

Remediacja środowiska gruntowo-wodnego zanieczyszczonego chlorowanymi związkami organicznymi z wykorzystaniem metod *in situ*

Sylwia Janiszewska¹, Tomasz Białobrzewski¹, Ewa Kruszyńska¹, Kamil Ciepiela¹



S. Janiszewska T. Białobrzewski E. Kruszyńska K. Ciepiela

Remediation of groundwater environment polluted with chlorinated organic compounds using in-situ methods. Prz. Geol., 65: 916–921.

A b s t r a c t. The article discusses purification of groundwater contaminated with chlorinated solvents including tetrachlorethane (PCE) and trichloroethene (TCE), using reactive barriers and in situ injection. For the dehalogenation of complex chlorinated hydrocarbons, a reagent consisting of zero-value controlled iron and nutrient-stimulating bio-degradable substances was used in the remediation works. The effectiveness of

remediation of soil and water contaminated with TCE and PCE depends on the degree of understanding of the processes that pollutants undergo. The combination of three methods made it possible to reduce pollution in groundwater by 80%. The Regulation on the Register of Historic Land Pollution, introduced in September 2016, paves the way for restoring contaminated land to its initial quality with the remediation processes, but does not answer the question of how to assess the quality of water in the context of the proposed remediation work.

Keywords: remediation, in situ methods, dehalogenation, Chemical oxidation, Permeable reactive barriers

Zanieczyszczenie środowiska gruntowo-wodnego związkami chloroorganicznymi charakteryzuje się wysokim współczynnikiem kumulacji, toksycznością oraz trwałością w środowisku (Jancewicz i in., 2011). Źródłem tych substancji w środowisku są: emisje, ścieki przemysłowe, niewłaściwe składowanie i utylizacja odpadów przemysłowych i komunalnych oraz uzdatnianie wody metodą chlorową. Spośród 100 tys. związków chemicznych, stanowiących potencjalne źródło zagrożenia dla środowiska gruntowo-wodnego, 10% stanowią substancje chloroorganiczne (Starek, 1996). Związki te są uważane za ważne materiały wyjściowe i dodatki w produkcji wysokiej jakości insektycydów, fungicydów, herbicydów, barwników, farmaceutyków, środków dezynfekujących, kauczuku, tworzyw sztucznych, tekstyliów i regulatorów wzrostu roślin. Do najważniejszych chlorowanych związków chemicznych zanieczyszczających wody gruntowe należą trichloroeten (TCE) i tetrachloroeten (PCE) (Tabernačka, 2014).

Chlorowane etyleny powodują wtórne zanieczyszczenia wód gruntowych, a ich obecność sprawia, że woda nie nadaje się do spożycia. Dopuszczalne stężenia związków chloroorganicznych w wodach pitnych są niskie, a ich obecność w wodach podziemnych stanowi poważny problem z uwagi na trwałość w środowisku wód podziemnych oraz małą sorpcję przez osady poziomów wodonośnych (Sitek, Kowalczyk, 2011).

W odpowiedzi na rosnącą potrzebę podejmowania działań naprawczych, szczególnie na terenach przemysłowych i poprzemysłowych, opracowuje się metody remediacji gruntów oraz wód gruntowych *in situ*. Celem pracy jest przedstawienie analizy wybranych metod remediacji, wykonywanych na miejscu w ośrodku wodno-gruntowym (*in situ*). W pracy opisano proces remediacji, który

został wykonany na terenie przemysłowym z zastosowaniem technologii TAMSOL i SPRINGSOL. Celem projektu było zmniejszenie stężeń zanieczyszczenia gruntu związkami chloroorganicznymi o 80%.

MIGRACJA ZWIĄZKÓW CHLOROORGANICZNYCH W GRUNTACH

Trichloroeten i tetrachloroeten są tzw. ciężkimi cieczami (DNAPLs), które nie mieszają się z wodą. Na ich migrację w gruncie wpływają: zmiany właściwości fizykochemicznych gruntu w trakcie transportu (migracja maleje wraz ze spadkiem stężenia związków), biodegradacja, duża lepkość i gęstość (zwiększenie lepkości i gęstości powoduje obniżenie prędkości migracji), sorpcja, lotność, procesy biotyczne, przemiany chemiczne oraz czas przebywania w gruncie (Stroo, Ward, 2010). Po pewnym czasie migracja tych związków zanika i następuje ich stabilizacja w gruncie.

W strefie aeracji migracja zachodzi pionowo, zgodnie z działaniem siły grawitacji, dyfuzją wywołaną przez różnicę ciśnień, gradientem hydraulicznym i siłami kapilarnymi. Migracja DNAPLs może być specyficzna w zależności od stężenia TCE i PCE. Osiąga zwierciadło wody jako odrębna faza, a następnie przenika w kierunku spągu warstwy wodonośnej ze względu na dużą gęstość. Migracja pionowa nie zanika, gdy infiltrujący, wolny produkt zanieczyszczeń osiągnie powierzchnię zwierciadła wody. Może ona zachodzić szybko i na znaczne odległości, ale może być również ograniczona w czasie i przestrzeni. Związki chloroorganiczne migrują poprzez warstwę wodonośną tzw. uprzywilejowanymi strugami przepływu. Dzieje się

¹ Menard Polska Sp. z o.o., ul. Powązkowska 44C, 01-797 Warszawa; sjaniszewska@menard.pl, tbialobrzewski@menard.pl, ekruszyńska@menard.pl, kciepiela@menard.pl.

tak, gdyż pod wpływem heterogenicznej struktury porowatego ośrodka skalnego, a także na skutek różnic lepkości pomiędzy chlorowanymi etenami a wodą, jednorodne pasmo zanieczyszczeń rozdziela się na mniejsze i tworzy palczaste smugi.

W warstwie wodonośnej o małej przepuszczalności pewna ilość TCE i PCE może być uwięziona w postaci soczewek. Transport TCE i PCE w strumieniu wód podziemnych odbywa się w wyniku zachodzenia procesów adwekcji, dyfuzji i dyspersji (Young, Ball, 1994; Zhao i in., 2005).

REGULACJE PRAWNE

Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi, wydane na podstawie ustawy Prawo Ochrony Środowiska, zastępuje obowiązujące dotąd rozporządzenie w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi z 2002 r. W nowym rozporządzeniu pojawił się zapis wskazujący, że każdy właściciel gruntu (zarówno działki przemysłowej, jak i małej budowlanej) jest zobowiązany do przeprowadzenia badań gruntu w związku z koniecznością opracowania „Raportu początkowego stanu środowiska gruntowo-wodnego”. Raporty początkowe należy obowiązkowo dołączać do wniosków o wydanie pozwolenia zintegrowanego na budowę lub przebudowę instalacji. Jeżeli na podstawie wyników badań analitycznych gruntu zostanie stwierdzone jego zanieczyszczenie, właściciel działki będzie zobowiązany do pokrycia kosztów związanych z jego remediacją, czyli oczyszczeniem. W rozporządzeniu zawarto listę substancji powodujących ryzyko zanieczyszczenia środowiska gruntowo-wodnego, z uwzględnieniem ich dopuszczalnej zawartości w glebach i gruntach, sposobów użytkowania nieruchomości oraz przepuszczalności gruntów. Wyróżniono też etapy prowadzenia identyfikacji terenów zanieczyszczonych i rodzaje działalności, które negatywnie wpływają na stan gruntów. Wskazano prawidłową metodykę badań zanieczyszczeń oraz szczegółowe wymagania dotyczące oceny ziemi lub wód gruntowych na terenie zakładu przemysłowego oraz pozostałych terenów, na których jest lub była eksploatowana instalacja wymagająca uzyskania pozwolenia zintegrowanego.

Wśród polskich regulacji prawnych dotyczących remediacji zanieczyszczonego środowiska gruntowo-wodnego należy dodatkowo wymienić: Ustawę o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie (Dz.U.07.75.493) i Prawo wodne (Dz.U.01.115.1229) oraz wydane na ich podstawie akty wykonawcze, czyli rozporządzenia ministra właściwego do spraw środowiska: Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2008 r. w sprawie kryteriów oceny wystąpienia szkody w środowisku (Dz.U.08.82.501); Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów oceny stanu wód podziemnych (Dz.U.08.143.896) i Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 4 czerwca 2008 r. w sprawie rodzajów działań naprawczych oraz warunków i sposobu ich prowadzenia (Dz.U.08.103.664).

Zgodnie z ustawą o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie, podmiot korzystający ze środowiska jest zobligowany do przywrócenia gruntów i wód gruntowych do takiego stanu, w jakim były przed wystąpieniem szkody. Szkodą jest pogorszenie stanu warunków fizykochemicznych wód podziemnych (np. podwyższenie stężenia substancji niebezpiecznych, w tym chlorowanych

etenów w wodzie podziemnej). Do szkód w środowisku mogą zostać zaklasyfikowane zdarzenia, które nastąpiły po 30 kwietnia 2007 r. Jeżeli nastąpiły przed tą datą, zalicza się je do tzw. historycznych zanieczyszczeń powierzchni ziemi.

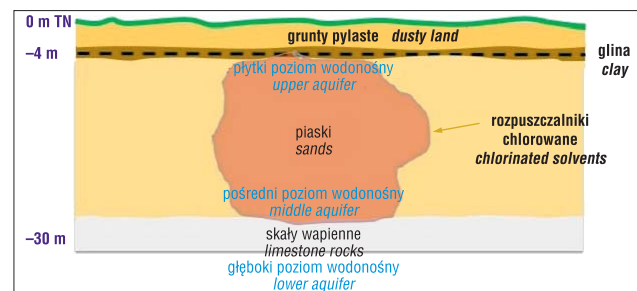
Przed rozpoczęciem remediacji powinno się wziąć pod uwagę analizę ryzyka. Zgodnie z definicją remediacji należy uwzględnić zagrożenia, jakie niosą dla środowiska naturalnego i zdrowia człowieka substancje niebezpieczne rozpuszczone w wodzie. Dyrektywy UE (2006/118/WE, 2000/60/WE) jasno określają konieczność podejmowania prac remediacyjnych z zachowaniem zasady proporcjonalności, która polega na dobraniu metody pozwalającej na osiągnięcie wyznaczonego efektu w stosunku do poniesionych kosztów. Dobór odpowiedniej metody remediacji środowiska gruntowo-wodnego zanieczyszczonego substancjami toksycznymi, takimi jak trudno biodegradowalne chlorowane węglowodory, zależy od charakterystyki zanieczyszczonego terenu oraz ograniczeń ekonomicznych i powinien być zawsze poprzedzony szczegółowym rozpoznaniem geologicznym i hydrogeologicznym, a także zweryfikowany badaniami laboratoryjnymi lub pilotowymi oraz modelowaniem matematycznym.

PRZYKŁAD REMEDIACJI

Z terenu zakładu przemysłowego we Francji należało usunąć źródło zanieczyszczenia chlorowanymi rozpuszczalnikami, w tym PCE i TCE. Rozpuszczalniki chlorowane znajdowały się w formie plamy ciężkiej fazy, nie mieszającej się z wodą (ryc. 1). W trakcie analizy ryzyka stwierdzono, że zanieczyszczony obszar jest zlokalizowany w pobliżu dwóch rzek przepływających przez obszary chronione oraz blisko zabudowy mieszkaniowej i ujęcia głębokiego poziomu wodonośnego, wykorzystywanego jako źródło wody pitnej.

Na badanym terenie wyodrębniono dwie strefy zanieczyszczenia. W pierwszej, w płytkim poziomie wodonośnym odnotowano stężenia zanieczyszczeń: PCE (tetrachloreten) – 8900 µg/l; TCE (trichloroeten) – 3200 µg/l; DCE (dichloroetan) – 2300 µg/l i CV (chlorek winylu) – 2 µg/l. W pośrednim poziomie wodonośnym stężenia tych związków były znacznie większe i wynosiły: PCE – 110 000 µg/l; TCE – 8500 µg/l; DCE – 35 000 µg/l i CV – 8 µg/l.

W drugiej strefie w płytkim poziomie wodonośnym stężenia związków zanieczyszczających środowisko były znacznie mniejsze w porównaniu do stężeń występujących w pośrednim poziomie wodonośnym. W płytkim poziomie wynosiły: PCE – 36 000 µg/l; TCE – 5900 µg/l; DCE – 9400 µg/l i CV – 330 µg/l. W pośrednim poziomie oznaczono: PCE – 92 000 µg/l; TCE – 21 000 µg/l; DCE – 2300 µg/l i CV – 830 µg/l.



Ryc. 1. Lokalizacja plamy zanieczyszczeń DNAPL
Fig. 1. Location of DNAPL contaminant spot

W pierwszym etapie badań zidentyfikowano strefy zanieczyszczeń i zaplanowano wydobycie zanieczyszczonych gruntów z głębokości do 2,5 m p.p.t. oraz zastosowanie studni z pompami.

Zanieczyszczenia znajdujące się poniżej 2,5 m p.p.t. miały zostać wydobyte (metoda *ex situ*) lub wydobyte i oczyszczone na miejscu na badanym terenie (metoda *off site*). Jednak metody te okazały się ekonomicznie nieopłacalne. Przyjęto zatem rozwiązanie oczyszczania gruntu na miejscu (*in situ*), metodą chemicznej redukcji TAMSOL oraz przepuszczalnej bariery reaktywnej, wykonanej poprzez selektywne mieszanie gruntu metodą SPRINGSOL.

METODYKA BADAŃ

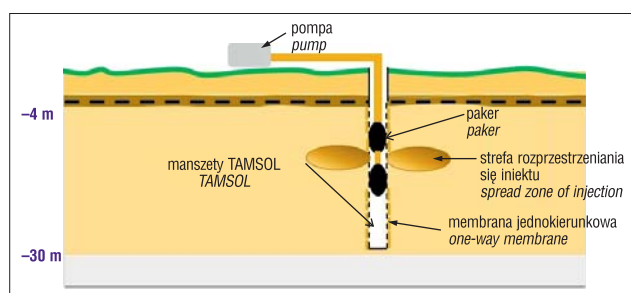
W celu remediacji gruntu zastosowano metody *in situ*: dehalogenację poprzez iniekcję do 30 m p.p.t. środka redu-

kującego węglowodory chlorowane (TCE, PCE) do prostszej chemicznie formy etenu oraz wykonanie przepuszczalnych barier reaktywnych. Metoda ta polega na wprowadzeniu do gruntu substancji chemicznych, dzięki którym związki niebezpieczne zostają przekształcone w procesie utleniania w związki mniej toksyczne (Malina, 2007). Wykonano otwory w ziemi i wprowadzano do nich roztwór iniekcyjny z zastosowaniem technologii TAMSOL (ryc. 2–6).

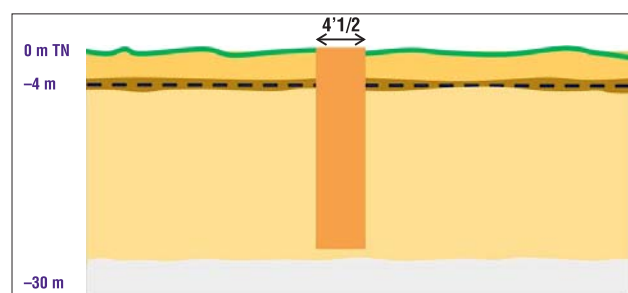
Proces wykonania odwiertów iniekcyjnych obejmuje:

1. Wiercenie w płuczce bentonitowej (ryc. 3).
2. Zainstalowanie manszet TAMSOL (ryc. 4).
3. Wypompowanie płuczki i wprowadzenie mieszanki cementowej (ryc. 5).

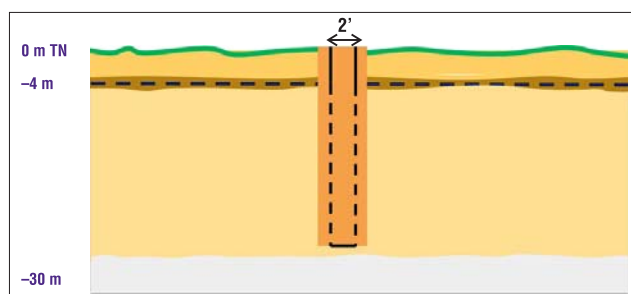
Łącznie wykonano 82 punkty iniekcyjne. Do każdego z nich wprowadzono kilka tysięcy litrów iniektu. W całym procesie kontrolowano ciśnienie oraz przepływ iniektu (ryc. 6). W obu strefach zanieczyszczenia wykonano barie-



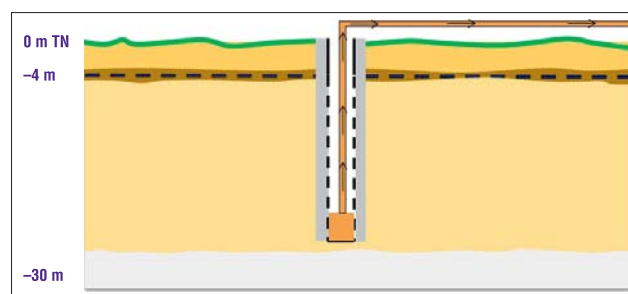
Ryc. 2. Iniekcja środka redukującego metodą TAMSOL
Fig. 2. Injection of TAMSOL reducing agent



Ryc. 3. Wykonanie wierceń
Fig. 3. Drilling



Ryc. 4. Instalacja manszet TAMSOL
Fig. 4. Installation of TAMSOL manset



Ryc. 5. Wprowadzenie iniektu
Fig. 5. Introduction of injection



Ryc. 6. Wprowadzanie iniektu do studni. Fot. Archiwum Menard
Fig. 6. Insertion of injection into wells. Photo Archiwum Menard

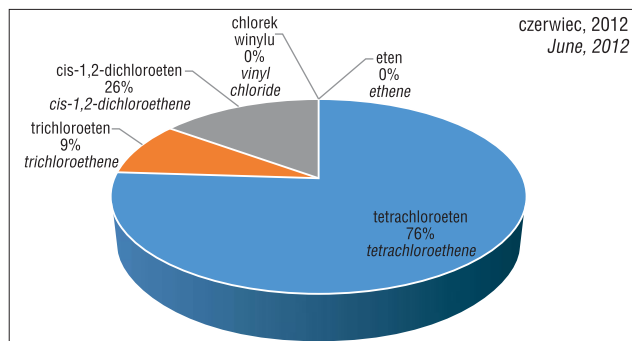
ry reaktywne, stosując na głębokości od 4 do 30 m p.p.t. mieszanie gruntu technologią SPRINGSOL. Zadaniem barier PBR było oczyszczanie pasywne przepływającego strumienia zanieczyszczeń w wodach podziemnych za pomocą specjalnie dobranej metody aktywnej (Malina, 2011). W opisywanym procesie zastosowano żelazo metaliczne (zerwartościowe) wraz z dodatkami biostymulującymi.

WYNIKI

W początkowej fazie dehalogenacji największy udział wśród powstałych w jej wyniku związków miał tetrachloroeten (PCE) – 76% (ryc. 7). Po wprowadzeniu iniektu do środowiska gruntowo-wodnego powoli następował spadek stężenia tetrachloroetenu. Odnotowano natomiast znaczny wzrost stężenia cis-1,2-dichloroetanu (cis-DCE) – do 48%, a następnie nieznaczny jego spadek – do 44% (ryc. 8–11). Po dwóch latach prowadzenia remediacji zaobserwowano, że stężenie PCE spadło poniżej poziomu wykrywalności stosowanej metody analitycznej, natomiast wzrósł procentowy udział związków cis-1,2-dichloroetenu i chlorku winylu. Efektem remediacji było usunięcie 80% zanieczyszczeń.

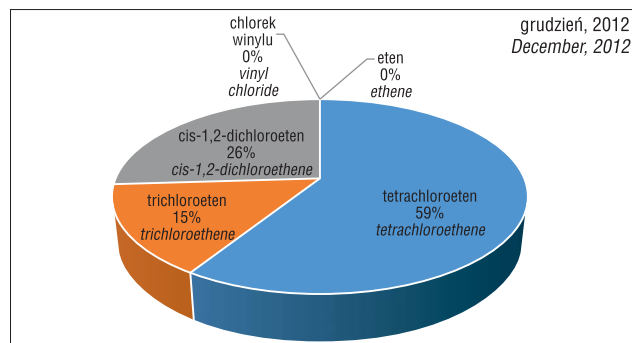
DYSKUSJA

Dechlorowanie redukcyjne (inaczej dehalogenacja) jest procesem, w którym chlorowane eteny są używane przez mikroorganizmy jako akceptory elektronów w procesie oddychania beztlenowego. Rozkład związków chlo-



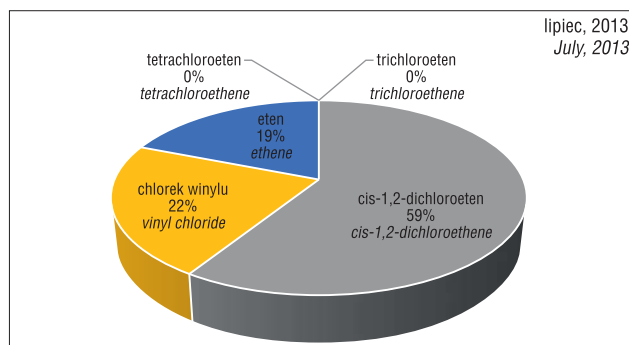
Ryc. 7. Procentowy udział związków powstałych podczas dehalogenacji (czerwiec, 2012)

Fig. 7. Percentage share of compounds formed during dehalogenation (June, 2012)



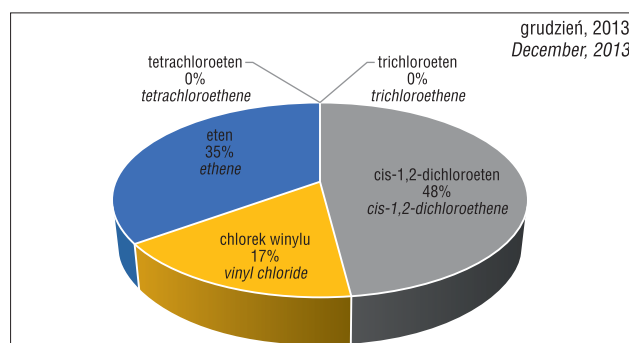
Ryc. 8. Procentowy udział związków powstałych podczas dehalogenacji (grudzień, 2012)

Fig. 8. Percentage share of compounds formed during dehalogenation (December, 2012)



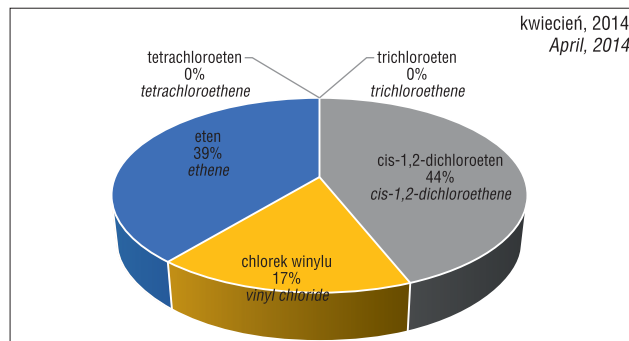
Ryc. 9. Procentowy udział związków powstałych podczas dehalogenacji (lipiec, 2013)

Fig. 9. Percentage share of compounds formed during dehalogenation (July, 2013)



Ryc. 10. Procentowy udział związków powstałych podczas dehalogenacji (grudzień, 2013)

Fig. 10. Percentage of compounds formed during dehalogenation (December, 2013)



Ryc. 11. Procentowy udział związków powstałych podczas dehalogenacji (kwiecień, 2014)

Fig. 11. Percentage of compounds formed during Dehalogenation (April, 2014)

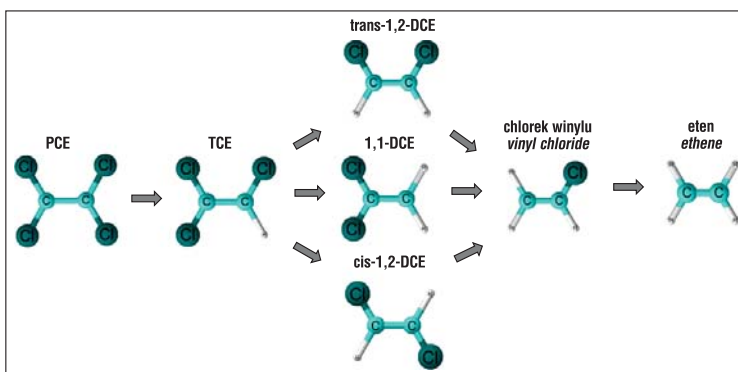
roorganicznych zachodzi w kilku etapach, podczas których PCE jest rozkładane do TCE, następnie do dichloroetanu, w dalszej kolejności do chlorku winylu i etanu lub etenu (etylenu) (ryc. 12–13). Na poszczególnych etapach procesu atomy chloru w obecności donora elektronów i odpowiedniego katalizatora są zastępowane przez atomy wodoru. W wyniku wymiany atomów wydziela się chlorowódz (HCl), który jest produktem ubocznym reakcji. Na skutek właściwości hydrofobowej cząsteczka TCE pozostaje silnie związana z metalem. Wiązanie to zapobiega desorpcji aż do całkowitego odchlorowania. Może desorbować kilka losowych cząsteczek chloroetenu, co prowadzi do zmniejszenia ilości DCE i VC. Doświadczenia Robertsa i in. (1996) wskazują, że PCE i TCE można zredukować do dichloroacetylenu i chloroacetylenu. Obydwa

związki są toksyczne, jednak mogą przekształcać się w chlorowane acetyleny, a następnie mogą być zredukowane do mniej toksycznych etenów. Możliwa jest także hydroliza chloroacetylenów do octanów. Wyniki tych eksperymentów dowodzą, że może istnieć wiele procesów, w wyniku których chlorowane eteny, np. PCE i TCE, ulegają transformacji w obecności żelaza w produkty dehalogenowane, takie jak eten (Sivavec i in., 1995, 1997).

Żelazo reaguje z wodą również w warunkach redukcyjnych (beztlenowych). Reakcja ta zachodzi dużo wolniej niż reakcja żelaza ze związkami chloroorganicznymi, a w jej wyniku powstaje wodor i grupa OH⁻. Gromadzenie się wodoru w wodzie może prowadzić do utraty porowatości i zmniejszenia przepuszczalności warstwy wodonośnej. Wyniki badań kolumnowych wskazują na straty porowatości gruntów od 5 do 10%, które można przypisać gromadzeniu się w nich wodoru (Mackenzie i in., 1999). Straty te były obserwowane natychmiast po rozpoczęciu testów kolumnowych, jest zatem mało prawdopodobne, aby były spowodowane wytrącaniem się związków mineralnych.

W naturalnych warstwach wodonośnych wodor wytwarzany w reakcji może ulec rozkładowi biologicznemu (Chang i in., 2012). Ponieważ w reakcji powstaje jon OH⁻, pH wody zazwyczaj wzrasta, często osiągając wartość 9,0. Negatywnym efektem podwyższonego pH jest spowolnienie tempa degradacji TCE (O'Hannesin, Gillham, 1998), a skutkiem pośrednim – możliwość tworzenia się osadów, które mogą zmniejszyć reaktywność żelaza i przewodność hydrauliczną gruntu. Rozpuszczony kwas węglowy i wodorowęglany występujące naturalnie w wodzie działają jako bufony, ograniczając wzrost pH i tworzenie się osadów.

Niektóre media reaktywne, takie jak żelazo, wydają się rozkładać zanieczyszczenia chloroorganiczne głównie poprzez procesy abiotyczne. W badaniach kolumnowych z ziarnistym żelazem obserwowano podobne tempo degradacji TCE z dodatkiem i bez dodatku biocydów (Gillham, O'Hannesin, 1994). Wzrost liczby mikroorganizmów w barierze reaktywnej może wspomóc lub utrudnić degrada-

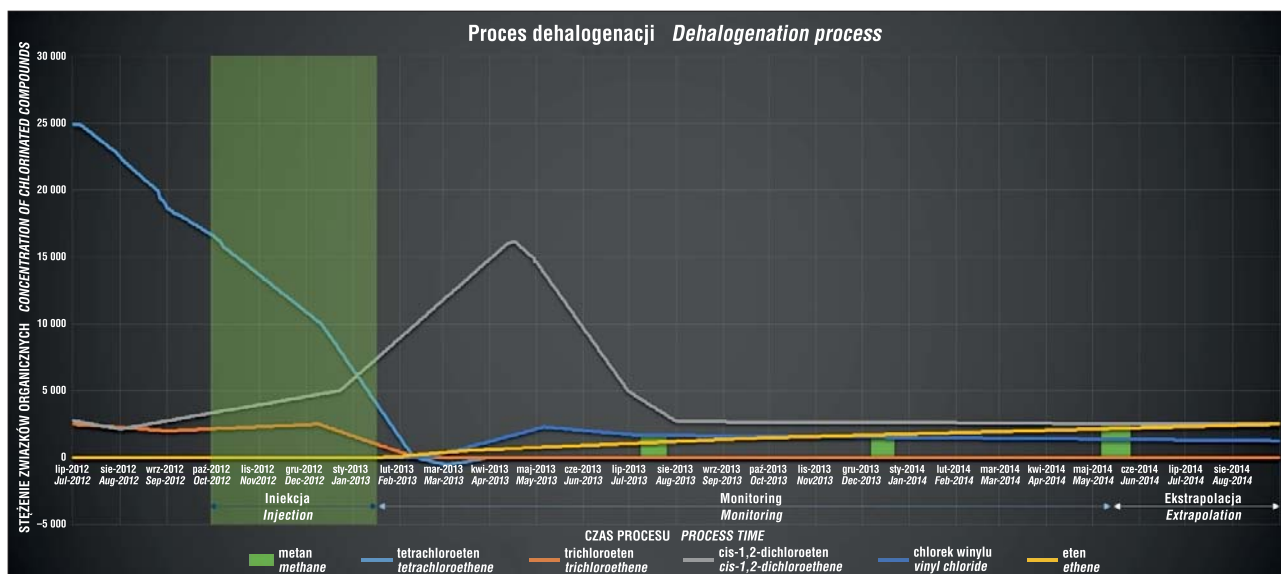


Ryc. 12. Proces dehalogenacji związków chloroorganicznych
Fig. 12. Dehalogenation process of chloroorganic compounds

cję i usuwanie pewnych typów zanieczyszczeń. Drobnoustroje są dostarczane do komórek barier reaktywnych wraz z transportem wód podziemnych i mogą zasiedlić to środowisko. Chang i in. (2012) sugerują, że mikroby wykorzystują wodor wytwarzany podczas korozji żelaza do uzyskania energii i w ten sposób przyczyniają się do odchlorowania TCE. W tym przypadku aktywność drobnoustrojów jest korzystna, ponieważ zapobiega gromadzeniu się wodoru w reaktywnej komórce wypełnionej granulowanym żelazem. Jeśli jednak nastąpi nadmierne wzrost liczby mikroorganizmów, po pewnym czasie może on doprowadzić do biologicznego zanieczyszczenia komórki reaktywnej.

Na przebieg procesu dehalogenowania redukcyjnego wpływa stymulacja środowiska gruntowo-wodnego poprzez wprowadzenie odpowiedniego dawcy i biorcy elektronów (Suttinun i in., 2013), np. wprowadzanie odpowiednich składników odżywczych w celu namnażania się mikroorganizmów związanych z odhalogenowaniem; wprowadzenie do zanieczyszczonych gruntów mikroorganizmów o optymalnej aktywności dehalogenowania (Priffner i in., 2004) oraz dodanie enzymów wolnych od komórek zdolnych do katalizowania reakcji dehalogenacji.

Zidentyfikowano trzy różne mechanizmy, w toku których drobnoustroje mogą uczestniczyć w wytrącaniu Fe (III) z wód podziemnych (Tuhela i in., 1993). Pierwszy mecha-



Ryc. 13. Przebieg redukcyjnej dechloracji chlorowanych etenów
Fig. 13. Reduction of chlorine ether dechlorination

nizm wytwarzania Fe (III) przez bakterie polega na użyciu Fe (II) jako źródła energii potrzebnej do wzrostu. W procesie tym w miarę zużywania jonów OH^- tworzą się jony rozpuszczalnego węgla. Drugi mechanizm polega na tym, że bakterie, jak np. *Gallionella* i *Leptothrix* spp., mogą być zaangażowane w utlenianie Fe (II) (Tuhela i in., 1993). Trzeci mechanizm obejmuje bakterie heterotroficzne. Tempo dehalogenacji zależy od warunków środowisko-gruntowych. Proces ten może być np. na którymś z etapów rozkładu węglowodorów zatrzymany z powodu braku odpowiednich mikroorganizmów.

Oczyszczanie wód gruntowych utrudnia także kolmatacja systemów PBR przez wodorotlenki żelaza (Chapelle, 1993), które mogą się wytrącać jako bezpostaciowe $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lub tworzą strukturę krystaliczną hydratu żelaza (II) ($5 \text{Fe}_2\text{O}_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$). Wodorotlenki żelaza mają bardzo małą rozpuszczalność w środowisku o pH neutralnym i alkalicznym, dlatego utlenione Fe (II) jest usuwane z wodnego roztworu poprzez strącanie.

W toku dehalogenacji mogą powstać trzy izomery DCE: cis-DCE, trans-DCE oraz 1,1-DCE (Bradley, 2003; Plant, 2010). W wyniku rozkładu PCE najczęściej powstaje izomer cis-1,2-dichloroetan (cis-DCE).

W przypadku redukcji dechloracji izomerów DCE i VC, będących na niższym stopniu utlenienia niż chlorowane eteny TCE i PCE, proces zachodzi wolniej i z mniejszą intensywnością (Field, Sierra-Alvarez, 2004). Powstający w trakcie dehalogenacji chlorek winylu (VC) jest około 100 razy bardziej toksyczny niż związki, które zostały poddane redukcji dechloracji (Małecki, 2006).

WNIOSKI

Remediacja została przeprowadzona do głębokości 30 m, dzięki wykorzystaniu technologii TAMSOL i SPRINGSOL. Oczyszczaniu poddano 42 000 m³ gruntów. Okres remediacji wyniósł 7 miesięcy.

Proces remediacji umożliwił spadek stężeń rozpuszczalników chlorowanych o 80%. Zaobserwowano redukcję stężeń PCE, TCE ze 110 000 i 8500 µg/l do 8,5 i 10 µg/l. W końcowej fazie procesu odnotowano wzrost stężeń etylenu i etanu.

W polskich przepisach brakuje rozporządzeń Ministra Środowiska, które szczegółowo określałyby zasady oceny stanu środowiska, zwłaszcza w odniesieniu do konieczności remediacji gruntów. Wedle obowiązujących przepisów w przypadku stwierdzenia zanieczyszczeń współczesnych (zaistniałych po 2007 r.) należy przywrócić stan początkowy jakości środowiska (w tym wód) na podstawie pomiarów bazowych, jednak brak konkretnych wytycznych odnośnie oczyszczania wód gruntowych.

LITERATURA

BRADLEY P.M. 2003 – History and Ecology of Chloroethene Biodegradation: A Review. *Bioremediation J.*, 7 (2): 81–109.
 CHANG Y.C., SAWADA K., TAKAMIZAWA K., KIKUCHI S. 2012 – Biochemical and Molecular Characterization of a PCE-Dechlorinating Microorganism. *Enz. Eng.*, 1:e102. doi: 10.4172/eeg.1000e102.
 CHAPPELLE F.H. 1993 – Groundwater Microbiology and Geochemistry. Wiley-Liss, New York, 424.
 DYREKTYWA 2006/118/WE Parlamentu Europejskiego i Rady z dnia 12 grudnia 2006 r. w sprawie ochrony wód podziemnych przed zanieczyszczeniem i pogorszeniem ich stanu.

FIELD J., SIERRA-AIVAREZ R. 2004 – Biodegradability of chlorinated solvents and related chlorinated aliphatic compounds. *Rev. Environ. Sc. Biotech.*, 3 (3): 185–254.
 GILLHAM R.W., O'HANNESIN S.F. 1994 – Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. *Groundwater*, 32: 958–967.
 JANCEWICZ A., DMITRUK U., KWIATKOWSKA A. 2011 – Badania zawartości wybranych substancji halogenoorganicznych (AOX) w wodzie i ściekach. *Ochr. Środ.*, 33 (11): 25–29.
 MACKENZIE P.D., HORNEY D.P., SIVAVEC T.M. 1999 – Mineral precipitation and porosity losses in granular iron columns. *J. Hazard. Materials*, 68 (1–2): 1–17.
 MALINA G. 2007 – Likwidacja zagrożenia środowiska gruntowo-wodnego na terenach zanieczyszczonych. *Pol. Częst., Monografie*, 132.
 MALINA G. 2011 – Likwidacja zagrożenia środowiska gruntowo-wodnego na terenach zanieczyszczonych. *Wyd. 2 – rozszerzone i zaktualizowane. Polskie Zrzeszenie Inżynierów i Techników Sanitarnych Oddział Wielkopolski*, Poznań.
 MAŁECKI J.J. (red.) 2006 – Wyznaczanie parametrów migracji zanieczyszczeń w ośrodku porowatym dla potrzeb badań hydrogeologicznych i ochrony środowiska. *Poradnik metodyczny*. Wyd. Geol. UW, Warszawa.
 O'HANNESIN S.F., GILLHAM R.W. 1998 – Long-Term Performance of an In Situ 'Iron Wall' for Remediation of VOCs. *Groundwater*, 36: 164–170.
 PANT P., PANT S. 2010 – A review. Advances in microbial remediation of trichloroethylene (TCE). *J. Environ. Sciences*, 22 (1): 116–126.
 PFIFFNER S.M., PALUMBO A.V., SAYLES G.O., GANNON D. 2004 – Microbial population and degradation activity changes monitored during a chlorinated solvent biovent demonstration. *Ground Water Monit. and Remed.*
 ROBERTS A.L., TOTTEN L.A., ARNOLD W.A., BURRIS D.R., CAMPBELL T.J. 1996 – Reductive elimination of chlorinated ethylenes by zero-valent metals. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2654–2659, doi: 10.1021/es9509644.
 ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 1 września 2016 r. w sprawie sposobu prowadzenia oceny zanieczyszczenia powierzchni ziemi. *Dz.U.* 2016 poz. 1395.
 ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 23 lipca 2008 r. w sprawie kryteriów i sposobu oceny stanu wód podziemnych. *Dz.U.* 2008 nr 143 poz. 896.
 ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 30 kwietnia 2008 r. w sprawie kryteriów oceny wystąpienia szkody w środowisku. *Dz.U.* 2008 nr 82 poz. 501.
 ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 4 czerwca 2008 r. w sprawie rodzajów działań naprawczych oraz warunków i sposobu ich prowadzenia. *Dz.U.* 2008 nr 103 poz. 664.
 ROZPORZĄDZENIE Ministra Środowiska z dnia 9 września 2002 r. w sprawie standardów jakości gleby oraz standardów jakości ziemi. *Dz.U.* 2002 nr 165 poz. 1359.
 SITEK S., KOWALCZYK A. 2011 – Występowanie trichloroetenu i tetrachloroetenu w wodach podziemnych w rejonie Tarnowskich Gór. *Biul. Państw. Inst. Geol.*, 445: 633–642.
 SIVAVEC T.M., HORNEY D.P. 1995 – Reductive Dechlorination of Chlorinated Ethenes by Iron Metal. *Proc. 209, American Chemical Society National Meeting*, 35 (1): 695–698.
 SIVAVEC T.M., MACKENZIE P.D., HORNEY D.P., BAGEL S.S. 1997 – Redox-active Media Selection for Permeable Reactive Barriers. *Int. Containment Conf.*, St. Petersburg, FL: 10–12.
 STAREK A. 1996 – Toksykologia związków chloroorganicznych w zarysie. *Roczn. PZH*, 47 (1): 1–12.
 STROO H.F., WARD C.H. 2010 – Future directions and research need for chlorinated solvent plums. [W:] Stroo H.F., Ward C.H. (red). *In situ remediation of chlorinated solvent plums*. Springer, New York: 699–725.
 SUTTINUN O., LUEPROMCHAI E., MULLER E. 2013 – Cometabolism of trichloroethylene: Concepts, limitations and available strategies for sustained biodegradation. *Rev. Environ. Sc. Biotech.*, 12: 99–114.
 TABERRNACKA A. 2014 – Biologiczne oczyszczanie wód podziemnych z chlorowcopochodnych etenu. *Ochr. Środ.*, 36 (1): 9–13.
 TUHELA L., SMITH S.A., TUOVINEN O.H. 1993 – Microbiological Analysis of Iron-Related Biofouling in Water Wells and a Flow-Cell Apparatus for Field and Laboratory Investigations. *Groundwater*, 31: 982–988.
 USTAWA z dnia 13 kwietnia 2007 r. o zapobieganiu szkodom w środowisku i ich naprawie. *Dz.U.* 2007 nr 75 poz. 493.
 USTAWA z dnia 18 lipca 2001 r. Prawo wodne. *Dz.U.* 2001 nr 115 poz. 1229.
 YOUNG D.F., BALL W.P. 1994 – A priori simulation of tetrachloroethene transport through aquifer material using an intraparticle diffusion model. *Environ. Progress*, 13 (1): 9–20.
 ZHAO X., WALLACE R.B., HYNDMAN D.W., DYBAS M.J., VOICE T.C. 2005 – Heterogeneity of chlorinated hydrocarbon sorption properties in a sandy aquifer. *J. Contam. Hydrol.*, 78 (4): 327–42.