS TESTS

## KOMBINACE STIMULOVANÉ AEROBNÍ BIODEGRADACE A CHEMICKÉ OXIDACE PRO SNÍŽENÍ OBSAHU LETECKÉHO PETROLEJE V KONTAMINOVANÉ ZEMINĚ - KOLONOVÉ TESTY

**Monika Stavělová 1), Jiřina Macháčková 1), Vanda Jagošová 2), Miroslav Minařík 2)**

*1) Earth Tech CZ, s.r.o., Trojská 92, 171 00 Praha 7, e-mail: Monika.Stavelova@earthtech.cz*

*2) EPS, s.r.o., V Pastouškách 205, 686 04 Kunovice*

### **Abstract:**

The aim of the column tests was a) to compare biodegradation in fully saturated and partly saturated zones, b) to find out the immediate efficiency of chemical oxidation by persulfate activated by Fenton's reagent and chemical oxidation by hydrogen peroxide only, c) to investigate stimulated biodegradation including bioaugmentation and d) to monitor bacterial density in each column. Four columns with 50 kg of Jet Fuel contaminated soil per each were used for the test. Duration of test was 42 weeks. Initial TPH contamination in soil ranged between 12 500-14 500 mg/kg dw.

Final efficiency in specific columns was:

- Column F1 (intensive oxidation by 15 % hydrogen peroxide, neutralization, bioaugmentation, nutrient addition, aeration): 84 %
- Column B1 (intensive oxidation by persulfate activated with Fenton's reagent, neutralization, bioaugmentation, nutrient addition, aeration): 76 %
- Column F2 (biodegradation stimulated by changing conditions of fully saturated and partly saturated zones, nutrient addition): 80 %
- Column B2 (biodegradation, light oxidation by hydrogen peroxide, nutrient addition, aeration): 68 %

The columns test results showed that autochthonic microflora on the site is able to withstand the stress conditions caused by intensive oxidation and after necessary pH value optimization accelerated biodegradation of TPH. The application of diluted hydrogen peroxide to accelerate biodegradation of Jet Fuel contamination was recommended for the field test on site.

This test was funded by the European research project BACSIN – Bacterial Abiotic Cellular Stress and Survival Improvement Network  
FP7-KBBE-2007-1; No. 211684

### **Keywords:**

Jet Fuel contamination, column tests, stimulated biodegradation, chemical oxidation, Fenton's reagent

### **Úvod**

Při vyhodnocování účinnosti biodegradace zeminy kontaminované leteckým petrolejem na lokalitě Hradčany byla na sanačních polích identifikována místa s přetrvávající vysokou kontaminací a zároveň s nízkou intenzitou biodegradace. Tato kontaminace je vázána na zpevněné vrstvy železitého písku. Vzhledem k tomu, že tyto vrstvy obsahují vyšší podíl jemnozrnného tmelu, lze za pravděpodobnou příčinu pomalého postupu sanace v těchto místech považovat lokálně zhoršenou biodostupnost polutantů. Jako možné řešení tohoto problému byla navržena kombinace ISCO s následnou stimulovanou biodegradací. Optimální kombinace a dávkování oxidačních činidel a katalyzátorů byly testovány v laboratorním měřítku. Následně byly jejich nejúspěšnější kombinace testovány formou velkoobjemových kolonových testů. Pro laboratorní i kolonové testy byla použita zemina z problematických míst sanačních polí.

Velkoobjemové kolonové testy byly realizovány ve spolupráci s firmou EPS, s.r.o. Cílem této přednášky je zaměřit se na podrobnější popis procesů probíhajících v kolonách během testů.

### Kolonové testy – konfigurace a cíle

Pro testy byly použity 4 kolony, každá naplněná 50 kg zeminy kontaminované leteckým petrolejem o počáteční koncentraci NEL 12 500 mg/kg suš. (kolony F) a 14 500 mg/kg suš. (kolony B). Zemina v kolonách byla zatopena nekontaminovanou vodou z lokality tak, aby výška vodního sloupce nad povrchem zeminy byla 10 cm. Vzduch byl do dna kolon rovnoměrně vháněn pomocí roštu, oxidační činidla byla aplikována do horní části kolony. Testy trvaly celkem 42 týdnů. Cílem kolonových testů bylo:

- porovnat možnosti biodegradace v saturované zóně a biodegradace probíhající částečně v saturované a částečně v nesaturované zóně,
- zjistit okamžitou účinnost chemické oxidace (ox. činidla: persulfát aktivovaný Fentonovým činidlem a samotný peroxid vodíku),
- ověřit možnost použití stimulované biodegradace včetně inokulace/bioaugmentace po aplikaci oxidačních činidel,
- sledovat průběžně ve všech kolonách změny mikrobiální density.

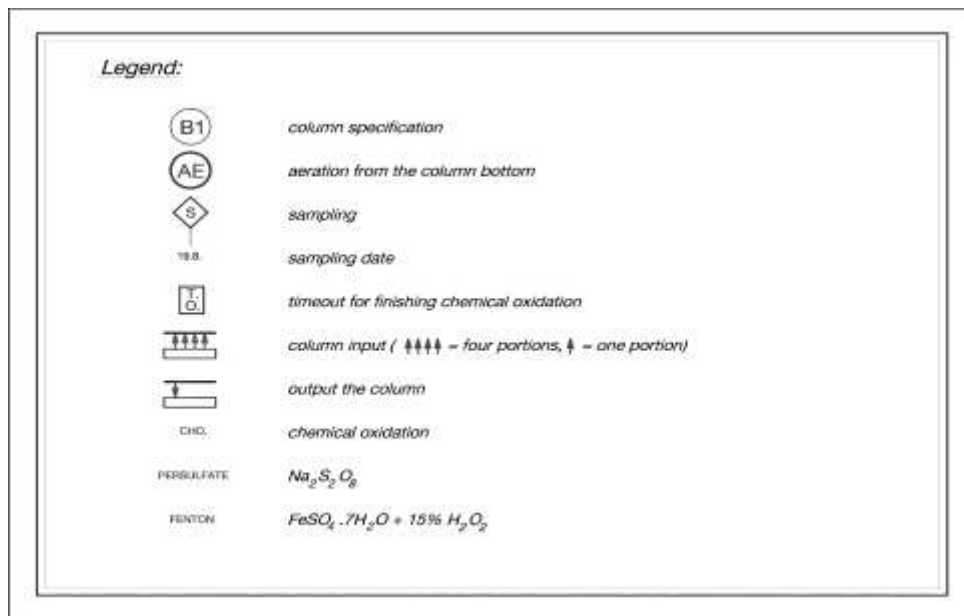
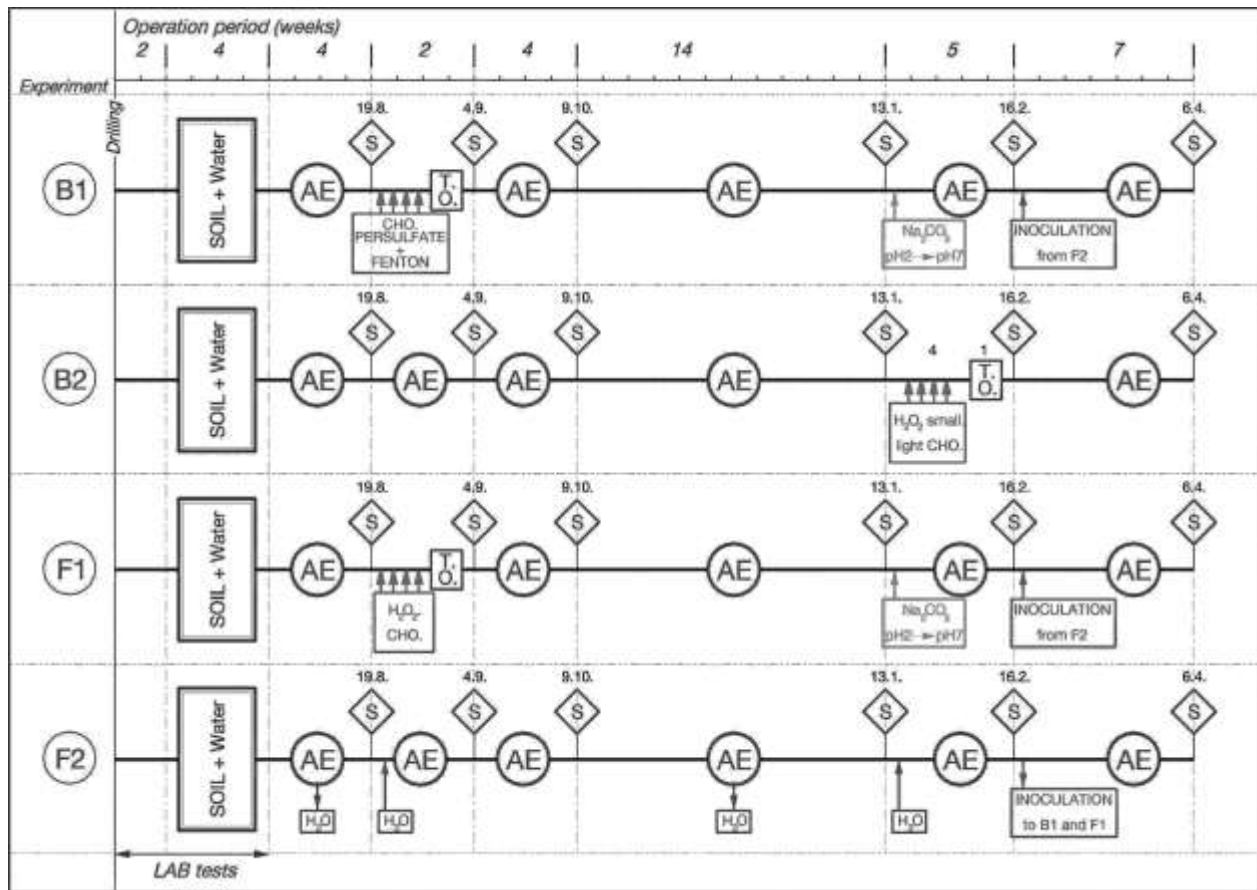
Schematický náčrt testovaných procesů v jednotlivých kolonách je uveden na obrázku 1.

### Výsledky a diskuse

**Tabulka 1** Celková účinnost odstranění kontaminace v jednotlivých kolonách po ukončení testu

Kolona	Testované procesy	Odstraněno celkem NEL ze zeminy	Původní koncentrace NEL v zemině	Výsledná průměrná koncentrace NEL v zemině
F1	oxidace 15 % peroxidem, neutralizace, bioaugmentace, aerace	84 %	12 500 mg/kg suš.	2011 mg/kg suš
F2	střídání podmínek saturované a nesaturované zóny	80 %	12 500 mg/kg suš.	2561 mg/kg suš
B1	oxidace persulfátem aktivovaným Fentonovým činidlem, neutralizace, bioaugmentace, aerace	76 %	14 500 mg/kg suš.	3477 mg/kg suš
B2	biodegradace, slabá oxidace, aerace	66 %	14 500 mg/kg suš.	4922 mg/kg suš

**Obrázek 1** Schematické znázornění průběhu kolonových testů – kolony B1, B2, F1 a F2



Průměrná koncentrace NEL v zemině všech kolon po ukončení testu byla nižší než 5000 mg/kg suš., což je sanační limit zájmové lokality. Byla prokázána dobrá shoda laboratorních a kolonových testů. Účinnost persulfátu aktivovaného Fentonovým činidlem v laboratorních testech byla 81 %, pro peroxid 88 %

(v kolonách persulfát 76 % a peroxid 84 %). Po skončení testu a rozebrání kolon byla jak v dnové části kolon (dominantní vliv aerace vzduchem), tak v povrchové části (dominantní vliv oxidačních činidel) zjištěna nerovnoměrná distribuce okysličené zeminy, a to přesto, že testovaná zemina byla z makroskopického hlediska velmi homogenní a převážně tvořena pískem. Proto byly jak ze dna, tak z povrchu kolon vždy odebrány dva vzorky – světlý podíl a tmavý podíl. Tmavé vzorky zapáchaly převážně po sirovodíku. Tmavé zbarvení bylo s největší pravděpodobností způsobeno redukovánými sulfidy železa a manganu, což indikuje nedostatečné provzdušnění/oxidaci v daných vrstvách a průběh anaerobních biologických procesů. K oběma podílům pak byla přiřazena odpovídající plocha průřezu kolony. Výsledná koncentrace ze dna či povrchu kolony byla počítána jako vážený průměr obsahu NEL těchto podílů. Celková výsledná koncentrace NEL v koloně byla počítána jako aritmetický průměr NEL ze dna a povrchu kolony. Výsledky znázorňující rozptyl NEL při ukončení testu na povrchu a u dna kolon jsou uvedeny v tabulce 2.

**Tabulka 2** Rozptyl NEL v kolonách při ukončení testu

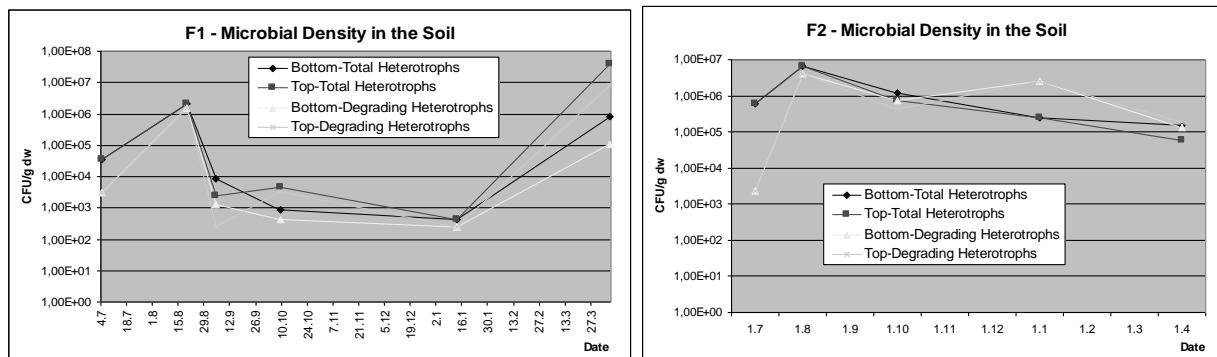
Kolona	Pozice	Typ vzorku zeminy	Plocha %	NEL	Vážený průměr NEL - pozice	Výsledná koncentrace NEL v koloně
			%	mg/kg suš.	mg/kg suš.	mg/kg suš.
B1	dno	světlý	50	2640	5435	3477
		tmavý	50	8230		
	povrch	světlý	50	676	1518	
		tmavý	50	2360		
B2	dno	světlý	50	588	8994	4922
		tmavý	50	17400		
	povrch	světlý	60	104	850	
		tmavý	40	1 970		
F1	dno	světlý	85	1450	2928	2011
		tmavý	15	11300		
	povrch	světlý	50	1 030	1095	
		tmavý	50	1 160		
F2	dno	světlý	50	436	3068	2561
		tmavý	50	5 700		
	povrch	světlý	60	458	2055	
		tmavý	40	4450		

Výsledky kolonových testů jednoznačně prokázaly pozitivní vliv přídavku oxidačních činidel na následnou biodegradaci leteckého petroleje. Zaznamenaný úbytek NEL biodegradací po odeznění oxidace při použití peroxidu vodíku byl 27 % a při použití persulfátu 17 %. Dlouhodobější dávkování nízkých koncentrací peroxidu vodíku do kolony B2 se v oblasti dna prakticky neprojevovalo, ale při povrchu kolony byl zaznamenán úbytek NEL 80 %.

Během testu byl sledován obsah celkových heterotrofů u dna kolon i v povrchové vrstvě zeminy z horní části kolony. Densita heterotrofů-degradérů byla monitorována ve stejných polohách – viz obrázek 2. Bakterie v kolonách po odeznění intenzivní oxidace a následné aeraci opět kolonizovaly zeminu i přes nízké pH (1,6 a 1,9), jejich densita však zůstávala relativně nízká (cca  $10^3$  KTJ/g suš.) i po dlouhodobé aeraci (14 týdnů). Následná úprava pH sodou na hodnotu cca 7 okamžitě obnovila intenzivní aktivitu přítomné mikroflóry. V době ukončení testu byla densita bakterií v oxidačních kolonách srovnatelná s hodnotami z počátku testu ( $10^5$ - $10^7$  KTJ/g suš.) nebo vyšší. Vliv oxidačního činidla na densitu přítomné

mikroflóry je znázorněn na obrázku 2. (Komentář k obrázku 2 - do kolony F1 bylo od 19.8. přidáváno cca 10 dní oxidační činidlo. Vlivem oxidační reakce došlo následně ke změně pH v koloně na 1,9. Neutralizace sodou na hodnotu pH 7 proběhla 13.1. Kolona F2 byla provozována zcela bez vlivu oxidačních činidel v režimu simulujícím střídavě aeraci v saturované a nesaturované zóně.) Prokázalo se, že přítomná půdní mikroflóra je odolná vůči vnějším stresovým faktorům a po jejich odeznění je schopná obnovit biodegradační aktivitu.

**Obrázek 2** Vývoj density bakterií v oxidační koloně F1 a koloně F2 bez použití oxidantů



## Závěr

Kolonové testy prokázaly pozitivní vliv oxidačních činidel na následnou biodegradaci leteckého petroleje. Důležité je sledovat hodnotu pH a po odeznění oxidační reakce, v případě významnějšího poklesu, zařadit neutralizaci vhodným neutralizačním činidlem. Přítomná autochtonní mikroflóra na lokalitě je schopná odolat stresu oxidační reakce a po optimalizaci pH se aktivně podílet na biodegradaci kontaminantu.

Pro pilotní test na lokalitě byla doporučena aplikace zředěného peroxidu vodíku v opakovaných dávkách. Průběh testu bude sledován jak z chemického, tak mikrobiologického hlediska. Se započatím realizace pilotního testu na lokalitě se počítá během léta 2009.

## Poděkování

Tento výzkum je součástí 7. rámcového projektu Evropské komise pro vědu a technický rozvoj – LIFE - FP7-KBBE-2007-1; No. 211684 **BACSIN** – Bacterial Abiotic Cellular Stress and Survival Improvement Network.

## Použitá literatura

- [1] Team. Available on the Internet at <http://www.itrcweb.org>. (2005). *Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater*, 2nd ed. ISCO-2. Washington, D.C.: Interstate Technology & Regulatory Council, In Situ Chemical Oxidation
- [2] BLOCK P.A., BROWN R.A., ROBINSON D. (2004): Novel Activation Technologies for Sodium Persulfate In Situ Chemical Oxidation, Proceedings of the Fourth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, (2004), Monterey, CA, May 24-27
- [3] ABOULAFIA I.M., CARVEL D.D. (2008): #6 Fuel Oil NAPL Remediation Using CHP-Activated Sodium Persulfate, Proceedings of the Sixth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, May 19-22. (CHP = Catalyzed Hydrogen Peroxide)
- [4] O'NEAL B.K., KAKARLA P.K. (2008): Remediation of Petroleum Hydrocarbons in Source Area Soil Using the Modified Fenton's Process, Proceedings of the Sixth International Conference on the Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, Monterey, CA, May 19-22