

Metodická příručka MŽP
pro použití oxidačních technologií
in situ (2006)
První aktualizace (2010)

Obsah

OBSAH	2
1. PŘEDMĚT, ÚČEL A POUŽITÍ METODICKÉ PŘÍRUČKY.....	5
2. ÚVOD.....	5
2.1. OBECNÉ PRINCIPY METODY ISCO	6
3. POUŽÍVANÁ OXIDAČNÍ ČINIDLA	11
3.1. MANGANISTANY	12
3.2. PEROXID VODÍKU A FENTONOVO ČINIDLO	13
3.2.1. <i>Reaktivní částice</i>	13
3.2.2. <i>Optimalizace tvorby reaktivních částic</i>	14
3.2.3. <i>Reaktivita ROS s organickými látkami</i>	15
3.3. OZON A PEROXON	16
3.4. PEROXODISÍRANY (PERSÍRANY).....	18
3.5. OKRAJOVĚ VYUŽÍVANÁ OXIDAČNÍ ČINIDLA.....	19
3.6. PŘÍKLAD POUŽITÍ METODY ISCO POMOCÍ KMNO ₄	20
4. JEDNOTLIVÉ KROKY APLIKACE METODY ISCO	22
4.1. PŘÍPRAVNÉ PRŮZKUMNÉ PRÁCE	23
4.2. PŘÍPRAVNÉ LABORATORNÍ ZKOUŠKY	25
4.2.1. <i>Manganistan draselný</i>	26
4.2.2. <i>Fentonovo činidlo</i>	27
4.2.3. <i>Peroxodisírany</i>	29
4.2.4. <i>Ozon a peroxon</i>	29
4.3. PILOTNÍ POKUS ISCO (POLOPROVOZNÍ APLIKACE).....	29
4.4. PROVOZNÍ APLIKACE ISCO	32
4.4.1. <i>Průběžný provozní monitoring, koncový monitoring</i>	35
4.4.2. <i>Ochranná a havarijní opatření</i>	37
4.4.3. <i>Některé možné technické problémy</i>	39
4.5. OPAKOVANÁ APLIKACE	40
4.6. PRŮBĚŽNÉ VYHODNOCOVÁNÍ.....	40
5. BEZPEČNOST PRÁCE A OCHRANA ZDRAVÍ	40
5.1. OPATŘENÍ MINIMALIZUJÍCÍ RIZIKO POŠKOZENÍ ZDRAVÍ	40
5.2. ZÁSADY PRVNÍ POMOCI	41
6. ÚLOHA ORGÁNŮ STÁTNÍ SPRÁVY.....	42
7. VÝBĚR ZE SOUVISEJÍCÍ LEGISLATIVY.....	43
7.1. VODNÍ ZÁKON	43
7.2. STAVEBNÍ ZÁKON	44
7.3. ZÁKON O CHEMICKÝCH LÁTKÁCH A CHEMICKÝCH PŘÍPRAVCÍCH	45
7.4. ZÁKON O OCHRANĚ VEŘEJNÉHO ZDRAVÍ	46
7.5. DOPRAVA	46
7.6. BOZP, POŽÁRNÍ OCHRANA, HYGIENA PRÁCE, SKLADOVÁNÍ, APOD.	48
7.7. PATENTOVÁ OCHRANA	50
7.8. OSTATNÍ	50
8. POUŽITÁ LITERATURA A DALŠÍ PODKLADY	51
Příloha 1: Aplikace metody in situ chemické oxidace v zahraničí	
Příloha 2: Některé příklady použití metody ISCO v ČR	
Příloha 3: Příklad metodiky laboratorního určení spotřeby manganistanu draselného	

Seznam zkratk:

BTEX	benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny – skupina monoaromatických uhlovodíků
CIE	chlorované etheny (PCE, TCE, DCE, VC)
CIU	chlorované uhlovodíky
ČIŽP	Česká inspekce životního prostředí
ČOV	čistírna odpadních vod
DOC	rozpuštěný organický uhlík
EDTA	kyselina ethylendiamin tetraoctová
FLR	z angl. „Fenton like reactions“ – reakce Fentonova typu
hl. p. v.	hladina podzemní vody
CHP	z angl. „ catalysed H ₂ O ₂ propagations“ <u>reakce</u> radikálové povahy navazující na katalyzovaný rozklad peroxidu vodíku
CHSK	chemická spotřeba kyslíku
ISCO	in situ chemická oxidace
KM	kontaminovaná místa
m p.t.	metrů pod terénem
MTBE	methyl-tercbutyl ether
MŽP	Ministerstvo životního prostředí
NAPL	z angl. „non aqueous phase liquid“ – nevodná kapalná fáze organických polutantů
NOM	přírodní organické látky
ORC	z angl. „oxygen releasing compound“ - kyslík uvolňující látka
ORP	oxidačně redukční potenciál
OSEZ	odstraňování starých ekologických zátěží
PAL	povrchově aktivní látky
PAU	
(PAH)	polyaromatické uhlovodíky
PCB	polychlorované bifenily
ROS	z angl. „reactive oxygen species“ – reaktivní kyslíkové částice
SEZ	staré ekologické zátěže
TBA	tercbutyl alkohol
TIC	celkový anorganický uhlík
TK	toxické kovy
TOC	celkový organický uhlík
TOL	těkavé organické látky
TPH	z ang. „total petroleum hydrocarbons“ – ropné uhlovodíky
ÚCHR	úplný chemický rozbor

Aktualizovaná metodická příručka MŽP pro použití oxidačních technologií in-situ byla zpracována v roce 2010 sekcí technické ochrany životního prostředí pod vedením Ing. Karla Bláhy a PhDr. Ivo Hlaváče na odboru ekologických škod pod vedením RNDr. Pavly Kačabové, ředitelky odboru. Odborným garantem zpracování byl Ing. David Topinka a Mgr. Ivana Vávrová.

Podklady pro aktualizaci této příručky byly zpracovány kolektivem autorů ve složení: Mgr. Pavel Hrabák, Ing. Lenka Wimmerová, M.Sc. Ph.D., RNDr. Petr Kvapil, Ph.D. a Ing. Petr Beneš.

Zpracovatelé metodické příručky děkují za odborné připomínky zejména RNDr. Janu Gruntorádovi, CSc., Mgr. Petru Hosnédlvi a Ing. Františku Pánkovi.

Původní metodická příručka pro použití oxidačních technologií byla zpracována v roce 2006 týmem expertů ve složení: Mgr. Petr Hosnédl, Ing. Petr Beneš, RNDr. Hana Koppová, Doc. Dr. Ing. Martin Kubal, Ing. Vít Matějů, Ing. Radomír Muzikář, CSc. a MUDr. Magdalena Zimová, CSc.

1. Předmět, účel a použití Metodické příručky

Tato metodická příručka byla zpracována za účelem aktualizace „Metodické příručky pro použití oxidačních technologií in situ“ z roku 2006. Aktualizovaná příručka doplňuje původní metodiku o nové poznatky, které vycházejí převážně z praktických zkušeností získaných při výzkumu, pilotním ověřování i provozních aplikacích. Předmětem aktualizace byly především tematické okruhy související s aplikacemi činidel, která podporují radikálové odbourávání cílových polutantů. Detailněji byly popsány jak obecné principy cíleně katalyzované tvorby ROS, tak i jejich praktické důsledky zejména pro laboratorní etapu prací. Podrobně provedená laboratorní část aplikace ISCO poskytuje zásadní informace pro rozhodování v navazující pilotní a provozní etapě, eventuálně může včas upozornit na skutečnosti, které aplikaci ISCO vylučují. V hlavním textu a detailněji pak v přílohové části aktualizované příručky byla doplněna doporučení vycházející ze zkušeností zhotovitelů sanačních prací s využitím ISCO v posledních třech letech. Většina obsahu a struktura původní příručky zůstávají v aktualizaci zachovány. Metodická příručka je určena jak pro zvýšení informovanosti zaměstnanců státní správy, kteří se v rámci své činnosti podílí na řešení problematiky kontaminovaných míst, tak pro širší odbornou veřejnost.

2. Úvod

Odstraňování starých ekologických zátěží (SEZ), resp. kontaminovaných míst (KM) je v současnosti celospolečensky uznávanou prioritou. To se odráží i v dokumentu MŽP „Státní politika životního prostředí ČR pro roky 2004 - 2010“, kde je téma OSEZ popisováno v kapitole „Omezování antropogenních/průmyslových vlivů a rizik“. Hledání účinných a ekonomicky výhodných sanačních postupů a technologií proto věnují značnou pozornost jak zhotovitelé sanačních prací, tak i příslušné státní orgány.

Největší zájem je o inovace ve skupině in situ technologií, tedy sanačních metod aplikovaných bez nutnosti transportu kontaminovaných složek kolektoru (podzemní vody, zeminy, půdního vzduchu) nad povrch terénu a následné separace cílových polutantů v navazujících technologických jednotkách. Mezi in situ technologie patří velká skupina „biologických“ sanačních metod, které k transformaci kontaminace využívají metabolické procesy mikroorganismů. Jelikož je však řadu běžně se vyskytujících polutantů možné označit jako „bioresistentní“ a procesy spojené s biodegradací takovýchto látek vyžadují delší období pro dosažení cílových limitů sanace, probíhá intenzivní výzkum a ověřování rovněž na poli razantnějších in situ technologií. Mezi ně patří také **in situ chemická oxidace (ISCO)**.

2.1. Obecné principy metody ISCO

Metoda **in situ chemické oxidace** („In Situ Chemical Oxidation“ - ISCO) je neustále se rozvíjející fungující moderní technologií pro **sanaci saturované i nesaturované zóny horninového prostředí ve zdrojových oblastech kontaminace**. V ČR byla dosud její aplikace prozatím většinou omezena pouze na „dočištění“ lokalit, kde dosud používané sanační metody, tj. většinou klasické sanační čerpání kontaminované podzemní vody s její následnou on site dekontaminací na sanační jednotce („pump and treat“), z nejrůznějších příčin nevedly k plnému dosažení sanačních limitů v požadovaném čase. V současné době však již metoda ISCO začíná být po právu používána i jako primární sanační metoda. Mezi **výhody použití** této metody zejména patří:

- Schopnost relativně rychlé destrukce cílových polutantů, tj. i relativně krátká doba sanace (měsíce);
- Díky destrukci cílových polutantů in situ nedochází ke vzniku velkého množství odpadů;
- Přestože oproti klasickým sanačním metodám jsou vyšší vstupní investice, v konečném důsledku dochází k úspoře materiálů a finančních prostředků.

Metodu ISCO lze použít na odstranění prakticky libovolného organického polutantu s tím, že je potřeba zvolit vhodné oxidační činidlo, resp. jeho modifikaci. Nejčastěji je metoda ISCO využívána pro **sanaci těchto polutantů**:

- Chlorovaná rozpouštědla – zejména chlorované ethyleny (etheny), popř. ethany;
- Ropné uhlovodíky (TPH);
- BTEX – benzen, toluen, ethylbenzen a xyleny;
- MTBE – methyl terc-butyl ether;
- Fenoly;
- PAU (PAH) – polycyklické aromatické uhlovodíky;
- PCB – polychlorované bifenyly;
- Chlorbenzeny;
- Organické pesticidy (insekticidy a herbicidy);
- Muniční látky, např. 1,3,5-cyklotrimethyltrinitramin (RDX, hexogen, cyklonit, T4), trinitrotoluen (TNT, tritol), 1,3,5,7-cyklotetramethyltetranitramin (HMX, oktogen).

Vhodnost použití jednotlivých oxidačních činidel pro konkrétní polutanty je obecně známa, i když v některých případech se závěry odborných studií rozcházejí (viz následující tabulka převzatá z US EPA Ingeneering Issue, 2006).

Pro in situ odbourávání chlorovaných ethylenů a dalších organických polutantů lze s úspěchem použít také reduktivní postupy, viz „**Metodická příručka MŽP pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst**“ z roku 2007.

tabulka 1: Rozložitelnost cílových polutantů jednotlivými oxidačními činidly

Kontaminant	Oxidant																			
	MnO ₄ manganistany				(H ₂ O ₂ /Fe) Fentonovo činidlo				S ₂ O ₈ ²⁻ (peroxodisirany)		SO ₄ . (aktivované peroxodisirany)			Ozon				Ozon/H ₂ O ₂ (Peroxon)		
	kategorizace rozložitelnosti (podle zdrojů a – e)																			
	a	b	c	d	a	b	c	d	e	a	a	b	c	a	b	c	d	a	b	c
Ropné uhlovodíky	D				V					D/V	V			V						
TEX (toluen, ethylbenzen, xyleny)		V	V	V		V	V	V	V			V	V		V	D	V		V	V
Benzen	N	D	N		V		V		V	D	D/V		V	V		D				V
Fenoly	D	V	V		V	V	V	V	V	N/D	D/V	V	V		V	V	V	V	V	V
PAU	D	V	V	V	V	D	D	V	V	D	V	D	D/V	V	D	V	V		D	V
MTBE	D				D	V			V	N/D	V	V		D	V				V	V
terc-butyl alkohol						V			D			V			V				V	D
Chlorované ethyleny	V	V	V	V	V	V	V	V	V	D	V	V	V	V	V		V		V	V
Tetrachlormethan	N	N	N		N/D	D	N		N	N	N/D		N/V	N/D	N				D	N
Chloroform (trichlormethan)		N	N			N	N		N				D/V		N				N	N
Dichlormethan			N			D	D		N				D/V		D				D	N
Chlorované ethany	N			N	D/V			N	N	N	D/V			D			N			N
Trichlorethan		N	N			V	N		N				N/V		N				V	N
Dichlorethan			N			D	D		N				D/V		D				D	N
Chlorbenzen			N			V	V		V			V	V		V				V	V
Chlorované bifenylly	N	N	N	N	N	D	N	N	V	N	N	N	N/V		N	V	N	D	D	V
Muniční látky (RDX, HMX)	V				V					D	V			V						
Výbušniny		V	V			V	D					D	D/V		V	V			V	
Pesticidy		D	D			N	N		D/V			D	D/V		N	V			N	D/V
1,4-dioxan						V			V			V							V	V

Legenda (vyjádření rozložitelnosti cílových polutantů jednotlivými oxidačními činidly): N = nedostačující, D = dobrá, V = výborná (absence kategorizace = zdroj neuvádí relevantní data)

Zdroje:

- Speny, K.L., and J. Cookson, Jr. 2002. In Situ Chemical Oxidation: Design & Implementation. ITRC Presentation to New Jersey Department of Environmental Protection
- ITRC. 2005. Technical and Regulatory Guidance for In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater, Second Edition. Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group, In Situ Chemical Oxidation Work Team.
- Brown, R.A. 2003. In Situ Chemical Oxidation: Performance, Practice, and Pitfalls. AFCEE Technology Transfer Workshop, February 24-27, 2003, San Antonio, TX.
- Siegrist, R.L., M.A. Urynowicz, O.R. West, M.L. Crimi, and K.S. Lowe. 2001. Principles and Practices of In Situ Chemical Oxidation Using Permanganate. 367 pp. Battelle Press, Columbus, OH.
- Rating based on the second-order reaction rate constants between contaminants and ·OH reported in Buxton et al.(1988) and Haag and Yao (1992)

podle S. G. Huling and B. E. Pivetz. 2006: EPA Ingeneering issue: In situ chemical oxidation. <http://www.epa.gov/ada/download/issue/600R06072.pdf>

V souvislosti s metodu ISCO jsou nejčastěji zmiňována následující **oxidační činidla** (oxidanty):

- Manganistany: pevný KMnO_4 (manganistan draselný), popř. NaMnO_4 (manganistan sodný) dodávaný v kapalně formě;
- Peroxidy: zejména Fentonovo činidlo, tj. peroxid vodíku (H_2O_2) s různými formami železa jako katalyzátorem;
- Ozon (O_3), popř. ozon v kombinaci s peroxidem (peroxon);
- Peroxodisírany (persírany), zejména $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (peroxodisírandisodný, persulfát sodný, persíran sodný).

Principem oxidačně-redukčních (redoxních) reakcí je v případě manganistanů přímý **elektronový transfer**. U ostatních oxidačních činidel se majoritně uplatňuje **radikálový mechanismus**. Radikálová oxidace probíhá rychleji než elektronový transfer. Radikály jsou částice s volným (nepárovým) elektronem. Díky snaze o spárování elektronů se vyznačují značnou reaktivitou, a tedy i krátkou dobou existence. Nejprve musí dojít k vytvoření radikálů (iniciace), následuje řetězové šíření reakce (propagace, tj. reakce radikálů za vzniku dalších radikálů). Zánikem radikálů pak dochází k ukončení redoxních procesů (terminace). Sílu jednotlivých oxidačních činidel používaných v technologii vody udává následující tabulka. Zvýrazněny jsou vysoké standardní redox potenciály hydroxylového a síranového radikálu.

tabulka 2: Oxidační činidla používaná v technologii vody a jejich redox potenciály

oxidant	rovnice	E_0 [V]
rozpuštěný kyslík	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23
chlor	$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
chlornan	$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1,48
ozon	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,08
manganistan	$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1,68
peroxid vodíku	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,78
Fentonovo činidlo	ale $2\text{OH}^\bullet + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	2,70
peroxodisíran sodný	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-}$	2,10
aktivovaný peroxodisíran sodný	ale $\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{e}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	2,60
železan sodný	$\text{FeO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$	2,20

Při aplikaci metody ISCO jsou zásadní zejména dva aspekty, a to distribuce oxidantu v sanovaném horninovém prostředí a reaktivita jednotlivých látek. Oxidační činidla jsou do zvodněného horninového prostředí aplikována většinou ve formě **vodných roztoků**, a to pomocí vertikálních či horizontálních vsakovacích vrtů (gravitačně nebo tlakově), vsakovacích zářezů (opak jímacích zářezů/drénů), případně pomocí volně otevřených výkopů/bazénů. To platí pro všechna výše uvedená oxidační činidla. Jedinou výjimkou je ozon (plyn), který je obvykle aplikován pomocí metody „**air-sparging**“ (vtlačení vzduchu obohaceného ozonem). Některé vysoce chemicky stabilní kontaminanty mohou být oxidovány pouze silnějšími oxidanty. Silnější oxidanty jsou však v horninovém prostředí také rychleji spotřebovány, tedy migrují pouze na krátké vzdálenosti (menší dosah sanace, potřeba více sanačních objektů). Méně reaktivní (slabší) oxidanty jsou ve zvodněném horninovém prostředí stabilnější a mohou urazit větší vzdálenosti. Tím se zvyšuje i dosah sanace a stačí i méně sanačních objektů. Důležitým faktorem ovlivňujícím dávkování je i rozpustnost oxidantu ve vodě (resp. v zasakovaném mediu). Pro přípravu oxidačního roztoku je obvykle

používána voda vodovodní nebo přečištěná voda ze sanační jednotky (probíhá-li na lokalitě čerpání podzemní vody). Aplikace oxidantu může být jednorázová dávková („**batch application**“) nebo může být použito systému **recirkulace**. Při jednorázové dávkové aplikaci oxidačního činidla se typické poloměry dosahu účinku oxidačního činidla pohybují od cca max. 1 m (pro pevné nepropustné jíly) do řádově 10 m (pro relativně dobře propustné zeminy). Recirkulace se ale obecně nedoporučuje např. u peroxidu nebo Fentonova činidla, a to z důvodu možnosti vzniku zpětného tlaku v potrubí, a tím zvýšení rizika exploze.

Obecně platí, že použití metody ISCO je efektivnější v dobře propustném a homogenním horninovém prostředí. V málo propustném prostředí je šíření oxidačního činidla relativně omezené díky malé disperzitě. To platí i pro méně propustné polohy nehomogenních kolektorů, kde vzhledem k těmto nehomogenitám může docházet k nedostatečnému kontaktu činidla s kontaminantem. Proto lze v těchto případech doporučit detailní předsanační průzkum a případně realizaci přípravných technických opatření, jako je třeba pneumatické nebo hydraulické štěpení vrstev („**soil fracturing**“). Krystalický pevný manganistan draselný může být aplikován do málo propustného horninového prostředí přímo, a to metodou „**soil mixing**“ (mísení zemin). Jedná se o promísení sypkého KMnO_4 in situ s kontaminovanou zeminou pomocí speciálně upravených spirálových vrtáků. Stejně tak lze aplikovat i roztok manganistanu nebo peroxidu vodíku. Aplikace probíhá skrz otvory v lopatkách nebo v ose vrtného nářadí. Nevýhodou metody „soil mixing“ jsou požadavky na volný rovný povrch potřebný pro ukotvení mechanismů a zvýšení objemu sanované zeminy (až o 15 objemových %). V nezpevněných jemnozrnných materiálech, málo propustném nebo v nehomogenním prostředí může být roztok oxidantu aplikován metodou „**direct push**“ (jednorázově ze špice zarážené sondy), a to v přiměřeně husté síti a v různých hloubkových úrovních tak, aby byla zajištěna distribuce oxidantu do celého objemu kontaminovaného kolektoru. Nevýhodou metody „direct push“ je omezený hloubkový dosah (většinou okolo 10 m p.t.).

Protože reakčním mediem je v případě metody ISCO podzemní voda („**aqueous-phase technology**“), je tato metoda primárně určena pro sanaci saturované zóny horninového prostředí. Pro sanaci nesaturované zóny je obecně nutné její zavodnění. To neplatí v případě použití ozonu, nicméně i zde přítomnost vody může zvýšit účinnost sanace díky zvýšené tvorbě hydroxylových radikálů. Zavodnění je možno provést zasakováním větších objemů oxidačního roztoku (obecně nevhodné, může dojít i k nežádoucímu uvolňování a migraci kontaminace), zasakováním čisté vody (pomocí vrtů, galerií/štol) nebo použitím surfaktantů (PAL). Při promývání pomocí PAL v kombinaci s použitím peroxidu nebo Fentonova činidla však může dojít ke vzniku „gelové“ hmoty a následnému výraznému snížení propustnosti prostředí.

Metoda ISCO je určena pro sanaci organických látek typu NAPLs („Non Aqueous-Phase Liquids“), tj. obecně nepolárních látek málo rozpustných ve vodě. V horninovém prostředí jsou tyto kontaminanty distribuovány ve všech jeho složkách, tj. sorbovány na pevnou fázi (zemina), rozpuštěny ve vodě nebo ve vzduchu (volatilizace), popřípadě jsou přítomny ve formě volné fáze. Volná fáze může být ve formě nemobilní nesouvislé akumulace (reziduální nasycení) nebo ve formě gravitačně migrovatelné souvislé akumulace NAPL („pool“). V soudržných zeminách s vysokým obsahem přírodního organického uhlíku je většina kontaminantu ($\geq 80\%$) sorbována nebo přítomna ve formě volné fáze (NAPL). Tradiční sanační metody založené na principu přesunu hmoty („mass-transfer“), jako je klasické sanační čerpání („pump and treat“) zde mají pouze omezenou efektivitu, neboť přirozená rovnovážná rychlost rozpouštění volné fáze a desorpce kontaminantu ze zeminy je nízká. Na

rozdíl od toho při použití metody ISCO obecně dochází k výrazné změně chemické rovnováhy (zvýšení koncentračního gradientu, při použití některých činidel i zvýšení teploty prostředí), a tedy ke zvýšenému rozpouštění volné fáze a zvýšené desorpci kontaminantu do reakčního media (podzemní vody). V případě fáze je možné využít k imobilizaci kontaminace speciálních směsí s obsahem oxidačního činidla. V těchto případech putuje zasakovaná látka horninovým prostředím, při kontaktu s fází DNAPL se tvoří sraženina na kontaktu fáze – voda. Tímto způsobem dochází k imobilizaci znečištění snížením míry rozpouštění kontaminantu do podzemní vody. Ke snížení množství sorbovaného kontaminantu vede i to, že díky chemické oxidaci dochází ke snižování množství organické hmoty, na kterou jsou NAPL sorbovány. Díky zvýšení teploty prostředí a vývoji plynů jako je O_2 (Fentonovo činidlo, ozon) dochází i ke zvýšené volatilizaci kontaminantu do půdního vzduchu. Z výše uvedeného vyplývá, že použití metody ISCO **významně zvyšuje efektivitu** sanace i při použití v kombinaci s klasickými sanačními metodami (např. biodegradace persisterencí látek). U některých specifických kombinací klasických metod a ISCO existují i další přínosy, např. bezpečnostní (kombinace Fentonovo činidlo / venting).

I při použití metody ISCO se může objevit jev zvaný „**rebounding**“, tj. nežádoucí zvýšení koncentrací kontaminantu v podzemní vodě po „ukončení“ sanace, a to v některých případech i na hodnoty vyšší než před zahájením aplikace oxidantu. Tato skutečnost ale ve většině případů nutně neznamená selhání metody ISCO, spíše ji lze označit jako důsledek nedostatečné znalosti geologických a hydrogeologických podmínek, nedostatečné znalosti rozsahu a distribuce kontaminace, nepřesně provedené aplikace činidla s nepřesným odhadem množství potřebného činidla (vzhledem k neočekávaně velkému množství kontaminantu). Nárůst koncentrací po spotřebování zásáklého oxidačního činidla tedy většinou znamená, že původní odhad potřebné dávky oxidačního činidla byl příliš nízký, resp. že v dostatečné míře neproběhla jeho distribuce do všech částí kontaminovaného kolektoru. Dalším důvodem mohou být např. změny v proudění podzemí vody. Řešením je zpřesnění bilance kontaminantu, nový odhad potřebné dávky oxidantu a **provedení opakované aplikace**. Obecně je známo, že je velmi obtížné provést správný odhad množství volné fáze DNAPL („Dense Non Aqueous-Phase Liquids, látky těžší než voda, typicky např. chlorované ethyleny) přítomné v horninovém prostředí, např. na bázi zvodněného kolektoru. Pokud je podezření, že je volná fáze DNAPL v saturované zóně přítomna, je ve většině případů nutné s provedením opakované oxidace počítat předem. Je třeba si též uvědomit, že při krátkodobém monitoringu koncentrací kontaminantu rozpuštěného v podzemní vodě obvykle není snížení jeho celkového množství pozorovatelné (ačkoliv ve skutečnosti k němu díky aplikaci metody ISCO došlo).

Aplikace chemických činidel do horninového prostředí a úprava podmínek prostředí (pH, O_2 , zasolení apod.) má negativní vliv na přirozenou mikroflóru. Není třeba se však obávat, že použití metody ISCO nevratně zlikviduje bakteriální populaci zájmové lokality, protože uvedení lokality do biologicky neaktivního stavu je velmi obtížné. Ve své podstatě pouze ozon dokáže biologicky inaktivovat prostředí, i u tohoto činidla se však musí jednat o velmi vysoké koncentrace a dlouhou dobu expozice. Obecně, díky otevřenému horninovému prostředí dochází po ukončení aplikace ISCO (po spotřebování zbytkového oxidačního činidla, v řádu 4 až 7 měsíců) k úpravě pozměněných podmínek prostředí na prostředí příznivé pro opětovný nárůst bakteriální biomasy. Zahraniční i domácí zkušenosti ukazují, že ve výše zmíněném časovém horizontu dochází ke zvýšení biologické aktivity lokality, a tedy i k **podpoře in situ biodegradace**, která může být použita k dočištění zbytkové kontaminace. V některých aspektech je možné považovat použití metody ISCO před biologickým dočištěním lokality jako prospěšné, protože oxidací dojde k razantnímu snížení koncentrace polutantů ve zdrojové oblasti a ke zpřístupnění bioresistentních kontaminantů naštěpením

(např. PCB); současně jsou podporovány biologické procesy provzdušňováním horninového prostředí. Na druhou stranu je však třeba vzít v úvahu, že aplikace ISCO vede ke snížení diverzity mikrobiální populace, a to ve prospěch aerobních heterotrofních bakterií. Pokud jsou tedy pro dočištění lokality uvažovány anaerobní či fakultativně anaerobní bakterie (např. v případě chlorovaných etylenů), je vhodné zvážit bioaugmentaci vhodným bakteriálním degradérem či alespoň zásak vhodného substrátu (např. syrovátka) nebo redukčního činidla (např. Fe^0), které umožňují rychlé nastolení anoxických podmínek v horninovém prostředí.

Přes své nesporné výhody má metoda ISCO i některá níže uvedená **omezení**. Tyto aspekty však lze eliminovat vhodným výběrem oxidačního činidla, dodržováním bezpečnostních předpisů, podrobným monitoringem a vyhodnocováním všech relevantních parametrů již v etapě laboratorních testů a vhodným uspořádáním infiltrace. V neposlední řadě také záleží na zkušenostech konkrétních sanačních firem. Mezi omezující faktory při použití metody ISCO patří např.:

- Vyšší vstupní náklady (přestože v konečném důsledku díky relativně krátké době sanace dochází k finančním úsporám);
- Obecné bezpečnostní aspekty (bezpečnost a ochrana zdraví při práci, požární ochrana, ochrana veřejného zdraví, apod.);
- Nutnost zabezpečeného skladování a odpovídající manipulace (nakládání) s oxidačními činidly;
- Ochrana životního prostředí, negativní efekt na okolní ekosystémy může mít např. zasakování kyselin nutných pro úpravu pH prostředí při aplikaci klasického Fentonova činidla;
- Kromě dříve uváděných neškodných produktů oxidace (oxid uhličitý a voda) může při oxidaci organických polutantů vznikat celá řada dalších látek. Problematické jsou zejména podzemní vody se směsnou organickou kontaminací zejména perzistentními chlorovanými uhlovodíky. Kvantifikace těchto meziproduktů a produktů, včetně určení jejich vlivu na kolektor a stanovení jejich rizikovosti, by měly být provedeny již v etapě laboratorních testů, kterým by měla předcházet podrobná literární rešerše;
- Produkce velkých objemů plynů (zejména O_2) a velkého množství reakčního tepla u Fentonova činidla. Oba tyto parametry je v průběhu aplikace nutné monitorovat a na základě jejich vývoje upravovat dávkování zasakovaného peroxidu. Ponechání aplikace Fentonova činidla bez monitoringu a řízení může vést k vytvoření výbušného prostředí v nesaturované zóně a narušení staveb nad místem aplikace. U peroxodisíranu je produkce plynů omezená, ale může se uvolňovat velké množství tepla. U manganistanu není potřeba těmto aspektům věnovat pozornost.
- Při manipulaci s pevným manganistanem draselným a peroxodisírany je potřeba technologicky nebo pomocí osobních ochranných prostředků eliminovat jejich prašnost;
- Ozon, který vždy musí být vyráběn přímo na zájmové lokalitě, působí korozivně a jeho výroba vyžaduje vysokonapěťové zařízení. Jelikož se jedná o plyn nebezpečný lidskému zdraví, je třeba zamezit jeho neřízenému šíření z místa aplikace, a to zejména podél inženýrských sítí do budov, kde by se mohl akumulovat.
- Přítomnost podzemních inženýrských sítí může predisponovat nežádoucí šíření i u ostatních oxidantů nebo kontaminantů (v kapalně nebo plynné formě);
- Při redoxních dějích dochází ke změnám pH, zvýšení Eh (oxidačně redukčního potenciálu) a zvýšení vodivosti. Díky snížení pH a zvýšení Eh podzemní vody může docházet k nežádoucí mobilizaci a migraci kovů, a to zejména u více valenčních kovů (Cr, Se, As) a dalších kovů (např. Pb, V, Mo, Zn, Cd). Původ těchto prvků je buď přirozený nebo antropogenní. Na druhou stranu, díky pufrační kapacitě horninového prostředí, jsou změny pH většinou dočasné a i oxidované kovy se mohou po ukončení aplikace oxidačního činidla ve většině případů vrátit zpět do redukovaného stavu;

- Některé toxické kovy (např. Cr) se vyskytují i jako příměsi v technických manganistanech, záleží na druhu manganistanu, výrobci a kvalitě výrobní suroviny (přírodní MnO₂ pyroluzit/burel). Při velkých dávkách oxidačního činidla je tedy nutno vzít v úvahu i potenciální možnost této sekundární kontaminace;
- Při použití manganistanu může docházet ke změnám v propustnosti horninového prostředí díky vysrážení oxidů manganu. Na druhou stranu tento fakt může být z hlediska sanace i výhodou. Mangan a jeho sloučeniny navíc patří mezi přirozeně se vyskytující látky. Ke snížení propustnosti horninového prostředí může dojít i při použití jiných oxidantů (Fentonovo činidlo a dvojmocným železem aktivované peroxodisírany);
- Při aplikaci velkých objemů oxidačního roztoku může dojít ke změně odtokových poměrů podzemních vod ze zájmové lokality, v některých případech nelze vyloučit potenciální nežádoucí migraci kontaminace;
- Po ukončení aplikace metody ISCO obecně dochází ke zvýšení biologické aktivity lokality (podpora in situ biodegradace) ve prospěch aerobních heterotrofních bakterií, proto je vhodné pro případné dočištění zbytkové kontaminace po injektáži oxidačních činidel upřednostnit aerobní biologické procesy před anaerobními.
- Úspěšné aplikace in situ chemické oxidace vyžadují specifické know-how ve všech fázích její realizace (od laboratorní po provozní etapu, viz kap. 3). Některé postupy přitom mohou být předmětem právní (patentové) ochrany, a je proto namístě ověřit její platnost v ČR.

3. Používaná oxidační činidla

Mezi používaná oxidační činidla patří (podle četnosti aplikací):

- manganistan draselný,
- Fentonovo činidlo,
- peroxodisíran sodný,
- ozon.

Výhody a nevýhody jednotlivých oxidačních činidel mohou být relativní. Např. manganistany jsou ze všech oxidačních činidel nejstabilnější, tj. v horninovém prostředí relativně nejdéle vydrží v nezreagovaném stavu. Proto je lze s výhodou použít v relativně méně propustném prostředí, zatímco na lokalitě s vysoce propustným horninovým prostředím je nutno klást velký důraz na zamezení jejich nežádoucího šíření (mimo zájmový prostor).

Charakteristickým rysem Fentonova činidla je to, že jeho reakce jsou silně exotermické. Dochází při nich k zahřívání prostředí a při vyšších teplotách i k tvorbě dýmu. V některých případech tedy jeho použití může být problematické, nelze jej obecně doporučit např. pod základy budov. Na druhou stranu je možné exotermní účinky efektivně využít při kombinaci s následujícími metodami - venting (sanace těkavých látek) nebo i čerpání (sanace tuhých fází NAPL).

V případě ozonu jsou nevýhodou zejména relativně vysoké vstupní investice (generátor, nekorodující potrubní rozvody a výstroj vrtů) a relativně technicky náročnější provoz technologie.

V rámci metody ISCO je v ČR nejčastěji používaným oxidačním činidlem manganistan draselný (KMnO₄). V nedávné době proběhla i řada aplikací Fentonova činidla a první pilotní testy s peroxodisíranem.

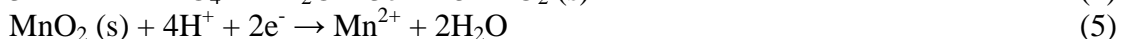
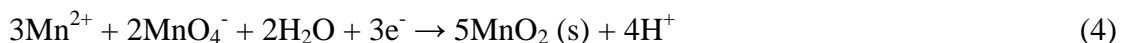
Pro manganistany totiž platí reakční rychlost řádově v hodinách až dnech. Další výhodou použití manganistanu draselného je relativně snadná a bezpečná manipulace, doprava a skladování. Používání ostatních činidel mělo v ČR zatím význam spíše okrajový. V následujících kapitolách jsou proto některé podrobnější aspekty použití metody ISCO diskutovány právě na příkladu KMnO_4 .

3.1. Manganistany

Manganistany jsou oxidační činidla méně agresivní než peroxid, ozon nebo persířany, přesto jsou však silnými oxidačními činidly s **dostatečnou schopností oxidovat** dvojně $\text{C}=\text{C}$ vazby v nenasycených alifatických uhlovodících (**typicky chlorované ethyleny**), hydroxylové skupiny a aldehydové skupiny. Reakčním mechanismem je na rozdíl od ostatních oxidantů pouze přímá oxidace (elektronový transfer). Tento mechanismus je však při oxidaci některých chlorovaných látek účinnější než nepřímá (radikálová oxidace). Manganistany **nejdou** účinné při oxidaci nasycených alifatických uhlovodíků (chlorovaných alkanů, typicky tetrachlormethan, trichlorethan), aromatických uhlovodíků (typicky benzen, chlorbenzen), MTBE, PCB a většiny PAU. Manganistany lze použít i pro oxidaci fenolů, ovšem za cenu relativně velké spotřeby ($11,8 \text{ kg MnO}_4^-$ na 1 kg fenolu). Se stejným omezením lze manganistany použít k oxidaci některých PAU, konkrétně naftalenu, fenanthrenu a pyrenu (na 1 kg spotřeba okolo $14,6 \text{ kg MnO}_4^-$ a působením manganistanu obvykle dojde k rozštěpení jednoho aromatického cyklu). Manganistany lze použít i k oxidaci muničních látek (HMX, RDX, TNT, apod.). Základní redoxní poloreakce v závislosti na pH prostředí jsou uvedeny níže:

- **pH < 3,5:** $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ (1)
- **3,5 < pH < 12:** $\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_2 (\text{s}) + 4\text{OH}^-$ (2)
- **pH > 12:** $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- \rightarrow \text{MnO}_4^{2-}$ (3)

Ionty Mn^{2+} vzniklé v silně kyselém prostředí ($\text{pH} < 3,5$) mohou být oxidovány přebytkem manganistanu na oxid manganičitý, který se v prostředí vysráží. Na druhou stranu oxid manganičitý se může přirozeně pomalu rozkládat právě na ionty manganaté:



Existují dvě formy manganistanů, pevný manganistan draselný (KMnO_4) a kapalný manganistan sodný (NaMnO_4), oba jsou dostupné v různých stupních čistoty (příměsi těžkých kovů, zejména Cr). Rozpustnost krystalického KMnO_4 se pohybuje od 6,4% při 20°C do 2,7% při $-0,5^\circ\text{C}$. S použitím vody z veřejného vodovodu nebo přečištěné podzemní vody lze tedy v běžných terénních podmínkách připravit maximálně cca 2-3% roztok. NaMnO_4 je obvykle dodáván jako 40% roztok, který je pak na lokalitě ředěn na požadovanou menší provozní koncentraci. Jejich účinnost je srovnatelná, nikoli však cena.

Účinný poloměr oxidace je u manganistanů větší než u ostatních (silnějších) oxidačních činidel. Ve zvodněném horninovém prostředí mohou manganistany vydržet řádově i měsíce, v závislosti na propustnosti horninového prostředí a obsahu přirozeně se vyskytujících oxidovatelných látek. Mezi tyto látky patří zejména organická hmota NOM („Natural Organic Matter“) a některé anorganické látky. Ve srovnání se silnějšími oxidanty manganistany málo reagují s vodou, přesto jsou ale tyto a další procesy obecně dostatečné pro postupné odbourávání nezreagovaných množství manganistanu zbylých v horninovém prostředí

po ukončení sanace. Na rozdíl od silnějších oxidantů lze manganistan s výhodou použít např. pod základy budov (zejména KMnO_4). Při jeho použití není též třeba upravovat pH prostředí.

Mezi faktory omezující použití manganistanů patří:

- Stejně jako u všech oxidantů je před zahájením sanace nutno stanovit optimální dávkování, dostatečné k oxidaci jak cílových kontaminantů, tak i dalších přítomných oxidovatelných (necílových) látek;
- Stejně jako u všech oxidantů, může dojít k nežádoucímu zvýšení obsahů toxických kovů v podzemní vodě a jejich mobilizaci. Některé toxické kovy (např. Cr) jsou v technických manganistanech přítomny jako příměs;
- V neutrálním a zásaditém prostředí dochází k vysrážení oxidů Mn^{4+} (typicky burel, MnO_2). Může tak dojít ke snížení propustnosti horninového prostředí. Na druhou stranu tento jev může být z hlediska sanace i pozitivní;
- Při nakládání s pevným KMnO_4 může dojít ke zvýšené prašnosti, z hlediska transportu je však pevné skupenství výhodou;
- Při nakládání s koncentrovaným kapalným NaMnO_4 (> 10%) je nutno se vyvarovat nebezpečných agresivních reakcí, zejména při míchání s redukčními činidly, peroxidem vodíku, ropnými látkami a glykolem. Na druhou stranu odpadají rizika spojená s prašností.

3.2. Peroxid vodíku a Fentonovo činidlo

3.2.1. Reaktivní částice

Přímá oxidace organických látek peroxidem vodíku vyžaduje jeho poměrně koncentrované roztoky a značně velké celkové množství. Potřebné množství peroxidu vodíku lze významně snížit přidávkou cca 5 – 15 mg Fe^{2+} /l do reakčního roztoku. Tento fakt objevil před více než 100 lety H.J.H. Fenton při studiu oxidace kyseliny tartarové. Podstatu Fentonova činidla, tedy tvorbu hydroxylových radikálů, předpokládali poprvé Haber a Weiss v roce 1934. Hydroxylové radikály OH^\bullet se vyznačují vysokou reaktivitou (= krátkou dobou existence) a rychle oxidují přítomnou organickou hmotu.

Hydroxylové radikály vznikají v ředěných roztocích peroxidu vodíku i jinými způsoby, např. ozonizací nebo při průchodu UV záření, příp. je lze generovat i nepřímo radiolýzou nebo elektrolýzou vody, avšak tyto způsoby nejsou při in situ aplikacích vhodné. Jejich využitím při čištění průmyslových odpadních vod s obsahem bioresistentních látek (ex situ) se zabývá samostatný směr výzkumu označovaný jako „Advanced oxidation processes“, AOP. Poznatky získané studiem AOP jsou v současnosti přenášeny i na in situ technologie.

Při vzniku hydroxylových radikálů přechází Fe^{2+} na Fe^{3+} (amorfní oxihydroxidy Fe), viz rovnice (6).



Srážení oxihydroxidů Fe^{3+} je pro většinu technologií čištění vody nežádoucí a tento přístup by obnášel rovněž spotřebu velkých množství Fe^{2+} . Nejjednodušší způsob, jak vyřešit oba uvedené problémy současně, je udržovat pH reakčního roztoku v optimálním rozmezí cca 2 - 3. Fe^{3+} se rozpouští zpět na Fe^{2+} a funguje tak jako katalyzátor generující hydroxylové radikály.

Reakcemi peroxidu a Fe^{2+} dochází k tvorbě i dalších radikálů, než pouze hydroxylového. Souhrnně jsou označovány jako ROS – reaktivní kyslíkové částice. Některé z nich jsou reduktivními činidly – jejich přítomnost může vést k odbourávání polutantů nereagujících s hydroxylovými radikály.



Rovnice (7), (8) a (9) jsou příkladem tvorby ROS - perhydroxylového radikálu ($\text{HO}_2\cdot$), superoxidového radikálu ($\text{O}_2^{\cdot-}$) a hydroperoxidového anionu (HO_2^-). Kromě výše popsaného klasického Fentonova uspořádání existuje celá řada dalších způsobů, jak v různých typech reakčního prostředí dosáhnout vzniku ROS. Rychlost tvorby ROS závisí jak na koncentraci peroxidu, tak formě a koncentraci Fe, resp. katalyticky aktivních kovů. Z hlediska účinnosti rozkladu cílových polutantů a schopnosti desorbovat a odbourávat i NAPL formu kontaminace nabývají nehydroxylové ROS na významu zejména při vyšších koncentracích peroxidu a použití trojmocné formy Fe jako katalyzátoru.



Fe^{2+} vzniklé podle rovnice (9) vstupuje dále do základní Fentonovské rovnice (6), takže i v tomto uspořádání je hydroxylový radikál přítomen. Dříve bývalo toto uspořádání (koncentrace peroxidu nad 1 g/l, katalyzátor Fe^{3+}) označováno jako „modifikované Fentonovo činidlo“. Vzhledem k postupně narůstajícímu počtu různých modifikací začal být nedávno používán termín „Fenton like reactions“ – reakce Fentonova typu (FLR) nebo souhrnný termín „catalysed H_2O_2 propagations“ (CHP) pro všechna uspořádání využívající katalyzovaného rozkladu peroxidu vodíku.

3.2.2. Optimalizace tvorby reaktivních částic

Peroxid vodíku se v prostředí kolektoru rozkládá i jinými reakčními cestami, při nichž se radikály netvoří. Malá část peroxidu je pro oxidaci cílových látek ztracena díky jeho termodynamické nestabilitě:



Přítomnost půdní organické hmoty a enzymů produkovaných mikroorganismy (např. peroxidázy nebo katalázy) nebo některých forem manganu vede rovněž k neefektivnímu rozkladu peroxidu vodíku bez vzniku hydroxylových radikálů. Odborná literatura uvádí extrémní případy zemin s vysokými obsahy TOC a manganu, kdy se neradikálovým rozkladem spotřebovalo až 90 % dávky peroxidu.

Složitý chemismus CHP je dále komplikován přítomností zametačů hydroxylových radikálů, tzv. „scavengers“. Do určité míry spotřebovává vzniklé radikály většina látek vstupujících do reakcí CHP včetně samotného peroxidu a Fe. Některé přirozeně se vyskytující anorganické ionty a organické látky spotřebovávají ROS velice intenzivně. Mezi nejvýznamnějšími anorganickými scavengery jsou uváděny uhličitany a hydrogenuhličitany, fosforečnany a chloridy. U organických látek je efekt scavengingu známý u methanolu a předpokládá se do jisté míry i u organických kyselin.

V přírodních podmínkách obsahují kontaminované podzemní vody různé formy Fe (a dalších přechodných kovů s katalytickým účinkem na rozklad peroxidu vodíku) – kromě již zmíněné rozpuštěné formy (Fe^{2+}) a oxihydroxidů (Fe^{3+}) vytváří Fe komplexy s organickými látkami (cheláty). Zásak činidla do prostředí s nadbytkem katalyticky aktivních kovů by vedl k příliš rychlé spotřebě peroxidu vodíku bez odpovídajícího efektu v podobě ovlivnění maximálního účinného poloměru od místa infiltrace. Stabilitu peroxidu vodíku v takových podmínkách lze zvýšit přidáním chelatačních činidel do aplikačního roztoku peroxidu. Pro tyto účely byla dříve hojně využívána EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová), u níž bylo nedávno prokázáno toxické působení na vodní ekosystémy, proto je dnes nahrazována jednoduchými organickými kyselinami (např. octovou nebo citrónovou). Použití chelatačních činidel má z pohledu CHP několik dopadů:

- **blokace iontů Fe^{2+} i Fe^{3+}** vede ke snížení jejich katalytické aktivity při rozkladu peroxidu vodíku, který se tím stává stabilnějším a může být prouděním podzemní vody transportován do větší vzdálenosti od místa aplikace,
- **blokace srážení Fe^{3+}** - malých přídatků chelatačních činidel může být s úspěchem využito jako alternativy ke snižování hodnoty pH pro udržení cyklického přesunu Fe mezi oxidačními stavy 2+ a 3+,
- **snížení účinnosti CHP** v důsledku působení chelatačních činidel jako scavengerů je většinou překryto výše uvedenými pozitivními účinky jejich přídatku.

Výsledek přidání chelatačního činidla na stabilizaci peroxidu vodíku v podzemní vodě je proto proměnlivý podle toho, o jaké konkrétní činidlo a v jaké dávce se jedná a také podle toho, jaké je výchozí zastoupení forem přechodných kovů. Při chelatačním využití organických kyselin se tedy slučuje efekt scavengingu (pokles účinnosti CHP) s výše popsávanými efekty blokace iontů Fe^{2+} i Fe^{3+} a blokace srážení Fe^{3+} . Pro stabilizaci peroxidu jsou ověřovány i některé další postupy, např. přidavek fosfátů do aplikačního roztoku peroxidu. Výrazně vyšší stabilitu má peroxid při pH mezi 3 a 4 (tedy v uspořádání klasického Fentonova činidla). Rostoucí teplota obecně ovlivňuje stabilitu peroxidu negativně, teplotní závislost stability peroxidu je vhodné pro daný vzorek určit laboratorně.

Laboratorní či terénní testy s různým dávkováním jednotlivých složek CHP (peroxid, Fe, chelatační činidlo) mohou poskytnout informaci o výhodnosti jednotlivých modifikací z pohledu účinnosti odstraňování cílových polutantů v konkrétním materiálu kolektoru. Vzhledem k tomu, že jednoduché organické kyseliny jsou často identifikovány jako koncové produkty degradace cílových polutantů, můžou jejich tvorba cestou CHP a navazující chelatační účinky suplovat jejich umělé dávkování do reakčního roztoku. Proto je vhodné i jejich obsah zařadit mezi monitorované parametry.

3.2.3. Reaktivita ROS s organickými látkami

Problematika reaktivity ROS, zejména hydroxylového radikálu, s půdní organickou hmotou, ať už přirozenou nebo kontaminující, je velice složitá. Interakce organických látek s ROS se odvíjí od jejich struktury. Je známo, že hydroxylový radikál dokáže atakovat aromatické sloučeniny, přičemž jsou koncovým reakčním produktem beta – keto kyseliny. Z alifatických řetězců abstrahuje hydroxylový radikál vodík a přes takto vzniklý organický radikál vzniká alkohol. Polarita organických látek (vyjádřená např. jejich rozdělovacím koeficientem oktanol/voda K_{OW}) a jejich forma (rozpuštěná/sorbovaná/NAPL) hraje klíčovou roli jak pro jejich přístupnost pro ROS, tak pro jejich reaktivitu s nimi. Obecně platí, že čím méně polární je cílový organický polutant, tím lépe je sorbován na půdní organickou hmotu, tím hůře je přístupný pro ROS a současně s ROS pomaleji reaguje. Význam přitom má celá

reakční cesta původní organické látky. Vznikající částečně oxidované meziprodukty mohou díky svým odlišným vlastnostem (efektu scavengingu, chelatace, tvorby organických radikálů a reaktivity) ovlivňovat probíhající oxidační procesy. Ačkoliv je téměř pravidlem, že vznikající produkty jsou snadno biodegradabilní a méně toxické, jejich identifikaci je vhodné věnovat pozornost.

Mezi faktory omezující použití peroxidu patří následující skutečnosti:

- Může dojít k místnímu nežádoucímu zvýšení obsahů toxických kovů v podzemní vodě a jejich nežádoucí mobilizaci, zejména při použití klasického Fentonova činidla;
- Reakce peroxidu vodíku jsou exotermické – nedílnou součástí sanačních prací musí být jejich kontinuální monitoring a řízení;
- Produkce velkých objemů plynů (zejména O_2) a velkého množství reakčního tepla může vést v prostředí s kontaminací těkavých látek ve formě LNAPL k vytvoření výbušného prostředí v nesaturované zóně a narušení staveb nad místem aplikace. Kromě nutnosti již uvedeného kontinuálního monitoringu je vhodné zařadit v takových situacích venting jako podpůrnou metodu eliminující akumulaci plynů a par;
- Místní chemismus podzemních vod (zejména vysoký obsah karbonátů) může neúnosně zvyšovat spotřebu peroxidu;
- Účinný poloměr oxidace je menší než u stabilnějších oxidačních činidel (manganistanů, peroxidisíranů);
- U některých modifikací může docházet ke snížení propustnosti horninového prostředí díky tvorbě částic oxidů trojmocného železa (zejména při předávkování Fe^{II});
- Stejně jako u všech oxidantů, je před zahájením sanace nutno stanovit optimální dávkování dostatečné k oxidaci jak cílových kontaminantů, tak i dalších přítomných oxidovatelných (necílových) látek;
- Při nakládání s koncentrovaným peroxidem (příprava oxidačního roztoku apod.) je třeba dodržovat příslušná pravidla bezpečnosti práce a požární ochrany. Skladování peroxidu vodíku je z důvodu jeho samovolného rozkladu časově omezené.

3.3. Ozon a peroxon

Ozon je jeden z nejsilnějších oxidantů použitelných pro metodu ISCO. Obvykle je používán pro sanaci PAU, BTEX, chlorovaných těkavých organických látek a fenolů. Je to bezbarvý až lehce namodralý plyn charakteristického štiplavého zápachu, se zvýšenými korozivními účinky. Pro člověka je ve větších dávkách akutně toxický. Pro své oxidační a dezinfekční účinky se běžně používá např. na úpravu pitné a bazénové vody. V kombinaci s peroxidem vodíku nebo s UV zářením se účinky ozonu zvyšují díky tvorbě volných hydroxylových radikálů ($OH\bullet$).

Plynný ozon je aplikován buď do nesaturované zóny, nebo je rozptylován pod hladinou podzemní vody (sparging, air-sparging). Další možností je zasakování ozonu rozpuštěného ve vodě, případně směsi ozonu s peroxidem (peroxon).

Ozon je nestabilní formou kyslíku, a proto musí být vyráběn přímo na lokalitě (on site). Na rozdíl od jiných oxidačních činidel tak není třeba řešit problémy s dopravou a skladováním. Komerčně dostupné generátory produkují ozon prostřednictvím tichého elektrického výboje (koronový efekt) z kyslíku přítomného ve vzduchu nebo z čistého kyslíku. Výstupní koncentrace ozonu činí obvykle cca **1 až 10 hmotnostních procent** (nižší čísla se týkají výroby ze suchého vzduchu, vyšší čísla pak výroby z kyslíku). Rozpustnost ozonu ve vodě se řídí Henryho zákonem a je přímo úměrná parciálnímu tlaku v plynné fázi. Přenos ozonu do vody se provádí např. pomocí injektorů. Obvyklá rovnovážná koncentrace ozonu ve vodě činí **5 – 30 mg/l**. Další možností výroby ozonu je použití UV záření. Poločas

rozpadu ozonu ve vodě zpět na kyslík je za normálních podmínek cca **10 – 30 minut**, tedy za tuto dobu se jeho koncentrace sníží na polovinu. V podzemní vodě (v horninovém prostředí) může být ale poločas rozpadu delší. Zpět na kyslík se také poměrně rychle rozkládá i ozón přítomný ve vzduchu. Přesto z bezpečnostních důvodů bývá součástí ozonizačního zařízení destruktor zbytkového plynného ozonu.

Reakčním mechanismem ozonu je jednak přímá oxidace anebo nepřímá (radikálová) oxidace prostřednictvím hydroxylových radikálů. Vznik hydroxylových radikálů podporuje vysoké pH (zásadité prostředí), expozice UV zářením, popř. přítomnost peroxidu vodíku. Destruovány jsou dvojné i jednoduché uhlíkové vazby i aromatické cykly. Iniciační radikálové reakce probíhá díky reakci ozonu s hydroxidovými aniony (při zásaditém až neutrálním pH prostředí) nebo některými kationty.

- **Přímá oxidace za vzniku ozonidu:** $O_3 + RC=CR \rightarrow RCOCR + O_2$ (typická reakce)
- **Iniciační radikálové reakce:** $2O_3 + 2OH^- \rightarrow 3O_2 + 2OH^\bullet + 2e^-$
 $O_3 + H_2O \rightarrow O_2 + 2OH^\bullet$ (v přítomnosti UV záření)

Propagace a terminace radikálové reakce probíhá obdobně jako v peroxidovém systému. Mezi typické „zametače“ radikálů přítomné v zeminách patří přirozeně se vyskytující karbonáty (hydrogenkarbonáty) a oxidační produkty (humínové kyseliny a terciární alkoholy). Pokud jsou tyto látky přítomny, dochází ke zvyšování spotřeby oxidačního činidla. Stejný efekt má i předávkování peroxidu vodíku. Mezi další problematické látky patří: vysoké obsahy bakteriální biomasy, TOC, Fe, Mn, H_2S .

Ke zvýšené tvorbě hydroxylových radikálů, a tedy i většímu oxidačnímu účinku, dochází při použití směsi ozon + peroxid vodíku (peroxon). Díky větší reaktivnosti se však peroxon rozpadá dříve než samotný ozon. Základní reakce ozonu s peroxidem vodíku je následující:



Mezi faktory omezující použití ozonu patří:

- Díky omezené rozpustnosti ozonu ve vodě (na rozdíl od jiných oxidačních činidel) dochází k prodloužení potřebné doby sanace, nutností je provádění kontinuální aplikace;
- Účinný poloměr oxidace je menší než u slabších oxidačních činidel;
- Může docházet k nežádoucímu uvolňování plynů a volatilizaci těkavých kontaminantů;
- Účinnost sanace snižují vysoké koncentrace karbonátů (uhličitánů v horninovém prostředí a hydrogenuhlíčanů v podzemní vodě);
- Kyslík vznikající při rozpadu ozonu podporuje biodegradační procesy, na druhou stranu může při delší aplikaci ozonu dojít k dočasné sterilizaci okolí zasakovacího objektu;
- Stejně jako u všech oxidantů, díky změnám pH může dojít k nežádoucí mobilizaci kovů. Při přímé oxidaci obecně dochází ke snižování pH, radikálová oxidace pak vede ke zvyšování pH. Protože však tyto reakční mechanismy probíhají zároveň, nejsou změny pH obvykle významné;
- Stejně jako u všech oxidantů, před zahájením sanace je nutno stanovit optimální dávkování dostatečné k oxidaci jak cílových kontaminantů, tak i dalších přítomných oxidovatelných (necílových) látek;

Z bezpečnostního hlediska je třeba vzít v úvahu následující aspekty:

- Ozon je plyn nebezpečný lidskému zdraví, všechny ozonové systémy by měly být vybaveny sledováním (monitory) ozonu v okolním prostředí a výstražným systémem překročení nejvyšší přípustné koncentrace ozonu v okolním vzduchu;
- Přítomnost ozonu zvyšuje hořlavost mnoha materiálů;
- Generátory ozonu využívající koronového efektu jsou vysokonapěťová zařízení;
- Ozonizační technologie vyžaduje nekorodující materiály (potrubní rozvody, armatury, výstroj vrtů, apod.).

Ozon jakožto plyn má jednu nespornou výhodu, a tou je možnost přímé aplikace v nenasycené zóně.

3.4. Peroxodisírany

Používání peroxodisíranů (persíranů dle starého chemického názvosloví) je v rámci metody ISCO relativně novou záležitostí. Mezi dostupné peroxodisírany patří peroxodisíran amonný (rozpuštěnost ve vodě při 25 °C činí 46%), peroxodisíran sodný (rozpuštěnost ve vodě při 25 °C je 40%) a peroxodisíran draselný (rozpuštěnost ve vodě při 25 °C 6%). Pro ISCO aplikace se nejčastěji používá **peroxodisíran sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$** . Peroxodisíran draselný je méně vhodný pro svoji relativně malou rozpustnost ve vodě a při aplikaci peroxodisíranu amonného se uvolňuje amoniak (resp. zvyšuje se obsah amonných iontů v podzemní vodě).

Disociací peroxidisíranů ve vodě vzniká peroxodisíranový anion $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, který je silnějším oxidačním činidlem než např. peroxid vodíku. Přímá oxidační schopnost peroxodisíranového anionu však není v případě mnoha organických polutantů dostatečná z kinetického hlediska, neboť rychleji dojde k jeho rozkladu. Například ale pro oxidaci chlorovaných ethenů peroxodisíranový anion je dostačující (viz tabulka 1). Vzhledem k ekonomickým a technologickým aspektům použití peroxodisíranu však není vhodné jím pro sanaci chlorovaných ethenů suplovat manganistan draselný. Ekonomicky výhodnější může být jeho využití pouze u organicky bohatých substrátů – zatímco manganistan výrazně reaguje s přirozenou organikou, peroxodisíran nikoliv. Spotřeba peroxodisíranu je u zemin s vysokým TOC tedy výrazně nižší než spotřeba manganistanu. Cena peroxodisíranu je naopak cca 6x vyšší než cena manganistanu.

Podobně jako u peroxidu lze i u peroxodisíranu úpravou reakčních podmínek výrazně stimulovat jeho oxidační účinek díky aktivaci radikálového mechanismu. Té lze dosáhnout:

- přidavkem dvoumocného Fe nebo jeho chelátů,
- přidavkem peroxidu vodíku,
- zvýšením teploty nad 40°C nebo
- zvýšením pH na hodnotu větší než cca 11.

Z molekuly disíranového anionu $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ tak vznikají dvě molekuly síranových radikálů SO_4^\bullet . Tvorbou radikálů vzrůstá standardní oxidační potenciál z 2,1 V ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) na 2,6 V (SO_4^\bullet), viz tabulka 2. Peroxodisíran má v běžné podzemní vodě bez přidavku aktivátorů podobnou stabilitu jako manganistan. Dávkování aktivátorů významně ovlivňuje kinetiku tvorby síranových radikálů. Poločas rozkladu peroxodisíranu tak může být obdobný poločasu rozkladu manganistanu (cca 10 dnů při nízké koncentraci aktivátorů) nebo se může blížit hodnotám pro peroxid vodíku (při vysokých koncentracích aktivátorů jsou to řádově hodiny). Ve srovnání s hydroxylovým radikálem je síranový radikál stabilnější a má menší afinitu

k půdní organické hmotě. Díky těmto dvěma vlastnostem se snáze šíří horninovým prostředím od místa aplikace.

Podobně jako u CHP je efektivita tvorby radikálů ovlivňována celou řadou reakčních podmínek. Na jedné straně jsou aktivátory, které tvorbu síranových radikálů podporují, na druhé straně scavengery, které koncentrace síranových radikálů snižují. K nejvýznamnějším zametačům síranových radikálů patří chloridy.

Reakční mechanismy síranových radikálů s dalšími anorganickými ionty jsou předmětem současného intenzivního výzkumu. Předpokládá se tvorba mnoha dalších druhů radikálů s proměnlivou reaktivitou s cílovými polutanty. Mimo jiné jsou pravděpodobná schémata reakcí síranového radikálu s vodou a hydroxylovým iontem:



Díky reakci (13) vedou aplikace peroxodisíranu ke snížení pH reakčních roztoků. Reakce (14) má cca o 4 řády vyšší rychlostní konstantu, tedy při pH upraveném do alkalické oblasti jsou síranové radikály rychle transformovány na radikály hydroxylové. Oba radikály mohou koexistovat, což je předmětem studia kombinovaných účinků CHP a aktivovaného peroxodisíranu (tzv. duální systém).

Z hlediska schopnosti generovaných směsí radikálů odbourávat perzistentní polutanty lze způsoby aktivace seřadit takto: cheláty $\text{Fe}^{2+} \approx \text{Fe}^{2+} < \text{H}_2\text{O}_2 < 40^\circ\text{C} \approx \text{pH } 11$. Intenzitě tvorby radikálů odpovídá schopnost oxidovat cílové polutanty:

- pro odstranění BTEX, některých PAU a chlorovaných ethenů postačuje aktivace pomocí chelátů Fe^{2+} ,
- aktivací H_2O_2 se navíc odstraňují některé chlorované methany, ethany a nitrobenzen,
- alkalická aktivace je používána na PAU, alifatické uhlovodíky, chlorbenzeny a chlorované pesticidy,
- aktivace teplem je účinná pro všechny výše zmiňované typy organických polutantů s výjimkou některých PAU a alifatických uhlovodíků.

Při aplikacích peroxodisíranů dochází obvykle k výraznému nárůstu koncentrace rozpuštěných síranových iontů, poklesu hodnot pH a tedy nárůstu rizika mobilizace toxických kovů, které se atenuačními procesy krátce po ukončení aplikace zpětně imobilizují.

3.5. Okrajově využívaná oxidační činidla

V této kapitole uvádíme přehled oxidačních činidel, která již jsou okrajově využívána pro sanační účely nebo mohou mít potenciál pro toto využití v budoucnosti.

ORC – kyslík uvolňující látky

Základní složkou směsí využívaných pro podporu aerobních bioremediačních procesů jsou peroxidy vápníku (CaO_2) a hořčíku (MgO_2). Tyto směsi jsou v podobě závěsných punčošek umísťovány po dobu až několika měsíců do vrtů, kde dochází k pozvolnému uvolňování kyslíku. Přímý oxidační efekt rozpuštěného kyslíku na většinu organických polutantů je minimální, avšak rozvojem metabolického potenciálu autochtonní mikroflóry může být dosaženo významného sanačního účinku.

Železany (např. K_2FeO_4)

Tyto sloučeniny šestimocného železa jsou silnými oxidačními činidly (viz tab. 2). Z mnoha důvodů, např. jejich nestability a vysoké ceny je dosud jejich sanační využití nulové. Jejich potenciál lze spatřovat spíše v ex-situ či úpravárenských technologiích, kde se současně mohou uplatnit jejich oxidační a precipitační účinky. Produktem jejich rozkladu ve vodě jsou oxihydroxidy železa, což vede k tomu, že jsou někdy označovány jako „green oxidant“. Toto označení však neodpovídá dosud používaným energeticky vysoce náročným postupům jejich výroby.

Peroxyhydrát uhličitanu sodného (perkarbonát, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$)

Toto činidlo uvolňuje při rozpouštění ve vodě peroxid vodíku. Je součástí některých komerčně dostupných dvousložkových činidel v kombinaci s kovovým železem. Aktuální odborné studie popisují reakční mechanismy vedoucí k omezené tvorbě ROS při kontaktu nulamocného železa a vody s obsahem rozpuštěného kyslíku. Testování různých forem nulamocného železa (které je primárně reduktivním činidlem) v kombinaci s oxidačními činidly má tedy racionální základ.

3.6. Příklad použití metody ISCO pomocí KMnO_4

Pomocí tohoto činidla lze odstranit z horninového prostředí celou řadu organických látek. Optimální je využití manganistanu draselného pro oxidaci chlorovaných ethylenů. Vzhledem k této skutečnosti je následující text zaměřen především na tyto polutanty; pravidla použití manganistanu jsou však obecně použitelná i pro další kontaminující látky.

Na tomto typickém příkladě jsou podrobněji popsány některé aspekty sanace saturevané zóny horninového prostředí kontaminované chlorovanými ethyleny metodou ISCO s využitím KMnO_4 jako oxidačního činidla. Manganistan draselný je vysoce rozpustná pevná látka, která při běžných teplotách okolního prostředí umožňuje zasakování ve vodném roztoku v koncentraci řádově 0,02 – 0,03 kg/l (2 – 3 hmotnostních %). Na lokalitu je KMnO_4 obvykle dodáván v 25 nebo 50 kg soudcích. K přípravě oxidačního roztoku se využívá přečištěná voda ze sanačních jednotek klasického sanačního systému („pump and treat“) nebo je ředící voda dodávána z jiných zdrojů (např. pitná voda z veřejného vodovodu). V případě chlorovaných ethylenů se stechiometrická spotřeba manganistanu pohybuje od 1,3 kg na kilogram tetrachlorethenu (perchlorethenu, PCE) až po 8,4 kg na kilogram vinylchloridu (VC). Redoxní reakce probíhají nejlépe při normálním pH (7 – 8). Níže jsou uvedeny příslušné rovnice:

- **Perchlorethen (PCE):**

$$4\text{KMnO}_4 + 3\text{C}_2\text{Cl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{CO}_2 + 4\text{MnO}_2 + 4\text{K}^+ + 12\text{Cl}^- + 8\text{H}^+$$
- **Trichlorethen (TCE):**

$$2\text{KMnO}_4 + \text{C}_2\text{HCl}_3 \rightarrow 2\text{CO}_2 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{K}^+ + 3\text{Cl}^- + \text{H}^+$$
- **Dichlorethyeny (DCE):**

$$8\text{KMnO}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 6\text{CO}_2 + 8\text{MnO}_2 + 8\text{K}^+ + 6\text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$$
- **Vinylchlorid (VC):**

$$10\text{KMnO}_4 + 3\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl} \rightarrow 6\text{CO}_2 + 10\text{MnO}_2 + 10\text{K}^+ + 3\text{Cl}^- + 7\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O}$$

Oxidační činidlo však rovněž reaguje s dalšími necílovými oxidovatelnými látkami (např. přírodní organická hmota NOM, přírodní anorganické látky jako je např. rozpuštěné dvojmocné železo a mangan, jiné antropogenní látky). Za účelem kompenzace těchto nežádoucích reakcí se musí do kontaminovaného prostředí dávkovat větší množství

oxidačního činidla, než odpovídá reakční stechiometrii pro oxidaci cílových polutantů. **Pro upřesnění dávkování oxidantu je proto vždy nutno provádět laboratorní a poloprovozní zkoušky.**

Chlorované ethyleny (PCE, TCE, DCE, VC) se působením oxidačního činidla rozkládají na netoxické produkty – oxid uhličitý CO_2 , chloridové aniony Cl^- , ionty H^+ (resp. ionty OH^-) a vodu H_2O . Chloridové aniony zůstávají v podzemní vodě a prostřednictvím proudění podzemní vody migrují z oblastí sanace. Nárůst koncentrací chloridů je však relativně malý ve srovnání s přirozeně se vyskytujícími koncentracemi chloridů, které jsou v podzemní vodě obvykle v řádu desítek mg/l. Např. produktem úplné destrukce 10 mg/l TCE bude zhruba 7 mg/l chloridů.

Oxidačním rozpadem PCE a TCE vznikají ionty H^+ a rozpuštěný CO_2 , které by mohly potenciálně snížit pH zvodně. Tato acidita ovšem bude utlumena hydroxidovými ionty vznikajícími oxidací DCE a VC, které jsou většinou rovněž přítomny. K vyrovnaní pH přispěje i přítomnost hydrogenuhlíčanů v podzemní vodě a uhlíčanů (např. CaCO_3) v minerálech horninového prostředí. V praxi jsou změny pH obvykle méně než 2 jednotky a jsou dočasné, s návratem hodnotám pH před sanací v průběhu týdnů až několika měsíců.

Redukčním rozpadem manganistanu draselného vznikají dále netoxické draselné kationty K^+ a několik forem minerálů oxidů čtyřmocného manganu (např. burel, tj. oxid manganičitý MnO_2). V silně kyselém prostředí probíhá redukce až na ionty manganaté. Minerály Mn^{IV} se obvykle tvoří ve formě částic velikosti $>0,45 \mu\text{m}$. Vyšší koncentrace chlorovaných ethylenů a přítomnost siltů a jílu vedou k vytváření větších částic. Podmínky blízké neutrálnímu pH a přítomnost jiných kationtů, např. vápníku, podporují růst částic (koagulaci a agregaci). Částice oxidů Mn^{IV} se zachycují v pórech většiny zrnitých zvodněných hornin. K významnému snížení propustnosti zvodněných vrstev v důsledku použití metody ISCO však obvykle nedochází, v literatuře je uváděno obvykle snížení hydraulické vodivosti o jeden řád. V mnoha případech však takové snížení propustnosti může být užitečnou součástí sanace lokality. Zasakovaný manganistan je tak např. lépe přiváděn do oblastí s původně nižší propustností, které dosud obsahují nezoxidované polutanty (snížení propustnosti díky vysrážení oxidů Mn^{IV} v původně více propustných partiích zvodněného kolektoru může vést k tomu, že okolní, původně oxidantem obtékané, méně propustné partie se stanou vůči svému okolí relativně propustnějšími, tj. oxidantu přístupnějšími). Nižší propustnost také zpomalí průtok podzemní vody a poskytne delší dobu pro kontakt manganistanu s polutantem. Ve větším měřítku pak snížení propustnosti v oblasti aplikace povede k tomu, že podzemní voda bude obtékat zdrojové oblasti kontaminace, čímž se omezí další nežádoucí šíření kontaminantu.

V úvahu je také třeba vzít i jiné kovy než mangan. Technický manganistan draselný obsahuje malé množství toxických kovů (zejména Cr) jakožto znečišťujících příměsí. Tyto kovy však nemusí být v rozpustné formě a jsou v koncentracích srovnatelných nebo nižších než koncentrace kovů v přírodních zeminách. Některé v zeminách přítomné kovy se mohou uvolňovat interakcí oxidačního činidla s okolním prostředím. Vysoká hodnota oxidačně-redukčního potenciálu způsobená přítomností oxidačního činidla může zvýšit mobilitu kovů, zejména těch, které jsou mobilní ve své oxidované formě (např. Cr nebo Se). K mobilizaci kovů přítomných ve zvodněném horninovém prostředí může i neutlumené snížení pH (např. Zn, Cd). Na druhou stranu vzniklé minerály Mn^{4+} pozitivně působí jako silný sorbent, který odstraňuje uvolněné kovy. Mezi další faktory, které redukuje problém mobilizace přirozeně se vyskytujících kovů, patří vysoká schopnost výměny kationtů ve zvodni, nízký obsah rozpuštěných pevných látek v podzemní vodě, a vysoké rychlosti proudění podzemní vody.

Pozorování koncentrací kovů v laboratorních podmínkách a v terénu naznačují, že jakmile se zastaví přísun oxidačního činidla, procesy přirozené atenuace vrátí koncentrace kovů ve zvodni do stavu před aplikací metody ISCO.

Roztoky manganistanu draselného v běžně používaných koncentracích (2 – 3 %) mají díky manganistanovým iontům sytě fialovou barvu. Během redukce manganistanu roztoky hnědnou. Přítomnost přirozeně se vyskytujících organických látek a dalších redukčních činidel v zeminách má obvykle za následek ztrátu fialového zbarvení maximálně během několika desítek metrů migrace zvodněným prostředím. Obdobnou bariéru tvoří i dnové sedimenty drenážních povrchových toků.

Samostatnou kapitolou je přítomnost volné fáze kontaminantu (většinou PCE) na bázi kolektoru. Její množství lze v horninovém prostředí z obecně známých důvodů vždy pouze odhadnout. Protože k oxidaci dochází ve vodném roztoku (podzemní vodě), je důležitým faktorem rozpustnost volné fáze polutantu a zejména kinetika (rychlost) rozpouštění. Rozpouštění volné fáze PCE urychluje přítomnost nezreagovaného manganistanu v podzemní vodě, kdy dochází k výraznému zvýšení koncentračního gradientu. Obdobně je tomu i v případě desorpce kontaminantu sorbovaného na pevnou fázi horninového prostředí (přirozený organický uhlík).

Z hlediska aplikace oxidačního roztoku zasluhuje zvláštní pozornost i přítomnost heterogenit ve zvodněném porézním prostředí. Přítomnost zón s nižší propustností je problém, který je běžný při aplikaci jakékoliv in situ technologie, či technologie na bázi klasického sanačního čerpání podzemní vody („pump and treat“). Během aplikace metody ISCO heterogenity způsobují preferenční tok roztoku oxidantu zónami s vyšší propustností, tj. oxidant míjí zóny s nižší propustností. Pokud oxidační činidlo v okolí těchto zón nebude přítomno po dostatečně dlouhou dobu tak, aby mohlo do zóny s nižší propustností difundovat, anebo naopak, aby kontaminanty mohly ze zóny s nižší propustností difundovat do okolního více propustného prostředí obsahujícího oxidační činidlo, k oxidaci všech kontaminantů nacházející se v zónách s nižší propustností nedojde. Na druhou stranu pozitivní skutečností je to, že stávající koncentrace chlorovaných ethylenů obvykle není nutno úplně odstranit, ke snížení rizik plynoucích z přítomnosti kontaminantů v saturované zóně, a tím i ke splnění sanačních limitů, obvykle postačí jejich snížení v řádu vyšších desítek procent. Pozitivní vliv má i vysrážený oxid manganičitý (viz výše).

4. Jednotlivé kroky aplikace metody ISCO

Aplikaci metody ISCO lze obecně rozdělit do níže uvedených kroků, jejichž souslednost by měla být vždy dodržena a žádný z nich by neměl být zcela vynechán:

- **Přípravné terénní průzkumné práce** zahrnují v závislosti na stupni prozkoumanosti dané lokality hydrogeologický (popř. i geofyzikální) průzkum, stopovací zkoušky, úvodní monitoring, ověření situace podzemních inženýrských sítí, geotechnické nebo statické posouzení, apod. V rámci časové úspory je možné některé práce této etapy realizovat až v rámci pilotního pokusu / poloprovozní zkoušky;
- **Přípravné laboratorní zkoušky** („bench testing“);
- **Pilotní pokus / poloprovozní zkouška** („field pilot testing“) včetně monitoringu;

- **Provozní** („full-scale“) **aplikace metody ISCO** zahrnuje zejména tyto aspekty: příprava oxidačních a dalších potřebných činidel, aplikace činidel, stálá ochranná opatření, průběžný provozní monitoring, koncový monitoring;
- V případě nutnosti **opakovaná provozní aplikace**;
- **Postsanační monitoring** – dle požadavků správního orgánu (příslušný oblastní inspektorát ČIŽP, oddělení ochrany vod; nebo vodoprávní úřad);
- **Průběžné vyhodnocování** po jednotlivých krocích, resp. etapách.

4.1. Přípravné průzkumné práce

Přípravné terénní průzkumné práce zahrnují hydrogeologický (popř. i geofyzikální) průzkum, stopovací zkoušky, úvodní monitoring, ověření situace podzemních inženýrských sítí, apod. Potřebný rozsah prací závisí na dosavadním stupni prozkoumanosti zájmové lokality. Před každou aplikací metody ISCO je nezbytné provést minimálně úvodní monitoring; co nejlépe odhadnout velikost sanované plochy, vertikální dosah, distribuci a celkovou bilanci kontaminace; provést odběr vzorků zemin pro speciální přípravné laboratorní zkoušky. Ve většině případů lze doporučit i provedení stopovacích zkoušek.

Cílem **hydrogeologického průzkumu** by mělo být stanovení následující údajů:

- Fyzikální charakteristika zemin a zvodněného kolektoru - granulometrie, pórovitost zemin a efektivní pórovitost (průtoková) zvodněného kolektoru. Obecně platí, že v zeminách s vysokým obsahem jílovitých částic je nízká difuzivita; pórovitost a efektivní pórovitost ovlivňují potřebné množství oxidačního činidla; efektivní pórovitost ovlivňuje skutečnou (advektivní) rychlost proudění podzemní vody;
- Hydrodynamické zkoušky, stanovení hydraulických parametrů - propustnost zvodněného kolektoru a vsakovací rychlost (nálevové zkoušky). Výsledky možno porovnat se zkouškami provedenými po ukončení provozní aplikace oxidantu;
- Směry proudění podzemní vody včetně hydroziorhyps - z nich lze stanovit hydraulický gradient hladiny podzemní vody a provést odhad účinného dosahu oxidačního činidla;
- Propustnost a vlhkost v nesaturevané zóně v případě aplikace ozonu ;
- Plošné a prostorové vymezení kontaminace - vymezení kontaminačního mraku a určení plochy pro aplikaci metody ISCO. Vzhledem k tomu, že některé kontaminanty jsou těžší než voda a vyskytují se i ve formě volné fáze na bázi zvodněného kolektoru, je nutno realizovat i zonální odběry vzorků podzemní vody (např. v případě chlorovaných ethylenů);
- Distribuce kontaminantu (mobilní a nemobilní volná fáze NAPL, sorbovaný kontaminant, kontaminant v plynné fázi a rozpuštěný v podzemní vodě) a stanovení celkové bilance kontaminace, která je důležitá pro výpočet (odhad) celkové potřebné dávky oxidačního činidla;
- Chemická charakteristika zemin – organické oxidovatelné látky (TOC), anorganické oxidovatelné látky, uhličitany („zametači“ radikálů), pH, obsah kovů (železo, mangan, toxické kovy);
- Obsah těkavých látek v půdním vzduchu (zejména pod budovami);
- Odběr vzorků zemin pro speciální přípravné laboratorní zkoušky ISCO (viz následující kapitola).

Cílem **úvodního monitoringu** je charakterizace současného stavu zájmové lokality, tj. stavu před aplikací metody ISCO. Vzorky podzemní vody ze sledovaných vrtů jsou

laboratorně analyzovány. Některé parametry mohou být sledovány pouze na pozadových vrtech a na výstupním profilu. Obecně je možno sledovat:

- Koncentrace zájmových kontaminantů;
- Stanovení oxidovatelných látek – TOC (celkový organický uhlík) / DOC (rozpuštěný organický uhlík), TIC (celkový anorganický uhlík), CHSK (chemická spotřeba kyslíku);
- Základní v terénu měřené charakteristiky: pH, Eh (ORP, oxidačně redukční potenciál), rozpuštěný kyslík, rozpuštěný CO₂, teplota a vodivost;
- Hlavní kationy (vápník, hořčík, sodík, draslík) a aniony (chloridy, sírany, dusičnany, fluoridy), celková mineralizace;
- Kovy, např. As, Ba, Cd, Cr (popř. Cr⁶⁺), Cu, Fe²⁺ a Fe celkové, Mn, Pb, Se;
- Další parametry odlišné pro jednotlivá oxidační činidla – např. v případě Fentonova činidla je z hlediska úpravy pH důležité stanovení alkality (KNK, kyselinová neutralizační kapacita);
- Charakterizace stavu zájmové lokality z ekologického hlediska – úroveň bakteriálního oživení, provedení ekotoxikologických testů před aplikací oxidačního činidla (za účelem pozdějšího srovnání);
- Biodegradační parametry – v případě, že cílem aplikace metody ISCO je podpora přirozené atenuace (biodegradace) zájmových polutantů.

V případě oxidace chlorovaných ethylenů pomocí KMnO₄ by měly být sledovány minimálně následující parametry:

- Terénní měření (pH, vodivost, ORP);
- Chloridy, draslík, Fe²⁺, Fe_{celkové}, Mn²⁺, CHSK-Mn;
- Pokud bude následně prováděn „push-pull test“ s použitím bromidu sodného (viz dále), je vhodné stanovit i obsahy Br⁻ a Na⁺;
- Toxické kovy – Cr_{celkový}, popř. Cr⁶⁺ + další kovy, které se mohou potenciálně vyskytovat;
- Chlorované ethyleny (PCE, TCE, DCE, VC), včetně případných zonálních odběrů pro určení přítomnosti volné fáze.

Stopovací zkouška může být provedena za použití klasického stopovače např. fluoresceinu. Stopovač je nadávkován do vybraných vrtů ve zdrojové oblasti kontaminace a monitorovány jsou vrty ve směru proudění podzemní vody. Cílem stopovací zkoušky je ověření rychlosti proudění podzemní vody a přítomnosti preferenčních cest. Doba monitorování bývá obvykle 1 – 2 měsíce.

Preferenční cesty (tektonické linie) je možno nejprve ověřit **geofyzikálním průzkumem**, přičemž v některých případech je geofyzikální průzkum nezbytný. V případě složitějších režimů proudění podzemních vod lze doporučit i provedení karotážních měření ve vrtech, případně i stanovení skutečné rychlosti proudění podzemní vody metodou nabitého tělesa. Cílem těchto průzkumných prací je zjištění propustných poloh, puklin, vytipování preferenčních cest proudění podzemní vody, specifikace proudění podzemní vody v jednotlivých propustných polohách (včetně upřesnění hydraulických parametrů, tj. zejména koeficientu filtrace a stanovení rychlosti proudění).

V rámci přípravy sanace by mělo být provedeno ověření situace (zákres) všech **inženýrských sítí** uložených pod stávající úrovní hladiny podzemní vody, resp. pod předpokládanou zvýšenou úrovní hladiny podzemní vody v průběhu zasakování roztoků oxidačních činidel. Pokud je to možné, je optimální provést i prověrku jejich stavu. Například společnosti provádějící těsnící zkoušky uvádějí, že většina starších kanalizací je

netěsná. O možném negativním vlivu netěsných inženýrských sítí podrobněji pojednává samostatná kapitola „Některé možné technické problémy“.

V případě možného ovlivnění statiky budov (při předpokládaném použití silnějších oxidantů, aplikaci pod budovami, tlakové injektáží, hydraulickým nebo pneumatickým štěpení vrstev apod.) je doporučeno provést **statické nebo geotechnické posouzení**. Posouzení je případně možno provést (nebo upřesnit) v dalších etapách prací, např. při pilotním pokusu.

4.2. Přípravné laboratorní zkoušky

V případě některých dostatečně prověřených kombinací kontaminace a oxidačního činidla (např. chlorované ethyleny vs. manganistan draselný) není potřeba ověřovat, zda je metoda ISCO účinná (o tom již v současné době není třeba pochybovat). V takových případech je cílem laboratorních zkoušek pouze stanovení parametrů potřebných pro efektivní provedení ISCO – uspořádání pilotního pokusu a provozní aplikace. Z tohoto důvodu je třeba stanovit tyto parametry na reprezentativních vzorcích zeminy a podzemní vody ze zájmové lokality:

- **spotřeba oxidantu** někdy bývá rozlišována tzv. **SOD** – „Soil oxidant demand“, tj. spotřeba oxidačního činidla způsobená přítomností veškerých oxidovatelných látek včetně kontaminantu a tzv. **NOD** - „Natural Oxidant Demand“, tj. požadovaná spotřeba oxidačního činidla způsobená přítomností přirozeně se vyskytujících oxidovatelných organických (NOM) a anorganických látek v zemině bez přítomnosti kontaminantu; metodicky vyhovující postupy pro rozlišení těchto dvou parametrů u všech typů kontaminace jsou příliš náročné pro praktické sanační využití – rozdíl mezi SOD a NOD je minimální a jejich stanovení je velmi pracné; toto se používá především v oblasti výzkumu vlivu složek půdní matrice na spotřebu oxidantu.);
- **kinetika rozpadu oxidantu**, např. uvažujeme-li kinetiku (pseudo)prvního řádu stanovení poločasu rozpadu. Tento údaj má umožňovat odhad rychlosti migrace činidla a podle toho určení jeho dávky pro pilotní test a frekvence odběru vzorků pro monitoring. Sanační praxe ukazuje, že laboratorní hodnoty se často významně liší od hodnot v reálných podmínkách na lokalitě.

U méně prověřených kombinací kontaminace a činidla by mezi hlavní cíle laboratorních zkoušek měly patřit:

- Posouzení proveditelnosti a účinnosti oxidace pro všechny formy kontaminantu (sorbovaný, rozpuštěný, volná fáze);
- Posouzení odbouratelnosti kontaminantu a stanovení optimálního pH a Eh (ORP);
- Stanovení času nezbytného pro odbourání různých koncentrací kontaminantů;
- Odbouratelnost dalších kontaminantů (pokud jsou přítomny na lokalitě);
- Možné vedlejší produkty, popř. meziprodukty a jejich stabilita. Ideální analytický postup je přistupovat ke vzorkům po oxidaci jako k neznámým rizikovým vzorkům a aplikací celého spektra analytických metod jejich rizikovost ověřit. Snahou laboratoře provádějící laboratorní testy by mělo být vyjádření kompletní hmotové bilance odstraňovaných látek, tedy nejen na straně reaktantů (např. 95% úbytek cílových látek), ale i na straně produktů;
- Uvolňování těkavých látek, kyslíku a oxidu uhličitého;
- Posouzení vlivu na bakteriální biomasu, ekotoxikologické testy;
- Stanovení účinků pH a Eh (ORP) a jejich změn v průběhu oxidace na mobilitu toxických kovů;

- Posouzení potenciálního snížení propustnosti horninového prostředí sraženinami MnO_2 , oxidů železa a bublin plynů, které jsou vedlejším produktem oxidace;

Jako vhodnou formu prověření výše uvedené problematiky lze zhotovitelům laboratorní etapy prací doporučit rešerši odborné literatury (zejména v anglickém jazyce). Závěrečná zpráva o laboratorní etapě testů musí jednoznačně formulovat, zda jsou výše uvedené potenciálně negativní aspekty relevantní pro navazující terénní etapu ISCO a v případě nejasností doporučit konkrétní parametry pro sanační monitoring, případně přehodnotit využití zvolené metody ISCO na dané lokalitě a ověřit jinou in situ metodu.

Obecně existují tři základní typy uspořádání laboratorních experimentů:

- Vsádkové testy pouze s podzemní vodou – poskytují pouze velmi předběžné informace, nezahrnují vliv zeminy, který významně ovlivňuje spotřebu oxidantu;
- **Vsádkové testy se suspenzí zeminy a vody** – základní doporučené uspořádání, zahrnuje posouzení vlivu zeminy, umožňuje posouzení rozpustnosti kovů a atenuace;
- Průtokové kolonové testy, vhodné pro podrobnější kineticko-transportní studie, jejich provádění není vždy nutné.

Konkrétní metodika laboratorních testů s jednotlivými oxidačními činidly není dosud ustálená. Jednotlivé laboratoře zabývající se problematikou ISCO proto mohou mít odlišné postupy. Předpokladem kvalitně provedených laboratorních testů je odborná způsobilost laboratoře, zejména pak opakovaná zkušenost dané laboratoře s problematikou ISCO. Následující podkapitoly přináší obecná doporučení pro laboratorní testy s manganistanem, Fentonovým činidlem a peroxodisíranem.

4.2.1. Manganistan draselný





Metodiky laboratorních testů s manganistanem draselným jsou vzhledem k dlouhodobému používání tohoto činidla nejlépe ověřené a vzhledem k povaze tohoto oxidačního činidla také poměrně jednoduché.

Mezi obecná doporučení pro laboratorní testy s manganistanem patří:

- používat vzorky zemín reprezentativní pro testovanou lokalitu,
- používat vzorky zemín v originálním stavu se zachovanou přirozenou vlhkostí,
- používat vsádkové třepací testy se stabilním hmotnostním poměrem voda : zemina,
- koncentrace manganistanu stanovit spektrofotometricky při 545 nm,
- ověřit obsah toxických kovů v testované zemině (zejména v sanovaných průmyslových areálech mohou toxické kovy tvořit příměs organické kontaminace a jejich oxidované formy mohou být mobilnější a/nebo více toxické).

Pro vyhodnocení stanovené spotřeby manganistanu se používá následující tabulka:

tabulka 3 – vyhodnocení spotřeby manganistanu draselného

Naměřená spotřeba [g/kg]		Doporučení pro testovaný materiál
0 - 5		Velmi vhodný
5 - 15		Vhodný
15 - 20		Problematický
20 a více		Nevhodný

(Je potřeba poznamenat, že uvedené intervaly jsou snahou o univerzální klasifikaci pro „průměrnou lokalitu“. Konkrétní lokalitu je potřeba vždy posoudit individuálně a přihlídnout

zejména k charakteristice kontaminovaného kolektoru. I na lokalitě, jejíž materiál je podle této klasifikace k aplikaci manganistanu nevhodný, může být aplikace manganistanu za určitých hydrogeologických podmínek optimální sanační metodou.)

Dalším údajem zjišťovaným při třepacích laboratorních zkouškách je stabilita oxidačního činidla v podmínkách lokality – poločas rozkladu oxidačního činidla. Tato hodnota může sloužit jako vodítko pro odhad potřebné frekvence monitoringu pro terénní pilotní zkoušku, s cílem monitoringem postihnout převažující trendy reakcí a migrace oxidačního činidla horninovým prostředím. Hodnoty poločasu rozkladu se obecně pohybují v řádech dnů až prvních týdnů.

Předpokladem použití manganistanu je rovněž dostatečná účinnost odbourávání cílových polutantů. Vzhledem k jeho dlouhodobému používání při ISCO je dobře známa jeho omezená možnost oxidace jiných polutantů než chlorovaných ethenů, fenolů a některých PAU. U polutantů, o nichž je známo, že je manganistan neoxiduje dostatečně rychle (viz tabulka 1), musí případné úvahy o použití ISCO vést rovnou k jiným oxidačním činidlům.

Příklad kompletní metodiky laboratorních testů s manganistanem draselným je uveden v příloze č. 3. Pro porovnání lze doporučit rovněž metodiku publikovanou na www.epa.gov/ada/research/waste/research_52.pdf.

4.2.2. Fentonovo činidlo

Velkému množství používaných i stále vyvíjených modifikací Fentonova činidla odpovídá i velké množství používaných metodik. Příčinou je komplexní vliv mnoha faktorů popsaných v předchozích kapitolách na účinnost odbourávání kontaminace a stabilitu peroxidu. CHP („catalysed H₂O₂ propagations“) mají řadu výrazných odlišností od aplikace manganistanu:

- K optimálnímu využití peroxidu vodíku dochází v úzkém rozmezí molárních poměrů všech činidel vstupujících do reakce, mimo toto rozmezí dochází k neefektivnímu rozkladu peroxidu (jeho spotřeba je tak dána nejen parametry zeminy, ale i použitým katalyzátorem a jeho koncentrací) → *na rozdíl od aplikací manganistanu lze jen obtížně srovnávat jednotlivé typy zemin pomocí jejich specifické spotřeby peroxidu, pro odlišné typy zemin jsou vhodné odlišné modifikace CHP;*
- Vzhledem k tomu, že při provozní aplikaci CHP nelze optimální rozmezí molárních poměrů všech činidel vstupujících do reakce kontinuálně zajišťovat ve všech místech sanovaného kolektoru, dochází nutně k neefektivnímu rozkladu peroxidu vodíku, avšak v laboratorním měřítku nelze tyto procesy detailně predikovat → *přenos laboratorních výsledků do terénu obnáší větší chybu než u manganistanu;*
- Reakce CHP mají exotermický průběh, který se projevuje zahřátím vzorků až o desítky °C již v malých objemech (desítky ml) → *úbytek cílových těkavých polutantů v testovaném roztoku je součtem zoxidovaného a odpařeného množství;*
- Při reakcích CHP dochází k uvolňování kyslíku z rozkládajícího se peroxidu vodíku → *efekt stripingu bublinkami kyslíku ještě zesiluje neoxidační úbytek cílových polutantů zmíněný v předchozím bodě;*
- Laboratorní testy reakcí CHP jsou většinou realizovány jako vsádkové a na rozdíl od manganistanu jsou reakční nádoby ponechány jako nemíchaný otevřený systém, aby se předešlo destruktivnímu hromadění plynů;
- U těkavých polutantů je nutné zohlednit efekt stripování, např. jímáním produkovaných vzdušin do inertních vaků nebo častěji sorpčních trubiček a následnou analýzou obsahu

TOL. V případě vysoké produkce stripovaných látek je nezbytné realizovat venting injektážního pole při navazující terénní aplikaci;

- U Fentonova činidla není stanovována spotřeba peroxidu adekvátní manganistanu, neboť rozklad peroxidu zahrnuje katalytické reakce a hodnota spotřeby by se blížila nekonečnu;
- Kinetika spotřeby peroxidu je sledována v řádu hodin, po 24 hodinách je již zpravidla peroxid kompletně spotřebován;
- Stanovení koncentrací peroxidu se provádí iodometrickou nebo manganometrickou titrací, pro orientační stanovení lze použít rovněž indikátorové papírky.
- Při studiu reakční kinetiky CHP je potřeba zastavit probíhající reakce v jednotlivých časech. K tomuto účelu je většinou využíváno přidavku redukčních činidel, který vede k okamžité spotřebě peroxidu vodíku a přitom neovlivňuje cílové polutanty (např. Na_2SO_3);
- Některých nedokonalých scavengerů – látek, které se v přítomnosti ROS zvolna odbourávají se známou kinetikou – je při studiu CHP využíváno jako indikátorů množství ROS (např. kyselina benzoová). Přídavek scavengerů vede díky jejich konkurenčním reakcím s ROS k zablokování rozkladu cílových polutantů (peroxid vodíku je přitom nadále přítomen v roztoku a jeho katalytickým rozkladem se tvoří ROS.);
- Kontinuální monitoring fyzikálně-chemických parametrů by měl být nedílnou součástí většiny testů realizovaných v laboratorní etapě prací;
- Pro zvětšení rozestupů infiltračních vrtů lze v dílčích testech prověřit možnosti stabilizace peroxidu (např. použitím chelatačních činidel), a to i při teplotách, které se při terénní aplikaci mohou vyskytovat v reaktivní zóně (běžně např. 60°C);
- Struktura laboratorních testů s Fentonovým činidlem se odvíjí od zadání – např. pro lokalitu s homogenním dobře propustným kolektorem bez omezení vrtných prací podzemními inženýrskými sítěmi (= kamkoliv je možné situovat injektážní vrty) nejsou testy pro stabilizaci peroxidu nezbytné;
- Aplikace Fentonova činidla je obvykle zvažována pro polutanty, na které není dostatečně účinný manganistan draselný. V případě, že se jedná o perzistentní polutanty a jejich směsi s nedokonale prostudovanými schémata oxidačního rozkladu, mělo by být analytické pokrytí laboratorních testů takové, aby bylo schopné prokázat nejen úbytek cílových látek, ale i přítomnost meziproductů a produktů. Za přínosné nelze v žádném případě pokládat ty aplikace, které by vedly k dosažení cílových parametrů sanace pro jednu látku tím, že by ji transformovaly na jinou, podobně rizikovou, která cílové parametry sanace definovány nemá. Tyto aspekty in situ oxidace perzistentních látek Fentonovým činidlem je nutné podchytit již v etapě laboratorních testů;
- Laboratorními testy lze jen obtížně modelovat reálné šíření reagujících roztoků z místa infiltrace, jejich mísení s podzemní vodou, postup reakční zóny a její průběžné obohacování o složky mobilizované v zoxidované zóně (zejména se jedná o kovy);
- Zvýšené obsahy toxických kovů jsou v roztocích při aplikaci Fentonova činidla téměř pravidlem. V kolektoru dochází na krátkých transportních vzdálenostech k jejich atenuaci. V rámci laboratorních testů musí být minimálně na jednom vzorku ověřen obsah toxických kovů s tím, že jejich případný vysoký obsah může indikovat kontaminaci testované lokality toxickými kovy. V takovém případě je aplikace ISCO obecně nevhodná.

4.2.3. Peroxodisírany

Laboratorní metodiky pro sanační využití aktivovaného peroxodisíranu (AP) rovněž nejsou ustálené, a to jak z důvodu relativně nového využívání tohoto činidla pro sanace, tak kvůli širokému spektru používaných způsobů aktivace. Pro určení spotřeby lze nicméně postupovat následovně. Pokud teoreticky může postačovat aktivace s využitím Fe (= cílové polutanty nejsou vysoce perzistentní, viz kap. 2.4.), může být laboratorní etapa zahájena vsádkovým testem s přidavkem různých dávek samotného peroxodisíranu ke směsi podzemní vody a zeminy ze zájmové lokality. U tohoto způsobu aktivace přirozeně obsaženým Fe je peroxodisíran spotřebováván pomaleji, takže celková délka testu může být až 30 dnů. Vysoký přirozený obsah, resp. přidavek některé z forem Fe zrychluje spotřebu peroxodisíranu a zkracuje délku testu. Při úvodních testech jsou většinou aplikovány dávky peroxodisíranu v rozmezí jednotek až prvních desítek g/l peroxodisíranu. V odborné literatuře lze dohledat konkrétní případ optimálních molárních poměrů peroxodisíranu, kyseliny citrónové, Fe^{2+} a cílového polutantu TCE - 20:2:10:1. Při aktivaci peroxidem jsou používány molární poměry 3 až 5:1 pro peroxid : peroxodisíran.

Kinetické testy poskytují informaci o časovém průběhu spotřeby peroxodisíranu. Stanovení koncentrace peroxodisíranu se provádí po filtraci a okyselení vzorku reakcí s $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a KSCN. Vzniká červenooranžový komplex, jehož absorpční maximum leží na 450 nm. Reakce je bohužel neselektivní – při aktivaci H_2O_2 je stanovení peroxodisíranu rušeno.

Také v případě tohoto oxidačního činidla je žádoucí sledování mobilizace toxických kovů a tvorby případných meziproductů oxidace.

4.2.4. Ozon a peroxon

Laboratorní (a tím spíše terénní) zkušenosti s použitím ozónu pro aplikace ISCO jsou v ČR doposud minimální. Zahraniční literatura upozorňuje na obvykle dvourychlostní kinetiku spotřeby O_3 . Po počáteční rychlé spotřebě O_3 související s redukovatelnými minerály dochází k saturaci podzemní vody a ozon se spotřebovává pomalu – reakcí s vodou a hydroxylovými ionty. O ustálené metodice laboratorních testů a jejich přínosu pro další etapy ISCO s využitím ozonu informace dostupné nejsou.

Laboratorní měřítko představuje vhodný formát pro screening dalších modifikací a kombinací používaných činidel a případně testování činidel nových. Výčet zde uvedených oxidačních činidel nemusí být definitivní – i v současnosti jsou pro ISCO používána další činidla. Rozšíření jejich používání je otázkou garancí firem, které jejich aplikace komerčně nabízejí (viz též kap. 2.5).

4.3. Pilotní pokus ISCO (poloprovozní aplikace)

Podkladem pro návrh a provedení poloprovozní aplikace jsou výsledky předchozích prací (přípravné průzkumné práce a parametry zjištěné při laboratorních zkouškách). Hlavním cílem prací pilotního pokusu je potvrzení účinnosti a schopnosti metody dosáhnout cílových parametrů sanace, identifikace potenciálních problémů, které by mohly nastat během provozního sanačního zásahu, a stanovení konkrétních podmínek pro návrh a provedení provozní aplikace metody ISCO na zájmové lokalitě s ohledem na:

- Výběr nejvhodnějšího činidla;

- Dávkování oxidantu, resp. kvantifikaci jeho celkové potřebné dávky;
- Kinetiku úbytku (rychlost spotřeby) oxidantu ve zvodněném horninovém prostředí, např. uvažujeme-li kinetiku (pseudo)prvního řádu stanovení poločasu rozpadu;
- Stanovení poloměru dosahu účinku oxidačního činidla, posouzení změn jeho koncentrací (dosah efektivní oxidace není totožný s hydraulickým dosahem, neboť závisí na ředění a kinetice úbytku oxidačního činidla);
- Ovlivnění propustnosti zvodněného horninového prostředí (např. nálevové zkoušky, expresní metoda jednorázového nálevu „slug test“, před a po aplikaci oxidantu);
- Nadměrné množství aplikovaného oxidačního činidla může změnit hydraulické poměry ve zvodněném kolektoru, může dojít až k nežádoucí migraci kontaminace;
- Na základě vyhodnocení předchozích bodů stanovení velikosti sítě zasakovacích vrtů: tvar sítě, rozestupy mezi jednotlivými vrtů a mezi jednotlivými liniemi, a to s ohledem na objem, který může zvodněný kolektor přijmout. To závisí kromě geometrie zvodněného kolektoru i na efektivní průtokové pórovitosti. Vlastní síť zasakovacích objektů musí být navržena tak, aby se efektivní dosahy oxidace překryly. Je možné využít metod matematického modelování (proudění podzemní vody a reaktivního transport látek). V některých případech je třeba zvážit možnost jiného způsobu aplikace, zvláště v málo propustném horninovém prostředí, kdy opakované využití zasakovacích objektů může být limitováno rychlou ztrátou propustnosti;
- Ověření způsobu aplikace oxidantu, ověření technologických parametrů a kapacity navrhovaných zařízení;
- Posouzení vlivu na okolní objekty (statické nebo geotechnické posouzení);
- Uvolňování těkavých látek do půdního vzduchu a posouzení jejich výbušnosti (zejména při sanaci pod budovami);
- Stav zájmové lokality z ekologického hlediska, účinek oxidace na redukci biomasy a posouzení, zda redukce biomasy je přijatelná pro plánované budoucí využití lokality, provedení ekotoxikologických testů (před a po aplikaci oxidačního činidla), apod.

Pro objektivní zohlednění výše uvedených podmínek by veškerá zařízení, způsob manipulace s oxidačním činidlem, jednotkové dávky i koncentrace použitých látek měly být v co největší míře podobné reálným plánovaným parametrům sanace v plném měřítku.

Jak bylo uvedeno výše, laboratorní zkoušky umožní kvantifikovat potřebu oxidačního činidla v relativně kontrolovaných podmínkách. Účinnost technologie je však závislá na způsobu zapravování činidla do kontaminovaného horninového prostředí. Proto je pro většinu terénních pilotních aplikací důrazně doporučeno, aby právě během pilotních zkoušek byly poloproduktivně ověřeny všechny technologické postupy, které jsou nebo by potenciálně mohly být použity během reálné aplikace ISCO. Teprve na základě výsledků terénních zkoušek může být provedeno objektivní rozhodnutí o definitivním sanačním postupu.

Terénní pilotní zkoušky začínají výběrem reprezentativní oblasti v kontaminovaném prostoru. Tato oblast by měla být reprezentativní jak z hlediska přírodních podmínek, tak z hlediska znečištění (s ohledem na typ i míru kontaminace horninového prostředí). Při návrhu systému pilotních vrtů je třeba tento systém navrhovat tak, aby byly zachyceny projevy infiltrovaného činidla nejen v aplikačním vrtu, ale i v sousedních monitorovacích objektech. Je prokázáno, že v aplikačních objektech je ve většině případů redukce kontaminace dostatečná. Bez potvrzení funkčnosti použitého činidla v některém ze sousedních monitorovacích objektů lze jen obtížně pilotní zkoušku vyhodnotit (především množství a způsob dávkování činidla).

Obecně existují **dva základní přístupy**, případně jejich kombinace. Prvním přístupem je kompletní aplikace metody ISCO, ale pouze v malém měřítku (např. v případě více ohnisek

kontaminace ověření možnosti použití metody pouze na jednom menším ohnisku). Měřítkem úspěšnosti je obvykle dosažení cílových parametrů sanace (sanačních limitů).

Při použití druhého přístupu (např. pokud se jedná o jedno rozsáhlé ohnisko) jde v první řadě „pouze“ o zjištění potřebné dávky oxidantu a kinetiky jeho rozpadu. V tomto případě není cílem pilotního pokusu dosažení sanačního limitu, ale právě co nejpřesnější kvantifikace potřebné dávky oxidantu a kinetiky jeho rozpadu. V případě manganistanu draselného je pro tento účel vhodné např. použití metody „push–pull test“ (druh hydrodynamické zkoušky prováděné na jednom vrtu). Existují i další metody, výběr použité metody závisí na konkrétních podmínkách.

Při přípravě systému pilotní zkoušky je třeba zohlednit následujících parametry:

Počet vrtů: systém terénní pilotní zkoušky je navržen na základě finančních a technických možností realizovaného projektu. Pilotní zkoušky lze realizovat na jednom či více vrtech. S rostoucím počtem monitorovacích objektů roste i vypovídací schopnost dosaženého výsledku.

Režim proudění podzemní vody: v případě členění dle režimu proudění podzemní vody během pilotní zkoušky rozhoduje, zda je pilotní zkouška provedena za přirozeného proudění vody či s uměle zvýšeným spádem hladiny podzemní vody. Z hlediska skutečné vypovídací hodnoty jsou si oba systémy rovnocenné. Zvýšeného spádu hladiny podzemní vody využijeme v případě, že i během plné realizace sanace předpokládáme provoz čerpání /zasakování podzemní vody nebo v případě zkrácených termínů pro realizaci terénních prací, kdy za zvýšeného hydraulického spádu dojde ke zrychlení proudění podzemní vody a lze tedy dříve očekávat odezvu provedení zásaku v monitorovacích vrtech. Změnou proudových poměrů je možné v případě potřeby i upravit směry proudění podzemní vody.

Způsob zapravování činidla do horninového prostředí: jak bylo uvedeno výše, je důrazně doporučeno odzkoušet poloprovozně všechny techniky zapravování činidla do horninového prostředí, které jsou projektovány pro sanaci v plném měřítku. Metody aplikace činidla do horninového prostředí jsou vyjmenovány v následující kapitole.

Vzdálenost vrtů: správným nastavením vzdálenosti aplikačních a monitorovacích vrtů je minimalizováno riziko neúspěchu pilotní zkoušky a znehodnocení provedených prací. Vzdálenost mezi aplikačními a monitorovacími objekty vyplývá z rychlosti proudění podzemní vody, množství (objemu) injektované látky, rychlosti transportu injektované podpůrné látky horninou, očekávaném poloměru dosahu aplikačního vrtu a času, který máme pro terénní pilotní zkoušky k dispozici. Vzdálenost mezi aplikačními a monitorovacími objekty se obvykle pohybuje v rozmezí 1 – 5 m.

Typ aplikace: při sanaci rozlišujeme dva základní typy aplikace: prostorová aplikace a reaktivní zóna (bariéra). V případě, že je cílem odstranit ohnisko nebo kontaminační mrak, je prováděna celoprostorová aplikace činidla. V případě, že je snahou v horninovém prostředí vytvořit reaktivní zónu s cílem ochránit okolí kontaminovaného území před migrujícím znečištěním, provádí se jen prostorově omezená aplikace se zvýšenou dávkou činidla počítanou na dobu působení a množství protékající kontaminované vody. Stejným způsobem by pak měla být koncipována i pilotní zkouška se systémem aplikačních a monitorovacích bodů.

Rozsah a četnost monitoringu pilotní zkoušky: cílem monitoringu pilotní zkoušky je prokázat výše uvedené cíle pilotní zkoušky. Z hlediska rozsahu monitoringu je základem sledování parametrů specifikovaných v kapitole provozní aplikace ISCO. V případě pilotních zkoušek je však třeba počítat s vyšší četností monitoringu. Rozestupy mezi jednotlivými koly monitoringu by zejména v počátečních fázích pilotní zkoušky (krátce po zásaku oxidačního činidla) měly být kratší než poločas rozpadu činidla stanovený laboratorní zkouškou. V zásadě by měly být monitorovány a zaznamenány tyto parametry:

- Koncentrace injektovaného oxidačního činidla a jeho množství;
- Koncentrace oxidačního činidla v podzemní vodě;
- Vývoj koncentrací kontaminantu v podzemní vodě;
- Vývoj koncentrací produktů a případně očekávaných meziproduktů oxidace;
- Obecné fyzikálně-chemické charakteristiky – teplota podzemní vody, pH, Eh (ORP);
- Další parametry obdobné jako při vstupním monitoringu, výběr sledovaných toxických kovů a dalších parametrů závisí na výsledcích laboratorních testů, vstupního monitoringu a případně i požadavků orgánů státní správy;
- U Fentonova činidla je vhodný kontinuální přenos dat z měřicích čidel situovaných v injektážních a pozorovacích vrtech, který umožňuje okamžitou reakci na případný překotný vývoj tepla (např. v podobě zásaku studené vody).

Push-pull test: V některých případech (např. v případě malého ohniska nebo v případě intenzivně využívaných a zasíťovaných průmyslových areálů) nelze vytvořit dostatečně hustou síť monitorovacích objektů pro účely pilotní zkoušky. Terénní pilotní zkouška je zde omezena především na kvantifikaci potřebné dávky oxidantu a kinetiky jeho rozpadu. V případě manganistanu draselného je pro tento účel možné využít speciálního postupu, který je možno provést pouze na jediném aplikačním a zároveň i monitorovacím vrtu. Jedná se o metodu „push–pull test“ (druh hydrodynamické zkoušky). Vzhledem k omezenému rozsahu prací, a tudíž i mimořádnému důrazu na kvalitu získaných dat, a dosažení co nejvyšší vypovídací schopnosti, je tomuto postupu věnován samostatný odstavec.

Cílem zkoušky metodou „push-pull test“ je otestování nejbližšího okolí jednoho či více vybraných vrtů, pro zájmovou lokalitu dostatečně reprezentativních. Do vrtu je zasáknuta zvolená dávka oxidantu (např. desítky až první stovky kg KMnO_4 ve formě 2,5% roztoku) a zároveň i zvolená dávka stopovače (např. NaBr). Po určitém čase po ukončení zasakování (injektáže) jsou tyto vrty zpětně čerpány a pravidelně vzorkovány. Časová prodleva by měla být stanovena na základě výsledků předchozích laboratorních experimentů. Sledované parametry jsou obdobné jako při úvodním monitoringu. Výjimkou může být situace, kdy je v podzemní vodě stále přítomen nezreagovaný oxidant – v tomto případě je pouze v terénu stanovena jeho koncentrace (např. v případě KMnO_4 spektrofotometricky). Samozřejmě je také nutno předem zajistit likvidaci odčerpané podzemní vody (v závislosti na vzdálenosti od ČOV lze např. do splaškové resp. jednotné kanalizace). Potřebná dávka oxidantu je zjištěna bilančním zhodnocením provedeného testu, tj. porovnáním zpětných výtěžností stopovače (zjištění přirozených úbytků) a oxidantu vůči snížení koncentrací kontaminantu. Kinetika úbytku (rychlost spotřeby) může být orientačně stanovena např. s využitím modelu rozpadu prvního řádu. Druhou možností je nejprve provedení samostatného testu pouze se stopovačem a následně provedení testu pouze s oxidantem. Této možnosti se obvykle využívá tehdy, má-li přítomnost nezreagovaného oxidantu vliv na ostatní laboratorní stanovení. Podrobnější informace k těmto metodám je možné získat z uvedené literatury v závěru metodické příručky. Metodu „push-pull“ test nelze použít v případech, kdy nelze zajistit zpětnou výtěžnost oxidantu.

4.4. Provozní aplikace ISCO

Provozní („full-scale“) aplikace metody ISCO obecně zahrnuje zejména tyto aspekty: příprava oxidačních a dalších potřebných činidel, aplikace činidel, stálá ochranná opatření, průběžný provozní a koncový monitoring. Provozní aplikaci lze navrhnout a provést až po vyhodnocení předchozích etap prací.

Obvyklou provozní aplikaci metody ISCO lze charakterizovat následujícími body:

- **Množství oxidačního činidla:** U aplikací Fentonova činidla musí být s ohledem na jeho rychlou spotřebu dodán roztok peroxidu vodíku v objemu minimálně jednoho ekvivalentu pórového objemu sanovaného kolektoru, přičemž potřeba několikanásobku tohoto objemu není výjimečná. U manganistanu a peroxodisíranu může, vzhledem k jejich relativní stabilitě a možnosti připravit koncentrované roztoky, postačovat i méně než jeden pórový objem aplikačních roztoků pro pokrytí cílové zóny kolektoru.
- **Příprava oxidačního činidla:** Příprava oxidačního roztoku probíhá přímo na lokalitě, využívány jsou např. nádrže vybavené míchacím zařízením (např. objem 1 m³ pro pilotní pokus a 10 m³ pro provozní aplikaci) umístěné v havarijní jímce např. o objemu jedné nádrže, nebo dvouplášťové. Využívána je voda z veřejného vodovodu nebo upravená podzemní (popř. povrchová) voda. Manganistan draselný je dodáván v 25 – 50 kg plastových (vratných) nebo kovových obalech, množství do cca 10 tun může být skladováno např. ve standardním ISO kontejneru. **Manganistan draselný** je možné do horninového prostředí dávkovat v pevné nebo kapalné fázi. Obvyklejší je v tomto případě použití kapalné formy manganistanu draselného nebo sodného. V případě míchání roztoku manganistanu je na povrchu umístěno technologické zařízení pro přípravu roztoku v požadované koncentraci. Při malých dávkách manganistanu (jednotky tun činidla) postačuje pro přípravu roztoku jednoduché zařízení s manuální obsluhou. Pro větší dávky činidla je pak výhodné dávkovací systém opatřit automatizací. Technologické zařízení je podřízeno charakteru použité látky. Manganistan draselný je dodáván v krystalické podobě. Plně automatizovaný systém tak lze uvažovat pouze v případě velkoobjemových balení (tunové kontejnery a vyšší). Manganistan sodný je dodáván ve formě 50% roztoku dodávaném v IBC kontejnerech. V tomto případě lze uvažovat s plně automatizovaným dávkováním. Manganistan sodný umožňuje díky své vysoké rozpustnosti zapravit do horninového prostředí vyšší koncentrace činidla. Tento postup je výhodný v místech s extrémně vysokými koncentracemi kontaminantu, případně výskytu volné fáze CIU. V případě aplikace **Fentonova činidla** je s ohledem na jeho reaktivitu obvykle připravováno několik samostatně vedených roztoků, které jsou míchány až přímo ve vrtu. Podobný přístup je volen i u **peroxodisíranu**, a to z důvodu, že zásobní roztoky jsou značně koncentrované a jejich kontakt by vedl k neefektivní spotřebě mimo kolektor. **Ozón** je aplikován buď v plynné formě nebo rozpuštěný ve vodných roztocích.
- Zapravení činidla do kontaminovaného horninového prostředí je jednou ze základních podmínek úspěšné aplikace ISCO. Bezpodmínečně nutný je přímý kontakt oxidačního činidla s kontaminantem. Pro tyto účely je tedy volen takový způsob injektáže činidla, který umožní jeho dostatečné rozšíření horninovým prostředím. Využity jsou obvykle stávající sanační vrty doplněné nově vybudovanými vrty, zasakovacími zářezy nebo i volně otevřenými příkopy/bazény. Nové vsakovací vrty je samozřejmě možné situovat až po vyhodnocení stopovací zkoušky, resp. po vyhodnocení pilotního pokusu. K situování jednotlivých vsakovacích objektů je možno využít i matematického modelování proudění podzemní vody a reaktivního transportu látek. Vodný roztok oxidantu lze aplikovat do vrtů buď gravitačně nebo tlakově. Předností tlakové injektáže je, že oxidační látka se šíří více laterálně. Tlaková injektáž však může být doprovázena i vytvářením trhlin v zeminách (nutno předem posoudit riziko narušení statiky budov včetně zabudování odměrných bodů nebo sádrových terčů na budovách v hydraulickém dosahu injektáže). V místech přítomnosti volné fáze DNAPL na bázi zvodněného kolektoru je vhodné uvážit injektáž oxidantu po etážích. Jiné techniky je třeba volit ve zpevněných a v nezpevněných materiálech, rovněž tak pro mělké a pro hluboké kontaminované horizonty. Z tohoto pohledu odlišujeme několik nejběžnějších způsobů dávkování **manganistanu** do horninového prostředí (Upraveno dle Siegrist et al. 2001):

tabulka 4 – Běžné způsoby dávkování manganistanu do horninového prostředí (upraveno dle Siegriest et al., 2001)

Způsob dávkování	Popis	Hloubka / vhodný materiál	Komentář
Aplikace na povrchu	Aplikace manganistanu v krystalické podobě nebo ve formě roztoku na terén v případě mělké kontaminace nebo v případě nadzemního čištění zeminy.	Zemský povrch / <i>Propustné přípovrchové kontaminované vrstvy.</i>	Vysoká požadovaná spotřeba (NOD) činidla bude základním omezujícím faktorem při penetraci činidla do horniny.
Penetrované sondy	Tlaková injektáž roztoku manganistanu nevystrojenými penetrovanými sondami s krátkými cca 1m dlouhými perforovanými úseky.	Do 25 m pod terénem / <i>Propustné až málopropustné horniny saturované i nesaturované zóny.</i>	Lze použít pouze v nezpevněných materiálech, přesné dávkování činidla umožní upřesnění rozsahu kontaminace zařízením CPT/MIP.
Míchání zeminy	Strojové promíchávání kontaminovaného materiálu s oxidačním činidlem ve formě krystalické nebo vodného roztoku. Pro hlubší aplikace je využíváno spirálových vrtáků.	Do 15 m pod terénem / <i>Středně až málopropustné zeminy saturované a nesaturované zóny.</i>	Lze použít pouze v nezpevněných materiálech, Je dosaženo velmi dobrého kontaktu činidla s kontaminovanou zeminou, velmi invazivní technika, nelze použít v zastavěných a silně využívaných lokalitách.
Hydraulické štěpení	Tlaková injektáž manganistanu s cílem vytvoření subhorizontálně uložené trhliny v hornině vyplněné pískem s následným syčením roztokem činidla nebo přímo krystalickým manganistanem.	Lze realizovat až do 200 m pod terénem, obvyklé jsou však hloubkové aplikace do 20 m pod terénem / <i>Málo propustné materiály s malou plasticitou – štěpitelné.</i>	Lze použít ve zpevněných a i velmi tvrdých materiálech, aplikací je vytvořen subhorizontálně uložený infiltrační systém, či horizontální reaktivní zóna.
Promývání vertikálními / horizontálními vrty	Dávkování manganistanu vertikálními / horizontálními injektážními objekty, obvykle v kombinaci s čerpanými horizontálními nebo vertikálními vrty.	Obvykle do hloubky 30 m pod terénem či více / <i>Propustné heterogenní horniny.</i>	Sít aplikačních vrtů musí být uzpůsobena daným podmínkám lokality.

Reakční stěny	Dávkování činidla s cílem přerušit nebo odstranit kontaminační mrak. Manganistan je dávkován v kapalně i krystalické podobě s využitím husté sítě vertikálních vrtů nebo infiltračních zářezů.	Do 30 m pod terénem / <i>Propustné horniny bez významnějších heterogenit.</i>	Lze vytvořit pasivní nebo semipasivní chemickou bariéru
---------------	--	---	---

- Aplikace **peroxidu vodíku** vyžaduje použití materiálů a konstrukcí kompatibilních jak s peroxidem, tak s vysokými tlaky a teplotami. Vhodným materiálem pro vrtnou výstroj je nerezová ocel. Kvalita instalovaných těsnících zhlaví by měla být nejvyšší u mělce uložených kolektorů. Ačkoliv jsou tlakové zásaky nebo „direct push“ popisovány i u peroxidu, jedná se o vysoce specializované a rizikové know-how, jehož realizaci by měl provádět zkušený zhotovitel. V lokalitách s možnými preferenčními cestami proudění a pod budovami by měl být upřednostňován gravitační způsob zasakování peroxidu. Obdobné korozivní účinky jako peroxid má rovněž **peroxodisíran**. V jeho případě má metoda „direct push“ obdobná rizika.
- Obecně je pro minimalizaci rizika rozmýváním kontaminace vhodné použít uspořádání outside-in, tedy postupnou injektáž od okrajů kontaminačního mraku směrem k ohnisku. Riziko rozmýváním je také výrazně nižší při použití technologie „direct push“.
- Je prováděn průběžný provozní monitoring a jsou definována a dodržována stálá ochranná a havarijní opatření (viz dále v textu). Po ukončení aplikace je proveden koncový monitoring.
- Na odtoku podzemní vody ze sanované lokality musí být minimálně jeden monitorovací objekt, který bude monitorovat kvalitu podzemní vody odtékající z areálu. Vhodné je i monitorování alespoň jednoho pozadového objektu.

4.4.1. Průběžný provozní monitoring, koncový monitoring

Cílem průběžného a koncového monitoringu je ověření stavu zájmové lokality během a po ukončení aplikace metody ISCO. Cílem průběžného provozního monitoringu je kvalitativní kontrola sanačního procesu. V zásadě by měly být monitorovány tyto parametry:

- Koncentrace injektovaného oxidačního činidla a jeho množství;
- Koncentrace oxidačního činidla v podzemní vodě;
- Vývoj koncentrací kontaminantu v podzemní vodě;
- Vývoj koncentrací produktů oxidace;
- Obecné fyzikálně-chemické charakteristiky – teplota podzemní vody, pH, Eh (ORP);
- Další parametry obdobné jako při vstupním monitoringu, výběr toxických kovů a dalších parametrů závisí na výsledcích laboratorních testů a poloprovozních zkoušek a v neposlední řadě i na použitém oxidantu;
- Při tlakové injektáži je nezbytný i monitoring odměrných bodů nebo osazených sádrových terčíků na budovách.
- U aplikací Fentonova činidla jsou forma i rozsah monitoringu specifické: některé parametry je třeba sledovat kontinuálně a online s pomocí čidel s výstupem do počítače - minimálně teplota, tlak a úroveň hladiny podzemní vody v injektážním vrtu. V nejbližších pozorovacích vrtech postačuje kontinuální záznam pH, Eh a teploty pomocí dataloggerů.

Monitoring složení půdního vzduchu je vhodný (a při současném použití ventingu nutný) v rozsahu alespoň O₂, CO₂ a těkavé složky kontaminace.

Četnost monitoringu by se měla odvíjet od lokálních potřeb, v závislosti na poločasu rozpadu oxidačního činidla, možných negativních vlivech, rizicích, apod. V rámci průběžného monitoringu je nutno sledovat minimálně jeden monitorovací objekt situovaný **na odtokovém profilu** podzemních vod ze sanované lokality. V závislosti na lokálních podmínkách doporučujeme monitorování alespoň jednoho pozadíového objektu, popř. několika bočních objektů (dle míry příčné disperzivity). V případě sanace v blízkosti budov je vhodné monitorovat i obsah těkavých látek v půdním vzduchu (při použití silnějších oxidantů), který by měl být stanovován i několik hodin po ukončení aplikace oxidačního činidla.

Cílem koncového monitoringu je prokázat, že se chemické poměry na sanované ploše stabilizovaly a bylo dosaženo cílových parametrů sanace (sanačních limitů) daných zejména rozhodnutím příslušného správního orgánu. Mezi stanovované parametry obecně patří:

- Zbytková koncentrace oxidační látky;
- Zbytková (reziduální) koncentrace kontaminantu;
- Koncentrace produktů oxidace;
- Charakterizace stavu zájmové lokality z ekologického hlediska po aplikaci oxidačního činidla a srovnání s výsledky před aplikací (množství biomasy / bakteriální oživení, provedení ekotoxikologických testů);
- Biodegradační parametry - v případě, že cílem aplikace metody ISCO je podpora přirozené atenuace (biodegradace) zájmových polutantů.

V případě manganistanu doporučujeme při průběžném provozním i koncovém monitoringu sledovat parametry obdobné jako při úvodním monitoringu:

- Terénní měření (pH, vodivost, ORP);
- Chloridy, draslík, Mn²⁺;
- Nezreagovaný manganistan (zbarvení či spektrofotometricky) nebo CHSK-Mn;
- Toxické kovy – Cr_{celkový}, popř. Cr⁶⁺ + další kovy, které se mohou potenciálně vyskytovat;
- Zbytkové koncentrace kontaminace v podzemní vodě.

První kolo provozního monitoringu probíhá např. cca 1 týden, druhé kolo např. cca 1 měsíc po ukončení zasakování oxidačního činidla. Pokud je ve zvodni stále přítomen nezreagovaný oxidant, je vzorkování např. po cca 2 měsících opakováno - v optimálním případě tak dlouho, až je nezreagovaný oxidant (KMnO₄) zcela odplaven. Odplavení nezreagovaného oxidačního činidla z vrtu a jeho blízkého okolí, popř. z kalníku vrtu, lze urychlit zasáknutím většího objemu čisté vody („chaser“). Přítomnosti nezreagovaného manganistanu v podzemní vodě totiž zkresluje výsledky monitoringu (zejména koncentrace kontaminantu, K a Mn).

Mimo koncentrací kontaminantu a produktů oxidace je v případě dalších oxidantů nutno sledovat následující specifické parametry:

- Persířany: pH, rozpuštěný kyslík (DO), Eh (ORP), vodivost, popř. koncentrace peroxodisíranu;
- Ozon: kontinuální monitoring plynného ozonu, oxid uhličitý, těkavé organické látky, kyslík;
- Fentonovo činidlo: pH, teplota a tlak, popř. koncentrace peroxidu vodíku v zasakovacích vrtech; pH, teplota, Eh (ORP), zbarvení, rozpuštěný kyslík (DO), vodivost a těkavé organické látky v monitorovacích vrtech.

Pro posouzení míry snížení propustnosti horninového prostředí (manganistany, Fentonovo činidlo, aktivované peroxodisírany) lze na zasakovacích objektech po ukončení aplikace oxidantu provést hydrodynamické zkoušky (např. nálevové) a porovnat jejich výsledky s výsledky zkoušek provedených před aplikací oxidantu.

4.4.2. Ochranná a havarijní opatření

Obecně je nutné, aby byly prováděcí firmou vypracovány (a v případě potřeby místně příslušnými orgány státní správy schváleny) následující materiály:

- **Provozní řád** (provozně – manipulační řád, technologický postup, atd.). Např. náležitosti manipulačních řádů a provozních řádů vodních děl se zabývá vyhláška č. 195/2002 Sb.;
- **Havarijní plán** (plán kontrolních a havarijních opatření). V tomto materiálu by měl být definován **plán opatření k zabránění vzniku mimořádné události** (závažná událost, nebezpečný stav, závažná provozní nehoda – havárie, porucha technického zařízení) a při jejím vzniku **opatření ke zmírnění jejích dopadů**.

Provozní řád by měl obsahovat následující závazné části:

- Název technologie;
- Stručný popis technologie - zejména její princip(y) a významné technologické parametry, důraz je třeba klást na úpravu podle konkrétních podmínek zájmové lokality;
- Způsob měření a zjišťování technologických parametrů (metody měření a stanovení sledovaných parametrů), technologický monitoring, četnost monitoringu;
- Minima a maxima technologických parametrů (tzn. v jakém rozmezí technologických parametrů se aplikovaná technologie musí pohybovat, aby její aplikace měla smysl a byla účinná za konkrétních podmínek zájmové lokality);
- Suroviny a materiály, které budou při aplikaci technologie využívány, jejich kvalitativní parametry a množství, která jsou potřebná pro zdárnou realizaci sanace;
- Způsob řízení technologického procesu (postup, jak se dosáhne toho, aby technologie byla aplikována za optimálních podmínek, tzn. aby se technologické parametry pohybovaly ve stanovených technologických mezích - viz výše);
- Opatření pro nápravu (co dělat, když technologie vybočí z vymezených technologických mezí);
- Zásady bezpečnosti práce a ochrany zdraví, nezbytné osobní ochranné pracovní prostředky.

Havarijní plán by měl obsahovat:

- Seznam osob, které mohou manipulovat s oxidačním činidlem;
- Seznam závadných látek, jejich identifikační údaje a vlastnosti;
- Popis skladování a manipulace se závadnými látkami;
- Popis preventivních opatření;
- Scénáře možných mimořádných událostí (havárií), scénáře odezvy na možné havárie, scénáře řízení odezvy na možné havárie;
- Popis možných dopadů mimořádné události (havárie);
- Popis činností nutných ke zmírnění dopadu mimořádné události (havárie);
- Přehled ochranných zásahových prostředků;

- Způsob vyrozumění dotčených správních úřadů a varování lidí v areálu respektive mimo areál.

V některých případech povinnost zpracovat havarijní plán ukládá zákon (viz kapitola „Výběr ze související legislativy“; např. vyhláška č. 450/2005 Sb.).

V některých případech bude třeba zpracovat i hodnocení rizik a případně si zajistit finanční zabezpečení dle zákona č. 167/2008 Sb, a to od roku 2013.

V případě, že nelze vyloučit šíření oxidantu (typicky **manganistanu**) mimo oblast sanace (zejména z důvodu ochrany vodních toků nebo jiných recipientů), by z hlediska bezpečnosti měla být na výstupním profilu odtoku podzemních vod ze zájmového území vybudována **hydraulická bariéra** (obvykle tvořená čerpanými vrtly). V tomto případě také musí být připraven scénář pro případ, kdy je nezreagovaný manganistan z vrtů hydraulické clony opravdu čerpán (nouzové vypouštění do kanalizace, zpětné zasakování v ohnisku kontaminace, apod.). Hydraulická bariéra musí být provozována vždy, kdy je šíření manganistanu mimo oblast sanace odůvodněně očekáváno, nebo dokonce prokázáno. V ostatních případech je možno provádět „pouze“ častý pravidelný monitoring a hydraulickou clonu mít připravenou v záloze. Čerpání vrtů hydraulické clony zahájit až v okamžiku, kdy je únik nezreagovaného oxidantu mimo prostor aplikace skutečně indikován. V případě manganistanu je možno monitoring provádět vizuálně - přítomnost či nepřítomnost růžového či fialového zbarvení podzemní vody. Provozovat bariéru a priori může být i kontraproduktivní - z důvodů možnosti nežádoucí migrace kontaminantu z ohniska znečištění.

V případě použití **Fentonova činidla nebo ozonu**, kdy může docházet k nežádoucímu uvolňování plynů a volatilizaci těkavých kontaminantů, je nutné monitorovat teplotu podzemní vody, obsahy plynů (kyslík, oxid uhličitý), koncentrace těkavých organických látek a určit, zda nemůže dojít k překročení dolní meze výbušnosti dané látky. Koncentrace výbušných plynů je vhodné monitorovat i v blízkých budovách a zařízeních.

Některá opatření lze doporučit v případě, kdy může dojít ke **geotechnickým problémům nebo narušení statiky budov** - při použití silnějších oxidantů (Fentonovo činidlo, ozon, persírany) zejména při aplikaci pod budovami, tlakové injektáží, hydraulickým nebo pneumatickým štěpení vrstev, apod. Podle místních podmínek by měly být zejména ve výše uvedených případech na budovách situovaných v blízkosti aplikace umístěny odměrné body, které by se výškově zaměřily před injektáží a po ní, nebo aby byly alespoň instalovány sádrové terčíky. Tato měření prokáží, zda budovy byly nebo nebyly sanačními pracemi narušeny.

V případě KMnO_4 patří mezi možné mimořádné události z hlediska havarijního plánu např.:

- Únik roztoku manganistanu draselného, příčinou může být např. přetečení vrtu, uvolnění hadice z příruby na zhlaví nebo z výpustného kohoutu, ruptura na výpustním kohoutu, ruptura nádrže na přípravu oxidačního roztoku (v tomto případě by však měl být unikající roztok zachycen havarijní / záchytnou vanou (jímkou). Hrozí i potřísnění oděvu a obuvi přítomné obsluhy. K dispozici musí být redukční neutralizační činidlo (síran železnatý, hydrogensířičitan sodný, kyselina askorbová), havarijní sprcha, apod.
- Vysypání pevného manganistanu draselného na zem nebo do pracovní obuvi obsluhy, např. ve fázi přípravy roztoku nebo ve fázi mezioperační manipulace, vyprazdňování skladu nebo meziskladu. I v tomto případě musí být k dispozici neutralizační činidlo, atd.
- Přítomnost nezreagovaného manganistanu draselného ve vrtech hydraulické bariéry. Prvním možným nápravným opatřením je např. čerpání této vody do záchytné jímky /

nádrže, vypouštění do veřejné kanalizace (se souhlasem správce kanalizace), z dlouhodobého hlediska pak zpětné zasakování.

- Všechny další mimořádné události (požár na pracovišti – nutný vhodný hasicí přístroj, sněhový CO₂ nebo práškový; ohrožení provozu nebo provozovny přívalovými dešti nebo zvednutou hladinou vodních toků nebo vodních nádrží, apod.).

4.4.3. Některé možné technické problémy

Stejně jako při použití jiných metod mohou i při aplikaci metody ISCO nastat některé předem neočekávané technické problémy. Pomineme-li klasické problémy téměř každé sanace, kdy z provozních důvodů nelze umístit sanační objekty přímo do ohniska kontaminace (ohnisko se nachází pod budovou, kde nelze přerušit provoz, apod.) a sanační zásah je pak méně účinný, lze z hlediska metody ISCO zmínit negativní vliv inženýrských sítí a klimatické (teplotní) podmínky, resp. kombinace obou těchto vlivů. Tyto vlivy mohou zapříčinit nedostatečné promytí kontaminovaného horninového prostředí oxidačním roztokem, prodloužení doby sanace a tedy i zvýšení finančních nákladů.

Z plošného hlediska mohou inženýrské sítě narušit potřebnou strukturu sítě zasakovacích objektů. Z prostorových důvodů může např. netěsná kanalizace zamezit potřebnému zvýšení hladiny podzemní vody. Pro zamezení nežádoucích úniků podzemní vody s obsahem oxidantu pak musí být hladina podzemní vody udržována pod úrovní dna kanalizace, apod. Únik podzemní vody s obsahem nezreagovaného oxidantu do kanalizace může způsobit potíže v ČOV (inhibice aktivovaného kalu) nebo vyvolat negativní ekologické důsledky v povrchových tocích. Mimo výstupu z ČOV se voda z kanalizace do povrchových vod dostává odlehčovacími komorami (přepady) např. při deštích nebo při mimořádných událostech na kanalizačním potrubí. Ověření situace potenciálně netěsných inženýrských sítí (kanalizace, inženýrské sítě vedené v kolektorech) je proto za účelem minimalizace nežádoucích úniků oxidačního roztoku vhodné provést již při úvodní terénní rekognoskaci. Mimo nežádoucí šíření oxidantu může přítomnost podzemních inženýrských sítí predisponovat i nežádoucí šíření uvolněných kontaminantů, a to jak v kapalné tak plynné formě (díky zvýšené desorpci, rozpouštění volné fáze NAPL, popř. při použití silnějších oxidantů i volatilizaci).

Nízká venkovní teplota může snížit rozpustnost pevných oxidantů (typicky manganistan draselný), tj. je možno připravit pouze méně koncentrovaný roztok, je potřeba delšího času na zasáknutí celkového potřebného množství. Na druhou stranu je ale nutno zdůraznit, že v některých případech je nižší koncentrace polutantu (tj. větší množství oxidačního roztoku) vyžadována právě kvůli lepšímu promytí (lepší distribuci oxidantu v horninovém prostředí).

Mezi další potenciální technické problémy lze zařadit přítomnost málo odolných podzemních zařízení, geotechnické problémy a narušení statiky budov, výbušné prostředí nebo přítomnost některých dalších chemických látek v podzemní vodě. Některé z těchto problémů jsou však běžné i při použití jiných sanačních metod, např. při řízeném odtěžování zemin pod budovami. Při provozu je také nutno brát ohled na to, aby nebylo zasakováno nadměrné průtočné množství oxidačního roztoku, které by vyvolalo změnu odtokových poměrů podzemních vod ze zájmové lokality.

4.5. Opakovaná aplikace

Na základě výsledků monitoringu může být lokálně rozhodnuto o nutnosti **opakované aplikace metody ISCO**. Většinou je důvodem nesplnění cílových parametrů sanace (sanačních limitů) daných zejména příslušným správním orgánem (ČIZP OOV, vodoprávní úřad). Na některých lokalitách může být opakovaná aplikace dokonce nezbytná od začátku, např. v případě většího množství volné fáze kontaminantu (např. PCE, TCE). Lépe je proto s případným navýšením celkového potřebného množství oxidantu předem počítat.

Důvodem nesplnění sanačních limitů je většinou jev zvaný „rebounding“ nebo negativní vliv heterogenit horninového prostředí. „Rebounding“ většinou souvisí se zvýšeným rozpouštěním volné fáze a desorcí NAPL v přítomnosti oxidačního činidla a znamená, že původní odhad potřebné dávky oxidačního činidla byl příliš nízký. Dalším důvodem mohou být např. změny v proudění podzemí vody. Řešením je zpřesnění bilance kontaminantu, nový odhad potřebné dávky oxidantu a provedení opakované oxidace, a to i několikrát.

Nesplnění sanačních limitů po prvních kolech aplikace oxidačního činidla tedy nemusí nutně znamenat neúspěch metody ISCO. Je třeba si také uvědomit, že při krátkodobém monitoringu koncentrací kontaminantu rozpuštěného v podzemní vodě obvykle není snížení jeho celkového množství pozorovatelné, ačkoliv ve skutečnosti k němu díky aplikaci metody ISCO došlo.

4.6. Průběžné vyhodnocování

Průběžné vyhodnocování **formou písemných zpráv** by mělo probíhat buď přímo po jednotlivých krocích, nebo lépe po jednotlivých dílčích etapách. Za vhodné považujeme např. rozdělení do níže uvedených etap:

- Úvodní monitoring, hydrogeologický průzkum pro aplikaci ISCO, laboratorní testy, apod.;
- Poloprovozní aplikace (pilotní pokus);
- Provozní aplikace, provozní a koncový monitoring;
- Opakovaná aplikace (pokud je nutná);
- Postsanační monitoring (pokud je předepsán).

V závěrečné zprávě provozní aplikace by mělo být provedeno i vyhodnocení bilance odbouraného kontaminantu, vyhodnocení potenciálních či skutečných negativních vlivů aplikace a celkové zhodnocení plnění podmínek uložených orgány státní správy.

5. Bezpečnost práce a ochrana zdraví

5.1. Opatření minimalizující riziko poškození zdraví

- Všechna pracoviště musí být technicky vybavena tak, aby byla minimalizována možnost kontaminace pokožky a vyloučeno překračování PEL, resp. NPK-P podle zvláštního předpisu (nařízení vlády č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví podmínky ochrany zdraví při práci).
- Zaměstnavatelé musí provést zhodnocení rizika a případně zajistit pravidelné měření koncentrací chemických látek v pracovním ovzduší.

- **Pro pracoviště, kde se vykonávají práce, jichž se týká tato metodická příručka, musí být vypracována pravidla bezpečnosti a ochrany zdraví při práci.** V některých případech tuto povinnost upravuje zákon o ochraně veřejného zdraví:
 - Zaměstnavatel je povinen vydat pro pracoviště, na němž se nakládá s nebezpečnými chemickými látkami nebo chemickými přípravky klasifikovanými jako vysoce toxické, toxické, **žiravé** nebo karcinogenní označené R-větou 45 nebo 49, mutagenní označené R-větou 46 a toxické pro reprodukci označené R-větou 60 nebo 61, písemná pravidla o bezpečnosti, ochraně zdraví a ochraně životního prostředí při práci s těmito chemickými látkami a chemickými přípravky. Text pravidel je právnická osoba nebo fyzická osoba oprávněná k podnikání **povinna projednat s orgánem ochrany veřejného zdraví** příslušným podle místa činnosti. (§ 44a zákona č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, v platném znění).
 - Zaměstnanci provádějící práce, jichž se týká tato metodická příručka, musí být pro tuto práci zdravotně způsobilí. Musí se podrobit vstupním lékařským prohlídkám. Pokud jsou práce, jichž se týká tato metodická příručka, po zhodnocení míry rizika pracemi rizikovými podle zvláštního právního předpisu, jsou zaměstnanci povinni se zúčastňovat též periodických, mimořádných a výstupních lékařských prohlídek.
 - Vstupní, periodické, mimořádné a výstupní lékařské prohlídky je oprávněn provádět lékař závodní preventivní péče. Zaměstnavatel je povinen při zařazování na práce, jichž se tato metodická příručka, postupovat podle výsledků těchto prohlídek.
 - Zaměstnanci provádějící práce, jichž se týká tato metodická příručka, musí být pro provádění práce dokonale vyškoleni a toto školení musí být v pravidelných lhůtách opakováno. Součástí tohoto školení jsou i opatření na ochranu zdraví a životního prostředí.
 - Zaměstnanci vykonávající práce, jichž se týká tato metodická příručka, musí dodržovat předepsané technologické postupy a používat předepsané osobní ochranné pracovní prostředky (OOPP), které nepropouští chemické látky a zamezují kontakt chemických látek s kůží zaměstnance.
 - Pracoviště musí být řádně zajištěno a označeno, musí být zajištěny požadavky na bezpečný provoz a používání strojů, technických zařízení, přístrojů a náradí.
- **Podrobnější** požadavky na pracoviště a pracovní prostředí jsou dány nařízením vlády č. 101/2005 Sb.

5.2. Zásady první pomoci

- **Při styku s kůží** – odložte veškeré kontaminované oblečení. Zasažené části pokožky umyjte pokud možno teplou vodou a mýdlem a dobře opláchněte. Při přetrvávajícím dráždění vyhledejte odbornou lékařskou pomoc.
- **Při zasažení očí** – při otevřených víčkách nejméně 15 minut vyplachujte, zejména prostory pod víčky, čistou a pokud možno vlažnou tekoucí vodou a vyhledejte odbornou lékařskou pomoc.
- **Při požití** – postiženého umístěte v klidu. Ústa vypláchněte vodou (pouze za předpokladu, že postižený je při vědomí a nemá-li křeče); nikdy nevyvolávejte zvracení. Neprodleně vyhledejte odbornou lékařskou pomoc a informujte lékaře o charakteru požití látky nebo přípravku.

- **Při nadýchání** – dopravte postiženého na čerstvý vzduch a zajistěte tělesný i duševní klid. Nenechte jej prochladnout. Přetrvávají-li dýchací obtíže, dráždění nebo objeví-li se jiné celkové příznaky, vyhledejte odbornou lékařskou pomoc.

6. Úloha orgánů státní správy

Metodu in situ chemické oxidace (ISCO) je možno použít jako účinný nástroj sanace kontaminovaných lokalit pouze **při dodržení všech opatření na ochranu lidského zdraví a životního prostředí**. Protože situace je na každé lokalitě odlišná, je i každou aplikaci metody ISCO nutno posuzovat samostatně. Přitom je nutno postupovat po jednotlivých krocích (viz předchozí kapitoly), každou etapu samostatně vyhodnotit a výsledky nechat posoudit místně příslušným orgánům státní správy, pokud nerozhodnou jinak.

Je doporučováno, aby rozdělení do etap a jejich schvalování bylo rozděleno podle složitosti lokality. Vhodné je např. rozdělení uvedené v předchozí kapitole. Na závěr každé etapy bude dodavatel zpracovávat písemnou zprávu. Ve většině obdobných zpráv je popsána metoda, zjištěné údaje a zhodnocení získaných výsledků. Velmi často neobsahuje hodnocení podmínek uložených orgány státní správy. Toto by však mělo být nedílnou součástí každé zpracované zprávy.

Před zahájením provozní aplikace ve velkém měřítku je vždy nezbytné ověřit použití metody **v konkrétních praktických podmínkách**, a to jednak z hlediska její účinnosti zájmové lokalitě, ale také **z hlediska ochrany zdraví člověka a okolních ekosystémů** před možným únikem aktivní látky (oxidantu) mimo sanovaný prostor. Právě zjištění těchto skutečností by mělo být jedním z hlavních cílů pilotního pokusu (poloprovozního odzkoušení). Při aplikaci metody ISCO je nutno vzít v úvahu zejména v dalších kapitolách uvedenou platnou legislativu. Dohled nad jejím dodržováním je hlavní úlohou místně příslušných orgánů státní správy – vodoprávní úřad, orgán ochrany veřejného zdraví (krajské hygienické stanice), apod.

Na odtoku podzemní vody ze sanované lokality musí být monitorovací objekt, který bude monitorovat kvalitu podzemní vody odtékající z areálu. Rozhodnutí vodoprávního úřadu musí obsahovat určení parametrů a četnost monitorování. Výběr parametrů závisí na riziku ohrožení kvality podzemní nebo povrchové vody (kontaminant, oxidační činidlo a další vybrané parametry). Pokud je pod sanovanou lokalitou jakýkoliv odběr podzemní vody včetně domovních nebo zahradních studní, je nutno zahrnout do monitoringu i nejbližší vybrané využívané objekty, v nichž bude monitorován alespoň kontaminant a přítomnost oxidačního činidla, popř. látky, jejichž uvolnění je možno očekávat v důsledku aplikace oxidační metody. V každém případě je třeba zajistit požadované hodnoty před zahájením sanace a hodnoty z období realizace a konečného monitoringu. Interval monitorování bude záviset na skutečné rychlosti proudění podzemní vody. Omezený monitoring doporučujeme i v případě, že je minimální pravděpodobnost ohrožení těchto objektů. Tím se zajistí podklady pro případné stížnosti na ohrožení kvality podzemní vody v okolí, které bývají podávány při jakékoliv činnosti, která ovlivňuje do podzemní vody. V některých případech je nutné monitorovat i vybrané boční objekty (závisí na příčné disperzivitě). Podkladem pro konkrétní specifikaci monitorovacích objektů a sledovaných parametrů daných v rozhodnutí je vyjádření osoby s odbornou způsobilostí (viz zákon č. 62/1988 Sb., o geologických pracích, v platném znění).

7. Výběr ze související legislativy

7.1. Vodní zákon

Protože **každé použití metody in situ chemické oxidace** pro sanaci saturované zóny horninového prostředí (podzemní voda, zeminy a horniny pod hladinou podzemní vody) je **nakládáním s podzemními vodami**, je právě zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon), v platném znění zákonem stěžejním. Povolení aplikace metody ISCO se děje prostřednictvím vodoprávního řízení, rozhodnutím příslušného vodoprávního úřadu. Jedná se o tzv. **povolení výjimky z použití závadné látky** (§ 39, odstavec 7, písmeno g, popř. d). Ve většině případů (ale obecně ne vždy) je dále nutné i **povolení k nakládání s vodami** dle § 8, odstavec 1, v případě podzemní vody písmeno b nebo e.

Vodoprávní řízení upravuje § 115 vodního zákona. Vodoprávní úřady při řízení postupují podle správního řádu (zákon č. 500/2004 Sb. v platném znění) popř. podle stavebního zákona (v případě vodních děl – viz dále). Odstavec 4 uvádí, že „*Účastníkem řízení jsou též obce, v jejichž územním obvodu může dojít rozhodnutím vodoprávního úřadu k ovlivnění vodních poměrů nebo životního prostředí, pokud tento zákon nestanoví jinak*“. V odstavci 5 je uvedeno, že „*Účastníkem řízení je správce vodního toku v případech, kdy se řízení dotýká vodního toku; vodoprávní úřad pozve k řízení též příslušného správce povodí, jestliže může rozhodnutím dojít k ovlivnění vodních poměrů v povodí*“. Obvyklými účastníky řízení tedy jsou: majitel pozemku (většinou nabyvatel nebo investor), provádějící sanační firma, obec / statutární město, správce povodí, správce blízkého vodního toku a správce kanalizace. V § 9 vodního zákona je mj. uvedeno, že „*podkladem vydání povolení k nakládání s podzemními vodami je vyjádření osoby s odbornou způsobilostí, pokud vodoprávní úřad ve výjimečných případech nerozhodne jinak*“ (viz zákon č. 62/1988 Sb., o geologických pracích, v platném znění).

Příslušnými vodoprávními úřady jsou jednak obecní úřady obcí s rozšířenou působností a v případě plánovaného použití metody ISCO zejména krajské úřady. Obecní úřady obcí s rozšířenou působností (§ 106) totiž vykonávají působnost, která podle vodního zákona přísluší vodoprávním úřadům, pokud ji tento zákon nesvěřuje jiným orgánům. Podle § 107 do působnosti krajských úřadů mj. patří:

- *l) povolovat čerpání znečištěných podzemních vod za účelem snížení jejich znečištění a jejich následné vypouštění do těchto vod, popřípadě do vod povrchových [§ 8 odstavec 1 písmeno e)],*
- *s) povolovat výjimky při použití závadných látek (§ 39 odstavec 7),*
- *t) povolovat vodní díla umožňující nakládání s vodami podle písmen j) až m).*

Závadné látky (§ 39 odstavec 1 vodního zákona) „*jsou látky, které nejsou odpadními ani důlními vodami a které mohou ohrozit jakost povrchových nebo podzemních vod*“. Podle § 39, odstavec 2 vodního zákona, je v případech, „*kdy uživatel závadných látek zachází s těmito látkami ve větším rozsahu nebo kdy zacházení s nimi je spojeno se zvýšeným nebezpečím pro povrchové nebo podzemní vody*“ povinností tohoto uživatele mj. „*vypracovat plán opatření pro případy havárie (dále jen „havarijní plán“); havarijní plán schvaluje příslušný vodoprávní úřad; může-li havárie ovlivnit vodní tok, projedná jej uživatel závadných látek před předložením ke schválení s příslušným správcem vodního toku, kterému také předá jedno jeho vyhotovení*“.

Náležitostmi nakládání se závadnými látkami, náležitostmi havarijního plánu, způsobu a rozsahu hlášení havárií, jejich zneškodňování a odstraňování jejich škodlivých následků se zabývá vyhláška č. 450/2005 Sb. Dle § 2 této vyhlášky je **nakládáním se závadnými látkami** „*jejich těžba, výroba, zpracování, skladování, zachycování, doprava, použití,*

*zneškodňování, distribuce, prodej nebo jiné zacházení s nimi“. **Havarijním plánem** je „písemný dokument, vypracováváný podle § 39 odst. 2 písm. a) vodního zákona uživatelem závadných látek zacházejícím s nimi ve větším rozsahu nebo se zvýšeným nebezpečím pro povrchové nebo podzemní vody“. „O zacházení se závadnými látkami ve větším rozsahu se **nejedná**, je-li s nimi nakládáno v kapalném skupenství v zařízení s celkovým množstvím v něm obsažených závadných látek do 500 l včetně nebo v přenosných, k tomu určených, obalech s celkovým množstvím v nich obsažených závadných látek do 1000 l včetně. O zacházení s pevnými závadnými látkami ve větším rozsahu se **nejedná**, je-li s nimi nakládáno v celkovém množství závadných látek **do 1000 kg** včetně“. „Zacházením se závadnými látkami, které je spojeno se zvýšeným nebezpečím pro povrchové nebo podzemní vody podle § 39 odst. 2 vodního zákona“ je „zacházení s nebezpečnou závadnou látkou nebo zvlášť nebezpečnou závadnou látkou, které je součástí podnikatelské činnosti právnických osob nebo podnikajících fyzických osob, a to v ochranných pásmech vodních zdrojů I. a II. stupně, v ochranných pásmech přírodních léčivých zdrojů a zdrojů přírodních minerálních vod, v záplavových územích, na vodních tocích či vodních nádržích nebo v jejich blízkosti nebo v bezprostřední blízkosti kanalizačních vpustí a šachet svedených do kanalizace pro veřejnou potřebu nebo do povrchových vod“.*

7.2. Zákon o ekologické újmě

Ze zákona č. 167/2008 Sb., o předcházení ekologické újmy a o její nápravě a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, vyplývá, že provozní činností, kterou může být způsobena ekologická újma, je mimo jiné i čerpání znečištěných podzemních vod a jejich následné odvádění do vod povrchových nebo podzemních podléhající povolení podle zvláštního právního předpisu [bod 4. přílohy č. 1 k zákonu č. 167/2008 Sb. - § 8 písm. 1 písm. e) vodního zákona], odběr podzemních vod podléhající povolení dle zvláštního právního předpisu [bod 6 přílohy č. 1 k zákonu č. 167/2008 Sb. - § 8 písm. 1 písm. b)] a zacházení se závadnými látkami podle zvláštního právního předpisu [bod 9 přílohy č. 1 k zákonu č. 167/2008 Sb. - § 39 odst. 2 a 4 vodního zákona a vyhláška č. 450/2005 Sb., o náležitostech nakládání se závadnými látkami a náležitostech havarijního plánu, způsobu a rozsahu hlášení havárií, jejich zneškodňování a odstraňování jejich škodlivých následků].

Dle zákona o ekologické újmě je provozovatel povinen v případě bezprostřední hrozby vzniku újmy provést bezodkladná preventivní opatření tak, aby oddálil riziko vzniku a neprodleně informovat o této skutečnosti příslušný orgán, kterým je dle § 16 tohoto zákona Česká inspekce životního prostředí, správy národních parků nebo chráněných krajinných oblastí na svém území a v ochranném pásmu, v případě vojenských újezdů pak újezdní úřady. V případě, že již došlo ke vzniku ekologické újmy, je pak provozovatel povinen neprodleně provést veškerá proveditelná nápravná opatření k eliminaci ekologické újmy a rovněž informovat příslušný orgán.

Provozovatel je povinen před započatím provozní činnosti provést hodnocení rizik vzniku ekologické újmy, resp. zabezpečit finanční zajištění k náhradě nákladů, a to v souladu s nařízením vlády, které má dle zákona být vydáno do 30. dubna 2011. V případě, že výsledkem hodnocení rizik dle příslušného nařízení vlády je, že provozní činností může vzniknout ekologická újma, jejíž náprava bude stát více než 20 mil. Kč, pak je provozovatel povinen zabezpečit finanční zajištění. Výjimkou, kdy není třeba zabezpečit finanční zajištění, jsou pouze případy, kdy provozovatel je registrován v Programu EMAS nebo má certifikovaný systém environmentálního řízení uznaný podle souboru norem ČSN EN ISO 14000.

Povinnost zabezpečit finanční zajištění včetně zpracování hodnocení rizik před zahájením dané provozní činnosti nabývá účinnosti dle zákona od 1. ledna 2013.

7.3. Stavební zákon

Některé vsakovací objekty lze považovat za vodní díla, tj. stavby (§ 55, odstavec 1, písmeno l vodního zákona – „*jiné stavby potřebné k nakládání s vodami povolovanému podle § 8*“). Za vodní díla se nepovažují (§ 55, odstavec 2 vodního zákona) průzkumné hydrogeologické vrty a další zařízení realizovaná v rámci geologických prací, viz zákon č. 62/1988 Sb., o geologických pracích, v platném znění. Podle § 2, odstavce 1, písmeno g tohoto zákona se geologickými pracemi mj. rozumí i „*zjišťování a odstraňování antropogenního znečištění v horninovém prostředí*“.

Místně příslušný vodoprávní úřad (§ 15 vodního zákona) pak vykonává i působnost speciálního stavebního úřadu podle § 15 zákona č. 183/2006 Sb., o územním plánování a stavebním řádu (stavební zákon), v platném znění.

7.4. Zákon o chemických látkách a chemických přípravcích

Oxidační činidla jsou chemické látky klasifikované dle zákona č. 356/2003 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích a o změně některých dalších zákonů, v platném znění (úplné znění tohoto zákona vyšlo ve sbírce pod číslem 434/2005 Sb.). Vodné roztoky oxidačních činidel jsou pak chemickými přípravky (roztoky složené ze dvou nebo více látek, § 2 odstavec 2). Obecné zásady klasifikace chemických látek a přípravků jsou uvedeny v § 3. Ke každé nebezpečné chemické látce nebo nebezpečnému chemickému přípravku musí být k dispozici **bezpečnostní list** (§ 23). Povinný obsah bezpečnostního listu udává taktéž výše uvedený zákon v platném znění. **Seznam závazně klasifikovaných nebezpečných chemických látek** a způsob jeho používání je uveden v příloze č. 1 vyhlášky č. 232/2004 Sb., kterou se provádějí některá ustanovení zákona o chemických látkách a chemických přípravcích, týkající se klasifikace, balení a označování nebezpečných chemických látek a přípravků, v platném znění. **Konvenční výpočtové metody hodnocení nebezpečných vlastností přípravků** na základě vlastností fyzikálně-chemických, nebezpečných pro zdraví a nebezpečných pro životní prostředí jsou uvedeny v příloze 3 vyhlášky č. 232/2004 Sb. v platném znění.

Např. **manganistan draselný**, číslo CAS 7722–64–7, ES (EINECS) 231–760–3 je dle přílohy č. 1 klasifikován jako **nebezpečná chemická látka**, **O** – oxidující, **Xn** – zdraví škodlivý, **N** – nebezpečný pro životní prostředí. R věty: „zdraví škodlivý při požití“ (R 22), „vysoce toxický pro vodní organismy, může vyvolat dlouhodobé nepříznivé účinky ve vodním prostředí“ (R 50/53) a „dotek s hořlavým materiálem může způsobit požár“ (R 8). S věty: „uchovávejte mimo dosah dětí“ (S 2), „tento materiál a jeho obal musí být zneškodněn jako nebezpečný odpad“ (S 60), „zabraňte uvolnění do životního prostředí, viz speciální pokyny nebo bezpečnostní listy“ (S 61). Vodné roztoky manganistanu se klasifikují dle přílohy č. 3. Pro koncentraci < 25% odpadá klasifikace Xn, R-22. Pro koncentraci v rozmezí 0,25% včetně až 2,5% se klasifikace N, R 50-53 snižuje na R 52-53; pro koncentraci v rozmezí 2,5% včetně až 25% pak na N, R 51-53. Na zdraví člověka má manganistan draselný následující nepříznivé účinky: působí leptavě, dráždí dýchací cesty, odmašťuje pokožku, nebezpečný je zejména při požití a vniknutí do očí. Akutní toxicita pro perorální příjem LD₅₀ 1090 mg/kg (potkan), 400 mg/kg (pes) a 70 mg/kg (králík). Akutní toxicita pro vodní organismy LC₅₀ (96 hod, ryby) > 1 mg/l. Při jakékoliv aplikaci této látky, tj. již při provádění pilotního pokusu, je nutno mít tyto vlastnosti na paměti. Únik většího množství

nezreagovaného manganistanu mimo hranice sanovaného prostoru by mohl mít za následek ohrožení zdraví obyvatel (např. při proniknutí do vodních zdrojů – studní) a životního prostředí (např. při proniknutí do vodního toku), neboť může likvidovat přirozenou mikrofaunu a mikroflóru v místech jeho výskytu. K posouzení rizika možného ohrožení zdraví obyvatel a životního prostředí se proto provádějí právě výše v textu zmíněné stopovací zkoušky, lze zpracovat i matematický model proudění podzemní vody a reaktivního transportu látek.

7.5. Zákon o ochraně veřejného zdraví

Nakládání s nebezpečnými chemickými látkami a chemickými přípravky je v zákoně č. 258/2000 Sb., o ochraně veřejného zdraví a o změně některých souvisejících zákonů, v platném znění upraveno § 44a, a také § 44b. V § 44a odstavci 1 je uvedeno: „**Nakládáním s nebezpečnými chemickými látkami a chemickými přípravky je jejich výroba, dovoz, vývoz, prodej, používání, skladování, balení, označování a vnitropodniková doprava**“. Odstavec 2 zní: „**Při nakládání s nebezpečnými chemickými látkami a chemickými přípravky je každý povinen chránit zdraví lidí a životní prostředí a řídit se výstražnými symboly nebezpečnosti, standardními větami označujícími specifickou rizikovost a standardními pokyny pro bezpečné zacházení podle zvláštních právních předpisů**“ (zákon č. 356/2003 Sb. v platném znění).

V § 44a odstavci 9 je uvedeno: „**Fyzické osoby, které v rámci svého zaměstnání nebo přípravy na povolání nakládají s nebezpečnými chemickými látkami nebo přípravky klasifikovanými jako vysoce toxické, toxické, žíravé nebo karcinogenní označené R-větou 45 nebo 49, mutagenní označené R-větou 46 a toxické pro reprodukci označené R-větou 60 nebo 61, musí být prokazatelně seznámeny s nebezpečnými vlastnostmi chemických látek a chemických přípravků, se kterými nakládají, zásadami ochrany zdraví a životního prostředí před jejich škodlivými účinky a zásadami první předlékařské pomoci**“.

§ 44a odstavec 10 uvádí: „**Právnícká osoba nebo fyzická osoba oprávněná k podnikání je povinna vydat pro pracoviště, na němž se nakládá s nebezpečnými chemickými látkami nebo chemickými přípravky klasifikovanými jako vysoce toxické, toxické, žíravé nebo karcinogenní označené R-větou 45 nebo 49, mutagenní označené R-větou 46 a toxické pro reprodukci označené R-větou 60 nebo 61, písemná pravidla o bezpečnosti, ochraně zdraví a ochraně životního prostředí při práci s těmito chemickými látkami a chemickými přípravky. Pravidla musí být volně dostupná zaměstnancům na pracovišti a musí obsahovat zejména informace o nebezpečných vlastnostech chemických látek a chemických přípravků, se kterými zaměstnanci nakládají, pokyny pro bezpečnost, ochranu zdraví a ochranu životního prostředí, pokyny pro první předlékařskou pomoc a postup při nehodě. Text pravidel je právnícká osoba nebo fyzická osoba oprávněná k podnikání povinna projednat s orgánem ochrany veřejného zdraví příslušným podle místa činnosti**“.

Ustanovení § 44a odstavce 9 a 10 se mohou týkat i některých oxidačních činidel – např. **peroxidu vodíku**, resp. jeho vodných roztoků (nebezpečné chemické přípravky). Jako **žíravý** je klasifikován **>50% vodný roztok H₂O₂** (viz vyhláška č. 232/2004 Sb. v platném znění).

7.6. Doprava

Přepravu nebezpečných věcí v silniční dopravě upravuje § 22 zákona č. 111/1994 Sb., o silniční dopravě, v platném znění. V odstavci 1 je uvedeno: „**Nebezpečné věci jsou**

látky a předměty, pro jejichž povahu, vlastnosti nebo stav může být v souvislosti s jejich přepravou ohrožena bezpečnost osob, zvířat a věcí nebo ohroženo životní prostředí“. Mezi nebezpečné věci jednoznačně patří i oxidační činidla, která jsou nebezpečnými chemickými látkami nebo přípravky. Odstavec 2 uvádí, že silniční dopravou je dovoleno přepravovat pouze nebezpečné věci vymezené mezinárodní smlouvou, kterou je ČR vázána, to za podmínek v ní uvedených. Tato mezinárodní smlouva je uvedena ve vyhlášce č. 64/1987 Sb., o Evropské dohodě o mezinárodní silniční přepravě nebezpečných věcí (ADR), ve znění pozdějších předpisů. Kompletní znění přílohy A („Všeobecná ustanovení a ustanovení týkající se nebezpečných látek a předmětů“) a B („Ustanovení o dopravních prostředcích a o přepravě“) restrukturalizované dohody ADR platné od 1. 1. 2005 je uveřejněno ve Sbírce mezinárodních smluv, částce 16, pod číslem 33/2005 Sb.m.s.

Obecně lze říci, že nebezpečné chemické látky a přípravky daného stupně nebezpečnosti podléhají předpisům ADR při přepravě v určitém množství. Pro tuto přepravu musí být dle ADR řádně oklasifikovány, zabaleny, označeny a vybaveny příslušnými doklady pro přepravu. Přepravní informace jsou mj. zaznamenány např. v kapitole 14 bezpečnostního listu dané látky nebo přípravku.

Např. **manganistan draselný** má dle ADR číslo UN 1490, identifikační číslo nebezpečnosti (Kemlerův kód) 50, patří do třídy 5.1. (látky podporující hoření), klasifikační kód O2, obalová skupina II, bezpečnostní značka (na obalu, každý kus) č. 5.1, oranžová bezpečnostní tabulka (označení dopravní jednotky) s čísly 50 (nahore) a 1490 (dole).

Vynětí z platnosti ADR, které se může týkat i oxidačních činidel, udávají kapitoly:

- příloha A, kapitola 1.1.3 vynětí z platnosti, např. bod 1.1.3.6 vynětí z platnosti pro množství přepravovaná jednou dopravní jednotkou. Např. manganistan draselný patří do přepravní kategorie 2, kdy nejvyšší celkové množství nepodléhající předpisům ADR je 333 kg na jednu dopravní jednotku. Podmínkou je, že přepravované nebezpečné věci musí patřit do stejné přepravní kategorie.
- příloha A, kapitola 3.3 zvláštní ustanovení pro určité látky nebo předměty. Předpisům ADR nepodléhají např. vodné roztoky peroxidu vodíku s méně než 8% peroxidu vodíku.
- příloha A, kapitola 3.4. – vynětí z platnosti týkající se nebezpečných věcí balených v omezených množstvích

Povinnosti vztahující se na subjekt, který předává nebezpečné věci k přepravě (odesílatel), dopravce a subjekt, který zajišťuje vykládku nebezpečných věcí (příjemce) jsou dány v § 23 zákona o silniční dopravě. Jednou z nich je např. povinnost ustanovit **bezpečnostního poradce pro přepravu nebezpečných věcí** (platí i pro příjemce, § 23 odstavec 3). Povinnosti odesílatele, dopravce a příjemce přitom musí být zajištěny i v případě, že jde o přepravu pro vlastní potřeby (§ 23 odstavec 4). Činnost bezpečnostního poradce a další podrobnosti upravuje vyhláška č. 478/2000 Sb., kterou se provádí zákon o silniční dopravě, v platném znění. Výjimky z povinnosti ustanovit bezpečnostního poradce udává § 17, odstavec 1 této vyhlášky (obdobně jako vynětí z platnosti ADR).

Přepravu nebezpečných věcí v železniční dopravě upravuje zákon č. 266/1994, o drahách, v platném znění a jeho prováděcí předpisy. Podmínky pro přepravu nebezpečných věcí upravuje přepravní řád (§ 37 zákona). V přepravním řádu pro veřejnou drážní nákladní dopravu (nařízení vlády č. 1/2000 Sb. v platném znění) je přeprava nebezpečných věcí upravena § 14. Obdobně jako v případě silniční dopravy, se při vnitrostátní přepravě nebezpečných věcí na dráze postupuje podle podmínek platných pro přepravu nebezpečných věcí v mezinárodní železniční přepravě stanovených mezinárodní smlouvou. Touto mezinárodní smlouvou je vyhláška č. 8/1985 Sb., o Úmluvě o mezinárodní železniční přepravě (COTIF), v platném znění. Součástí COTIF je Přípojek B – Jednotné právní předpisy pro smlouvu o mezinárodní železniční přepravě zboží (JPP CIM), Příloha I – Řád

pro mezinárodní železniční přepravu nebezpečných věcí (**RID**). Znění předpisu RID platné od 1. 1. 2005 je **harmonizováno se zněním předpisu ADR**, odlišná jsou pouze specifická ustanovení týkající se přepravy po železnici.

V § 14 odstavci 5 nařízení vlády č. 1/2000 Sb. v platném znění je uvedeno, že každá fyzická nebo právnická osoba, která je odesílatelem, dopravcem nebo příjemcem nebezpečných věcí ustanovuje bezpečnostního poradce pro přepravu nebezpečných věcí, jestliže celkový objem přepravovaných nebezpečných věcí přesahuje 50 tun za kalendářní rok. Další ustanovení týkající se bezpečnostních poradců jsou uvedena v § 15 a § 16.

7.7. BOZP, požární ochrana, hygiena práce, skladování, apod.

Základním předpisem v oblasti bezpečnosti a ochrany zdraví při práci (BOZP), hygieny práce, apod. je **zákoník práce** (zákon č. 262/2006 Sb. v platném znění). § 349 zákoníku práce (výklad některých pojmů) v odstavci 1 uvádí: *Právní a ostatní předpisy k zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při práci jsou předpisy na ochranu života a zdraví, předpisy hygienické a protiepidemické, technické předpisy, technické dokumenty a technické normy, stavební předpisy, dopravní předpisy, předpisy o požární ochraně a předpisy o zacházení s hořlavinami, výbušninami, zbraněmi, radioaktivními látkami, chemickými látkami a chemickými přípravky a jinými látkami škodlivými zdraví, pokud upravují otázky týkající se ochrany života a zdraví.* Bezpečností a ochranou zdraví při práci se zabývá § 101 až § 108 (část pátá zákoníku práce). Obecně platí, že vyhodnocování rizik, kategorizaci prací, vedení dokumentace, školení, revize a kontroly, apod. provádí odborně způsobilí zaměstnanci (popř. odborně způsobilí externisté). Níže jsou uvedeny některé základní povinnosti zaměstnavatele, včetně vybraných prováděcích předpisů:

- **Prevence rizik:** Nařízení vlády č. 361/2007 Sb., kterým se stanoví **podmínky ochrany zdraví při práci**, v platném znění. Hodnocením zdravotního rizika chemických faktorů a prachu se zabývá § 14. Nejvyšší přípustné koncentrace chemických látek v pracovním ovzduší (**NPK-P**) a přípustné expoziční limity chemických látek v pracovním ovzduší (**PEL**) vyjádřené v mg/m^3 jsou uvedeny v příloze 2 tohoto nařízení. V případě sloučenin manganu platí hodnoty (vyjádřeno jako Mn) PEL 1 mg/m^3 a NPK-P 2 mg/m^3 . Hodnoty PEL jsou stanoveny pro 8 hodinovou pracovní expozici a rychlost plicní ventilace 20 l/min. V případě vyšší plicní ventilace nebo delší doby výkonu práce se přípustné expoziční limity stanoví podle části E přílohy č. 5 k tomuto nařízení. Přípustné expoziční limity pro prach jsou uvedeny v příloze 3. Dalším důležitým předpisem je vyhláška č. 432/2003 Sb., kterou se stanoví **podmínky pro zařazování prací do kategorií**, limitní hodnoty ukazatelů biologických expozičních testů, podmínky odběru biologického materiálu pro provádění biologických expozičních testů a náležitosti hlášení prací s azbestem a biologickými činiteli. Při kategorizaci prací (4 kategorie) je jedním z faktorů i expozice chemickými látkami a prachem.
- **Osobní ochranné pracovní prostředky (OOPP):** Nařízení vlády č. 495/2001 Sb., kterým se stanoví rozsah a bližší podmínky poskytování osobních ochranných pracovních prostředků, mycích, čistících a dezinfekčních prostředků.
- **Zajištění pracoviště:** Nařízení vlády č. 11/2002 Sb., kterým se stanoví vzhled a umístění bezpečnostních značek a zavedení signálů, v platném znění.
- **Provoz prostředků a zařízení:** Nařízení vlády č. 378/2001 Sb., kterým se stanoví bližší požadavky na bezpečný provoz a používání strojů, technických zařízení, přístrojů a nářadí, v platném znění.
- **Podrobnější požadavky na pracoviště a pracovní prostředí** jsou dány nařízením vlády č. 101/2005 Sb. Toto nařízení stanoví podmínky, které musí být plněny po dobu provozu

pracoviště, a podmínky, které musí být splněny již před uvedením pracoviště, včetně výrobních a pracovních prostředků, do provozu a používání.

- **Další oblasti:** školení, závodní preventivní péče (zákon č. 258/2000 Sb. v platném znění, atd.), pracovní úrazy.

Mezi další předpisy BOZP patří mj. vyhlášky **Českého úřadu bezpečnosti práce ČÚBP** (od 1. 7. 2005 Státní úřad inspekce práce), vyhlášky **Českého báňského úřadu ČBÚ**, **technické normy**, např.:

- Vyhláška ČBÚ č. 26/1989 Sb., o bezpečnosti a ochraně zdraví při práci a bezpečnosti provozu při hornické činnosti a při činnosti prováděné hornickým způsobem na povrchu, v platném znění;
- Vyhláška ČBÚ č. 601/2006 Sb., kterou se zrušuje vyhláška Českého úřadu bezpečnosti práce a Českého báňského úřadu č. 324/1990 Sb., o bezpečnosti práce a technických zařízení při stavebních pracích, ve znění vyhlášky č. 363/2005 Sb., a vyhláška č. 363/2005 Sb., kterou se mění vyhláška Českého úřadu bezpečnosti práce a Českého báňského úřadu č. 324/1990 Sb., o bezpečnosti práce a technických zařízení při stavebních pracích;
- Vyhláška ČBÚ č. 239/1998 Sb., o bezpečnosti a ochraně zdraví při práci a bezpečnosti provozu při těžbě a úpravě ropy a zemního plynu a při vrtných a geofyzikálních pracích a o změně některých předpisů k zajištění bezpečnosti a ochrany zdraví při práci a bezpečnosti provozu při hornické činnosti a činnosti prováděné hornickým způsobem, v platném znění;
- Vyhláška ČBÚ č. 447/2002 Sb., o hlášení závažných událostí a nebezpečných stavů, závažných provozních nehod (havárií), závažných pracovních úrazů a poruch technických zařízení;
- ČSN technické normy – např. elektrotechnické (ČSN řady 33 2000), nevýbušná elektrická zařízení (ČSN EN 50014), svařování (ČSN třídy 05 0600), apod.

Oblast **požární ochrany** (PO) upravuje zejména zákon č. 133/1985 Sb., o požární ochraně, v platném znění a vyhláška č. 246/2001 Sb. stanovení podmínek požární bezpečnosti a výkonu státního požárního dozoru (vyhláška o požární prevenci). Mezi další vyhlášky patří např. vyhláška č. 87/2000 Sb., kterou se stanoví podmínky požární bezpečnosti při svařování a nahřívání živců v tavných nádobách. Mezi základní povinnosti v oblasti PO patří: začlenění organizace, dokumentace PO, školení, preventivní požární prohlídky a vybavení pracovišť prostředky PO. Členěním provozovaných činností do kategorií podle míry požárního nebezpečí se zabývá § 4 zákona. V odstavci 2 je uvedeno, že za **činnosti se zvýšeným požárním nebezpečím** se považují činnosti:

- § 4, odstavec 2 písmeno a) - „*při nichž se vyskytují v jednom prostoru nebo požárním úseku (viz vyhláška č. 268/2009 Sb., o technických požadavcích na stavby) nebezpečné látky a přípravky, které jsou klasifikovány jako **oxidující**, **extrémně hořlavé**, **vysoce hořlavé** a **hořlavé** (viz zákon č. 356/2003 Sb. v platném znění), v celkovém množství **převyšujícím 1000 kg** těchto látek a přípravků **v pevném stavu** nebo **250 litrů** těchto látek a přípravků **v kapalném stavu**“;*
- § 4, odstavec 2 písmeno b) – „*při nichž se vyskytují hořlavé nebo hoření podporující **plyny** v zásobnících, případně v nádobách (sudech, lahvích nebo kartuších), se součtem vnitřních objemů těchto nádob převyšujícím 100 litrů umístěných v jednom prostoru nebo požárním úseku, a v případě nádob na zkapalněné uhlovodíkové plyny, s celkovým množstvím možných náplní převyšujícím 60 kg umístěných v jednom prostoru nebo požárním úseku*“;
- § 4, odstavec 2 písmeno e) – „*v prostorách, ve kterých se vyskytuje nahodilé požární zatížení **120 kg/m²** a vyšší*“.

Obecně platí, že **před zahájením práce s oxidačním činidlem musí být všichni pracovníci podrobně seznámeni s účinky této látky a opatřeními na ochranu zdraví, jak jsou uvedena např. v bezpečnostním listu. Ochranná opatření musí být trvale dodržována.** Součástí průkazného školení BOZP a PO musí být seznámení s pravidly vyplývajících z příslušných právních předpisů (zákony, nařízení vlády, vyhlášky, technické normy), zásadami první pomoci a postupu při úrazech. Dále je nutno všechny zaměstnance seznámit s povinností používání OOPP (ochranné brýle, ochranné kryty na obličej a gumové či plastové zástěry, apod.) a těmito je prokazatelně vybavit.

Při manipulaci s pevným manganistanem draselným nebo persíranem sodným, musíme počítat s tím, že může dojít k prašnosti látky. Při **skladování** látky (nutno skladovat samostatně) je potřeba dodržovat zejména následující předpisy:

- Zákon č. 356/2003 Sb., o chemických látkách a chemických přípravcích, a jeho prováděcí předpisy, v platném znění – **značení** (např. KMnO_4 výstražné symboly O, Xn, N), **obaly, bezpečnostní listy**.
- Zákon č. 133/1985 Sb., o požární ochraně, v platném znění a vyhláška č. 246/2001 Sb. o požární prevenci – **množství skladované látky a z toho vyplývající začlenění do příslušné kategorie míry požárního nebezpečí**. V okamžiku začlenění do kategorie se zvýšeným požárním nebezpečím (skladováno více jak $120 \text{ kg KMnO}_4/\text{m}^2$, nebo více jak 1000 kg KMnO_4 celkem) je nutno vypracovat požární řád (§ 31 vyhlášky č. 246/2001 Sb.). Manganistan draselný při zahřátí postupně odštěpuje kyslík, k rozkladu dochází při teplotách od 240°C . U některých látek při styku s pevným KMnO_4 může v určitých případech dojít k samovznícení (olej, promaštěné hadry / textilní rukavice). Při roztírání pevného KMnO_4 s pevnou sírou nebo fosforem na prášek, nebo styku pevného KMnO_4 s kyselinou sírovou (např. z akumulátorů) nebo glycerinem dochází k výbuchu.

Elektrotechnické předpisy – normy ČSN řady 33 2000 včetně určení vnějších vlivů. Z možnosti prašnosti látky vyplývá nutnost **odpovídajícího krytí** světel, vypínačů a další elektroinstalace.

7.8. Patentová ochrana

Některé dílčí postupy při ISCO nebo modifikace oxidačních činidel mohou být předmětem právní (patentové) ochrany a je proto vhodné, aby se zhotovitelé sanačních prací zabývali její platností na území ČR.

7.9. Ostatní

Při likvidaci případných přebytků oxidačního činidla nebo obalů je nutno postupovat dle zákona č. 185/2001 Sb., o odpadech, v platném znění (nakládání s nebezpečnými odpady), zákona č. 477/2001 Sb., o obalech, v platném znění a jejich prováděcích předpisů.

Obecně je nutno dodržovat i příslušná ustanovení zákona č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší, v platném znění a jeho prováděcích předpisů.

Manganistan draselný je „pomocnou látkou“ dle zákona č. 167/1998 Sb., o návykových látkách a o změně některých dalších zákonů, v platném znění.

8. Použitá literatura a další podklady

Ke zpracování této metodické příručky byla (mimo vlastních zkušeností autorského kolektivu) použita následující odborná literatura:

- ATSDR. 2000. *Toxicological profile for manganese*. ATSDR, US Department of Health and Social Services, Atlanta, GA, 466 pp. + appendices. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxpro2.html>.
- Environmental Security Technology Certification Program. 1999. *Technology status review: In situ oxidation*, <http://www.estcp.gov>.
- ITRC (Interstate Technology & Regulatory Council). 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 Team. Available on the Internet at <http://www.itrcweb.org>.
- Siegrist, R. L., M. A. Urynowicz, O. R. West, M. L. Crimi, and K. S. Lowe. 2001. *Principles and practices of in situ chemical oxidation using permanganate*. Battelle Press, Columbus, OH, 348 pp.
- S. G. Huling and B. E. Pivetz. 2006. EPA Ingeneering issue: *In situ chemical oxidation*. Dostupné na <http://www.epa.gov/ada/download/issue/600R06072.pdf>.
- M. L. Crimi and J. Taylor. 2007: *Experimental evaluation of catalyzed hydrogen peroxide and sodium persulfate for destruction of BTEX contaminants*. *Journal of Soil and sediment contamination* 16, 29-45.
- G. B. Wickramanayake, A. R. Gavaskar and A. S. Chen. 2000. *Chemical oxidation and reactive barriers: remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*. Battelle Press, Ohio.
- R. J. Watts and A. L. Teel. 2005. *Chemistry of modified Fenton's reagent (catalysed H₂O₂ propagations – CHP) for in situ soil and groundwater remediation*. *Journal of Environmental Engineering*, 131, 612 – 622.
- R. J. Watts, D. D. Finn, L. M. Cutler, J. T. Schmidt, A. L. Teel. 2007. *Enhanced stability of hydrogen peroxide in the presence of subsurface solids*. *Journal of contaminant hydrology*, 91, 312-326.
- M. A. Dahmani, K. Huang, G. E. Hoag. 2006. *Sodium persulfate oxidation for the remediation of chlorinated solvents (U.S. EPA superfund innovative technology evaluation program)*. *Water, air and soil pollution: Focus* 6, 127-141.
- C. Liang, Z.-S. Wang, N. Mohanty. 2008. *Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20°C*. *Science of the total environment*, 370, 271-277.
- K. G. Mumford, C. S. Lamarche, N. R. Thomson. 2004. *Natural oxidant demand of aquifer materials using the push-pull technice*. *Journal of environmental engineering*, 130, 1139 - 1146
- V. K. Sharma. 2002. *Potassium ferrate (VI): an environmentally friendly oxidant*. 6, 143 - 156