

# **KÁRMENTESÍTÉSI KÉZIKÖNYV 5.**

## **BIOREMEDIÁCIÓ:**

### **MIKROBIOLÓGIAI KÁRMENTESÍTÉSI ELJÁRÁSOK**

A kiadvány a Szövetségi Környezetvédelmi Hivatal (Umweltbundesamt) Talaj és Szennyezett Területek Nemzetközi Központja (ICSS) által 2006-ban Dessau-ban, Németországban kiadott „**Manual for Biological Remediation Techniques**” című kiadvány magyar nyelvű változata. Az angol nyelvű eredeti kiadvány a [www.Umweltbundesamt.de](http://www.Umweltbundesamt.de) honlapon megtalálható.

A magyar változatot lektorálta és kiegészítette:  
**Anton Attila**

Fordította:  
**Pálos Endre**

A magyar változatot a Környezetvédelmi és Vízügyi minisztérium 1011 Budapest, Fő u.44-50. Vízügyi Szakállamtitkársága megrendelésére az Elektroteltemperatúra Fejlesztési Kkt. 1061 Budapest VI. Andrásy út 8. készítette.

## Tartalomjegyzék

1.	Bevezetés	5
2.	A mikrobiológiai kármentesítési eljárások alapjai	6
2.1.	Lebomlási reakciók: ásványosítás, transzformáció és humifikáció	6
2.2.	A lebomlás típusai	7
3.	A szennyezők mikrobiológiai lebontását befolyásoló tényezők	11
3.1.	A perzisztencia meghatározó tényezői	11
3.2.	A környezeti feltételek	11
3.3.	Elektron akceptor, vagy elektron donor anyagok bejuttatása	13
3.4.	Szennyező kipárolgás a gázfázisba és a visszamaradó koncentráció	14
3.5.	A talajmechanikai és hidrogeológiai paraméterek	15
3.6.	A szennyezők lebontásának optimalizálása	16
4.	Előkészítő vizsgálatok és félüzemi kísérletek	18
5.	A koncepciós helyszínmodell	20
6.	Egyes szennyezők mikrobiológiai lebomlása a talajban és a talajvízben	21
6.1.	Áttekintés	21
6.2.	Ásványolaj eredetű szénhidrogének	23
6.2.1.	Alifás szénhidrogének	23
6.2.2.	Monoaromás széndihidrogének (AH vegyületek)	24
6.3.	Policiklusos aromás szénhidrogének (PAH vegyületek)	26
6.4.	Fenolok	29
6.5.	Illékony klórozott szénhidrogének lebomlása	30
6.6.	Hexaklór-ciklohexánok	32
6.7.	Klórozott aromás vegyületek	33
6.7.1.	Klórbenzolok és klórfenolok	34
6.7.2.	Poliklórozott bifenilek (PCB)	35
6.7.3.	Poliklórozott dibenzo-p-dioxinok, és dibenzofuránok (PCDD/PCDF)	37
6.7.4.	Trinitrotoluol (2,4,6-TNT)	38
7.	A telített és telítetlen talajzóna kármentesítésének biológiai eljárásai	41
7.1.	Alapismertetek, eljárás típusok	41
7.2.	Baktériumok (oltóanyag) bejuttatása (bioaugmentáció)	43
7.3.	Ex-situ eljárások	44
7.3.1.	<i>Ex situ</i> talajműveléses kezelés	45
7.3.2.	Bioágyas eljárás	46
7.3.3.	Bioreaktor eljárás	48
7.4.	A szennyezőanyag-fázisok	50
7.4.1.	A szennyezőanyag-fázisok jelentősége	50
7.4.2.	A szennyezőfázis eltávolítása bioventillációval kombinált vákuumos leszívással (bioslurping)	51
7.5.	<i>In situ</i> eljárások	53
7.5.1.	Áttekintés	53
7.5.2.	A telítetlen talajzóna kezelésének eljárásai	53
7.5.2.1.	<i>In situ</i> talajműveléses kezelés	53

7.5.2.2.	Bioventilláció	54
7.5.3.	A vízzel telített talajzóna kezelésének eljárásai	56
7.5.3.1.	Hidraulikus körfolyamaton alapuló eljárások	56
7.5.3.2.	Levegő bekeverés: airsparging/biosparging	59
7.5.3.3.	Talajvíz keringető kutak	61
7.5.3.4.	Passzív <i>in situ</i> mikrobiológiai eljárások (biológiai védőfal, bioscreen eljárások)	63
7.5.3.5.	Monitorozott természetes szennyezőanyag csökkenés (MNA)	68
7.6.	Kisméretű szennyezett területek	69
7.7.	Döntéshozatali mátrix a mikrobiológiai eljárások alkalmazásához	69
8.	A biológiai lebomlást gyorsító kiegészítő technikák	71
9.	A kármentesítési beavatkozás monitoringja és hatékonyságának számbavétele	73
9.1.	A beavatkozási monitoring célkitűzései	73
9.2.	Az <i>ex-situ</i> eljárások monitoringja	73
9.3.	Az <i>in-situ</i> eljárások monitoringja	74
9.4.	A kármentesítési beavatkozás sikerességének igazolása	76
10.	A biológiai kármentesítési eljárások fejlesztési lehetőségei	78
11.	A kármentesítési beavatkozási ajánlatok vizsgálata, a biológiai eljárások költségei	80
11.1.	Útmutató a kármentesítési beavatkozási ajánlat vizsgálatához	80
11.2.	A biológiai kármentesítési eljárások költségei	80
12.	A mikrobiológiai kármentesítési technológiák környezetbiztonsági vizsgálata (VITUKI Kht.)	81
12.1.	Ellenőrzött spontán (természetes)biodegradáció	81
12.2	Stimulált (irányított) aerob biodegradáció	81
12.2.1	Levegő (oxigén) bevitelen alapuló eljárások	81
12.2.2	Talajlazításos eljárások	82
12.2.3	Tartályos eljárások (bioreaktorok)	82
12.2.4	Tudatos/tervezett oltóanyag használat	82
13.	Szakirodalom	84
14.	Rövidítések jegyzéke	85

## 1. Bevezetés

Az 1960-as évek óta kutatási cél a mikroorganizmusok azon képességének megismerése, amivel a környezetet szennyező szerves anyagokat az emberre ártalmatlan végtermékké alakítják át. Ennek eredményeként (az 1980-as évek eleje óta) fejlesztették ki és alkalmazzák a talaj, a talajvíz és talajlevegő kezelésének biotechnológiai eljárásait. Németországban jelenleg a szennyezett talaj mikrobiológiai kezelése a szennyezett területek kármentesítésének leggyakrabban alkalmazott technológiája.

A mikrobiológiai eljárások hatékonyságához fűződő nagy várakozásokhoz kapcsolódóan ki kell jelteni, hogy számos korlátozó tényező határt szab alkalmazhatóságuknak. Emiatt kiterjedt kutatások kezdődtek, amelyek elsősorban a korábban használt tapasztalati módszerek tudományos megalapozását biztosították. Emellett kifejlesztettek addig le nem bomlónak, perzisztensnek tekintett szennyezőanyag-csoportok lebontására alkalmas eljárásokat is. Jelenleg már abból a tényből indulhatunk ki, hogy valamennyi szerves szennyező elvileg lebontható. Azonban a természetben számos tényező miatt egyes szennyezők lebomlása annyira korlátozott, hogy az ember által a talajba és a talajvízbe (a múltban, vagy a jelenben) juttatott szennyezés emberi beavatkozás nélkül sok esetben nem csökken, vagy csak földtani nagyságrendű időszak alatt történik meg a lebomlása, így egyes területeken tartós szennyezést okoz.

A mikrobiológiai kármentesítési eljárások olyan helyszíneken alkalmazhatók, ahol egyrészt a kármentesítés tervezése folyamán kielégítően tisztázták a terület-specifikus keretfeltételeket, másrészt megfelelő tervezés során kellőképpen figyelembe vették a biológiai eljárás jellemzőit. Amennyiben ezek a feltételek adottak, akkor a mikrobiológiai eljárások más technológiákkal összehasonlítva jelentős gazdasági és ökológiai előnyökkel rendelkezhetnek.

A mikrobiológiai eljárások elsődleges célja, hogy optimális alapfeltételeket hozzanak létre a szennyezők lebomlása számára. Ezért alapvető fontosságú, hogy ismerjük a különböző lebomlási reakciókat, a lebomlás anyagcsereútjait és a befolyásoló tényezőket.

A német Környezetvédelmi Minisztérium Környezetvédelmi Hivatala (Umweltbundesamt) által kiadott kézikönyv célja, hogy áttekintést adjon a Németországban alkalmazott mikrobiológiai kármentesítési eljárásokról, és alkalmazási lehetőségeikről, segítve ezzel a megfelelő eljárás kiválasztásában a hatóságokat és a kármentesítéseket tervezőket.

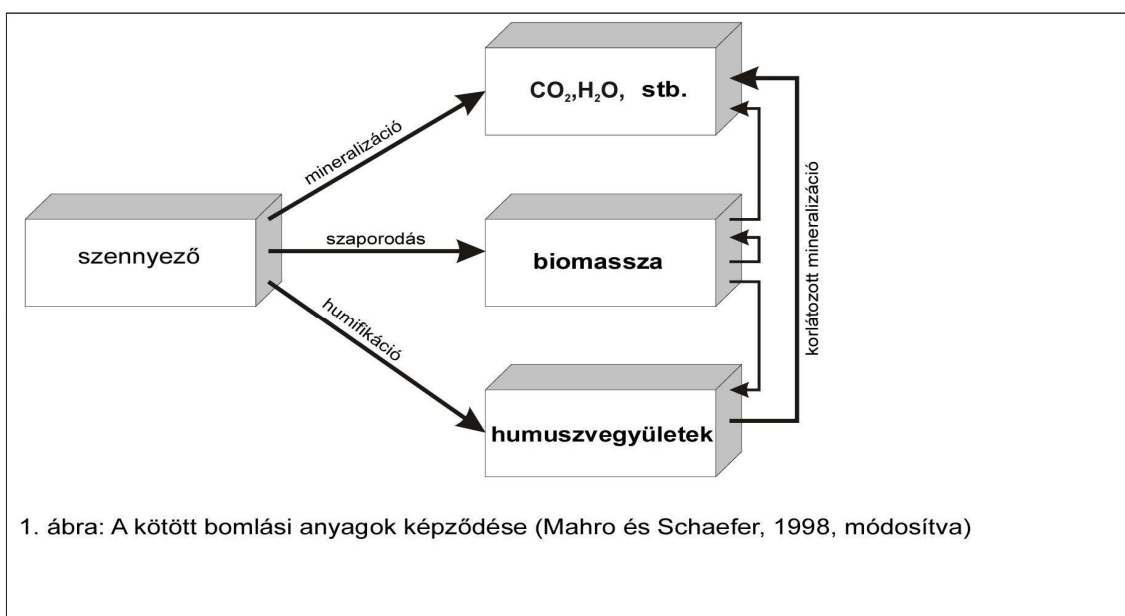
**A magyar változat** fő célkitűzése elsősorban az Országos Környezeti Kármentesítési Programban közreműködő szakemberek átfogó tájékoztatása a mikrobiológiai kármentesítési eljárások fejlesztésének helyzetéről és jelenlegi alkalmazási lehetőségeiről a németországi gyakorlat alapján. További fontos célunk a környezetvédelmi hatóságok munkájának segítése a kármentesítési műszaki beavatkozásra vonatkozó határozathozatal folyamatában, a javasolt biológiai kármentesítési eljárások megítélésében. A kézikönyv szorosan kapcsolódik az „Útmutató a telítetlen talajzónában lejátszódó természetes szennyezőanyag lebomlás és megkötés értékeléséhez” címen közreadott 8. Kármentesítési Útmutatóhoz. A 12. fejezet a VITUKI Kht. „Kármentesítési technológiák alkalmazhatóságának minősítési metodikája” című szakanyag VI. fejezet 1. részének anyagát tartalmazza.

## 2. A mikrobiológiai kármentesítési eljárások alapjai

### 2.1. Lebomlási reakciók: ásványosítás, transzformáció, humifikáció

A talajban és a felszín alatti vízben található szerves szennyezőket többnyire baktériumok és gombák bontják le. Bár a baktériumok száma messze meghaladja a gombákét, a napjainkban legkorszerűbb eljárások fejlesztési eredményei alapján a gombák fontossága sokkal nagyobb.

A mikroorganizmusok olyan természetes katalizátorokat, enzimeket termelnek, melyek a szerves vegyületeket széndioxid ( $\text{CO}_2$ ), metán ( $\text{CH}_4$ ), víz és szervesetlen sók képződése mellett bontják le. Ezt a teljes lebontást nevezzük **ásványosításnak** (**mineralizációnak**). Az ásványosítás azonban nem megy mindig teljesen végbe, mivel minden egyes lebomlási részfolyamatban a tápanyag széntartalmának egy része a képződő biomassza felépítésére használandó fel. Esetenként a lebontásban résztvevő (katabolikus) enzimek a szennyezőket is köztes anyagcsere-termékekké alakíthatják, amelyek legtöbb esetben akkumulálódnak (különösen olyan feltételek mellett, amikor elektron akceptor /elektronfelvevő/ hiány áll fenn). Ilyenkor beszélünk **transzformációról**. Az anyagcsere-termékek tehát ásványosíthatók, szervesetlen vegyületekké teljesen lebonthatók. Ez esetleg más organizmusok közreműködését, vagy más redox feltételek meglétét teszi szükségessé. Ettől eltérően a lebontásnak nagymértékben ellenálló (perzisztens) vegyületek beépülnek a talajmátrixba. Ez többnyire erőteljes hatású enzimes reakciók segítségével megy végbe. Ilyen **humifikáció** történik gyakran az anyagcsere-termékekkel is, melyek maguk is reaktív vegyületek. Az ilyen anyagcsere-termékek stabil kötésbe léphetnek a talaj természetes, szerves anyagával, a humuszanyaggal. Emellett ezt a beépülést az enzimes aktivitás eredményeképpen fellépő spontán reakciók is előmozdíthatják. Az ásványosítással párhuzamosan kisebb, vagy nagyobb mértékben humifikáció is végbemeleg minden, a talajban lejátszódó lebomlási reakcióban (1. ábra). Ennélfogva minden mikrobiológiai transzformáció eredményeképpen gyarapodik a talaj szervesanyag, illetve humuszanyag készlete.



A jelenleg rendelkezésünkre álló tudásanyag alapján tényként kezelhetjük azt, hogy különösen az új funkcionális csoportokkal rendelkező aromás vegyületek (például a TNT és a PAH vegyületek bomlási anyagcsere-termékei) stabil kovalens kémiai kötésekkel kapcsolódnak a humuszanyagokhoz. A humifikáció a talajban a TNT mentesítés legfontosabb módszere.

A kármentesítési eljárásban alkalmazott humifikáció esetében döntő jelentőségű, hogy a szennyező molekula a humifikáció termékébe stabil kémiai kötésekkel, például C-C kötésekkel épüljön be. Ekkor a szennyezőt „kötött bomlási maradéknak” nevezzük, amely elvesztette kémiai azonosságát és ebben a formában a toxikusságát is.

Természetes feltételek mellett az eredeti szennyező molekula felszabadulása valószínűleg nem következik be, a kötött bomlási maradék inkább ásványosodik a humuszanyag lassú természetes átalakulása folyamán. A humuszanyagok élettartama évszázadokat is elérhet – egyebek mellett a speciális lebomlási folyamatokat megakadályozó makromolekuláris szerkezetük miatt, – amely viszonylagos stabilitásuk előidézője.

Amennyiben a kármentesítési intézkedésekkel alkalmas tápanyag-ellátottságot hozunk létre a talajban, akkor ezzel célszerű irányba befolyásolhatjuk a humifikációs folyamatot. Így elvileg az ásványosítás és a humifikáció a kármentesítés két egyenértékű céljának tekinthető. Az anyagcsere-termékek felhalmozódását azonban a lebomlás megfelelő szabályozásával el kell kerülni. Ezek mellett megfelelő eljárás esetén más olyan biokémiai folyamatok is alkalmazhatók, melyek a szennyezők toxicitásának csökkenését okozzák, például a csapadékképzéssel (precipitáció).

## 2.2. A lebomlás alaptípusai

Alkalmas környezeti feltételek között a baktériumok növekednek és szaporodnak. Ennek alapja a mikrobiológiai anyagcsere (metabolizmus). A lebomlási (katabolikus) reakciók eredményeképpen állnak rendelkezésre az új sejtek felépítéséhez szükséges építőelemek és az energia. A bioszintézis (anabolikus) reakciói kapcsolják össze az építőelemeket sejtekké, eközben energiát és redukciós egyenértékeket (elektron donorokat és akceptorokat) felhasználva. Annak érdekében, hogy a metabolikus lebomlás végbe mehessen, biztosítani kell, hogy megfelelő összetételben rendelkezésre álljanak a következő anyagok:

- elektron donorok (elektronforrások),
- elektron akceptorok (elektronfelvevők),
- szénforrások,
- energiaforrások,
- víz,
- tápanyagok.

A szennyező anyagok lebontása szempontjából az úgynevezett kemoheterotróf baktériumok csoportja a legfontosabb. Ezek esetében gyakran egy és ugyanazon vegyület segítségével eleget lehet tenni több előfeltételnek, mint a szén-, energia- és elektronforrás rendelkezésre állása feltételnek. Ezt a vegyületet nevezzük elsődleges (primer) szubsztátumnak (tápanyag).

1.1. táblázat: Anyagcsere típusok			
ELSŐDLEGES HIDROGÉN-DONOR	TERMINÁLIS HIDROGÉNAKCEPTOR		
	aerob légzés	anaerob légzés	fermentáció
szervetlen vegyületek	Redukált szervetlen vegyületeket molekuláris oxigén segítségével oxidálnak el miközben az oxigén vízzé redukálódik. $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2$ $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Szervetlen vegyületet oxidálnak el egy másik oxidált állapotú szervetlen vegyület segítségével, miközben az utóbbi redukálódik. $\text{S} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ $\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2$ $\text{MnIV} \rightarrow \text{MnII}$ $\text{FeIII} \rightarrow \text{FeII}$	Nincs
szerves vegyületek	Nagyon különböző szerves vegyületeket égetnek el oxigén redukciójával. Szerves vegyület $\rightarrow \text{CO}_2$ $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	Szerves vegyületeket égetnek el oxidált szervetlen vegyületek redukciójával. $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$ $\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2$ $\text{MnIV} \rightarrow \text{MnII}$ $\text{FeIII} \rightarrow \text{FeII}$ metanogenezis: $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	A hidrogén- és elektron donor, illetve akceptor is szervesanyag. A szervesanyagokat rossz hatékonysággal értékesítik, és nagy mennyiségű energiagazdag szerves vegyületet hagynak hátra, amelyek között számos toxikus hatású.

Szabó István Mihály: Az általános talajtan biológiai alapjai (Mundus Magyar Egyetemi Kiadó, Budapest, 2008.) nyomán.

A kemoheterotróf mikroorganizmusok a szükséges energiához oly módon jutnak hozzá, hogy speciális, nagy energiatartalmú vegyületeket oxidációs-redukációs folyamatban (redox reakciók) kis energiatartalmú anyagokká alakítanak át. Az oxidáción elektron leadást, a redukción elektron felvételt értünk. Egy vegyület oxidációja mindig összekapcsolódik egy másik vegyület redukciójával. A mikroorganizmusok energiaszolgáltató lebontási folyamataiban a redox reakciók egymást elindító láncfolyamatban elektrontranszport lánc) mennek végbe: az elektronok az egyik molekuláról (elektronleadó, azaz donor) a másik molekulára (elektronfelvevő, azaz akceptor) mennek át. A folyamat végén egy végső (terminális) elektron akceptor vegyület veszi fel az elektronokat, és ezáltal redukálódik. Az elektrontranszport ezen folyamatában válik szabaddá a mikroorganizmus számára szükséges energia. A mikroorganizmusok anyagcsere típusait az 1.1. táblázat mutatja be. Az elektron akceptor anyag jellegétől függően oxigénigényes (aerob) és oxigént nem igénylő (anaerob) légzést, valamint fermentációt különböztetünk meg (1.2. táblázat). A fermentáció folyamatában a primer szubsztrátumot (tápanyag) nemcsak mint szénforrást, energiaforrást és elektron donort használják fel, hanem mint elektron akceptort is. A primer szubsztrátum ez esetben azonban nem teljesen bomlik le. A szennyezők lebomlásának a következő típusait különböztethetjük meg:

- **Produktív metabolikus lebomlás:** A közvetlen mikrobiológiai lebomláskor a baktérium a szennyező anyagokat, mint primer szubsztrátumot (tápanyagot), tehát mint energia- és szénforrást, valamint elektron donort (elektronleadót) használja fel. A szennyező anyagokat speciális enzimekkel alakítják át. Ennek következtében a baktérium a szennyező rovására gyarapodik. A baktérium populáció növekszik, ezáltal a lebomlás sebessége gyorsul (amennyiben a biomassa tömege a lebomlást korlátozó tényező). A lebomlás ezen típusának eredménye az ásványosítás (mineralizáció), vagyis a szerves molekula teljes lebomlása  $\text{CO}_2$ , víz és ásványi sók keletkezése mellett.
- **Szekunder tápanyag felhasználása:** Amennyiben a primer tápanyagként szolgáló szennyező anyag a határ koncentrációnál ( $S_{\min}$ ) alacsonyabb koncentrációban áll rendelkezésre, akkor a lebomlás nem folytatódik tovább, mert a szennyező koncentráció nem elégséges a baktérium növekedéséhez. Emiatt egy további pótlólagos tápanyag (melyet kiegészítő, szekunder tápanyagnak neveznek) megfelelő koncentrációban történő bejuttatása szükséges, amely a baktérium növekedését biztosítja. Az aerob rendszerek esetében a  $S_{\min}$  határ koncentrációk jellemző értékei 0,1 és 1  $\text{mg/dm}^3$  között vannak, egyes esetekben ennél alacsonyabbak. A célszennyező szerves vegyületekké alakul (ásványosodik) a szekunder tápanyag felhasználódása folyamán. Ezáltal a visszamaradó szennyező koncentrációja jóval a  $S_{\min}$  határkoncentráció alatt lesz. A szekunder tápanyag alkalmazása azonban azt is eredményezheti, hogy a tulajdonképpen lebontható szennyezők ténylegesen nem bomlanak le szerves anyagokká, nem ásványosodnak, hanem bomlási anyagcseretermékek képződésével alakulnak át.
- **Kometabolikus (kooxidációs) átalakulás:** A közvetett mikrobiológiai lebomláskor a szennyező átalakulása egy másik vegyület (tápanyag) jelenlététől függ. Ha nem állnak rendelkezésre a természetben a szennyezők lebontásához szükséges speciális enzimek, a lebomlás kometabolikus módon mégis végbemegy, amennyiben a szennyező és a bevitt tápanyag „hasznó” egymáshoz. Ezzel összefügg, hogy egyes katabolikus enzimek aktív centrumai nem teljesen vegyület-specifikusak, ezért felveszik a szennyezőket és egyfajta „szabad reakció”-ban átalakítják azokat. Mivel a mikroorganizmusok nem jutnak energiához ebből a reakcióból, primer tápanyag szükséges a növekedésükhöz. Fő szabályként érvényes, hogy a kometabolikus folyamat csak a szennyező transzformációját (átalakítását) teszi lehetővé, ásványosítását (szerves anyagká alakítását) nem. Része lehet azonban egy ásványosítási folyamatnak, amennyiben a szennyező kometabolikus átalakításakor keletkezett termékek alkalmas elsődleges tápanyagot jelentenek más mikroorganizmusok számára. A kometabolikus átalakítás azonban nem jelent szelekciós előnyt. Míg a produktív metabolikus folyamatok során a specifikus lebomlási reakciókban gyorsan csökken a tápanyag mennyisége és a lebontó mikrobák reprodukciója is ennek megfelelő sebességű, addig a kometabolikus átalakulás esetében a cél tápanyag (szennyező) mennyisége csak lassan csökken, mivel a másik tápanyag versenyez a szennyező anyaggal a katabolikus enzimért és főleg, mert a kometabolikus baktérium reprodukciója nem jön létre.

1.2. táblázat: A mikroorganizmusok osztályozása a katabolikus folyamatban felhasznált különböző elektronfelvevő vegyületek szerint

<b>lé g z é s</b>			
aerob légzés	O <sub>2</sub>	reakció⇔	H <sub>2</sub> O
denitrifikáció	NO <sub>3</sub> reakció⇔ NO <sub>2</sub>	reakció⇔	N <sub>2</sub>
mangán redukció	Mn IV	reakció⇔	Mn-II
vas redukció	Fe-III	reakció⇔	Fe-II
szulfát redukció	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	reakció⇔	S <sup>2-</sup>
metanogenezis	CO <sub>2</sub>	reakció⇔	CH <sub>4</sub>
szerves légzés	szerves vegyületek, (pl. fumársav)	reakció⇔	szerves vegyületek (pl. fumársav)
<b>Fermentáció</b>	szerves vegyületek*		szerves vegyületek*
*nemcsak elektron akceptorként, hanem elektron donorként is felhasználják			

A mikrobiológiai átalakulás típusától függetlenül a folyamatok lejátszódásakor gyakran egy kezdő szakasz (adaptációs szakasz, nyugalmi lag-fázis) észlelhető. A legfontosabb, hogy ez alatt a szennyezők lebomlása még nem folyik. Ebben a nyugalmi lag-fázisban a rendelkezésre bocsátott tápanyagok átalakításához való alkalmazkodás (adaptáció) zajlik le a következő mechanizmusok segítségével:

- Indukció: A szükséges specifikus, vagy nem specifikus enzimmészletet először létre kell hozni.
- A baktérium populációnak arra a szintre kell növekednie, amikor már jelentős mértékű szennyező lebomlás megy végbe.
- Speciális indukció: Szennyezőanyag-keverékek esetében az egyik szennyezőt lebontó enzimek valószínűleg csak akkor indukálhatók, amikor más (könnyen lebontható) szennyezők már teljesen lebomlottak.
- Mutáció és szelekció: Mutációk, vagy új gén elrendeződések eredményeképpen új enzimek képződhetnek, melyek lehetővé teszik a baktérium számára a szennyező lebontását.
- Horizontális génátvitel: génátvitel mikroorganizmus fajokon belül, de még a fajok között is, mely a lebomlás új kombinációját, vagy teljesen új útját eredményezi.

Az adaptáció időszükséglete a domináns adaptációs mechanizmustól függ, több órától több hónapig terjedő időszak is lehet. Ez a szakasz a kármentesítési eljárások fejlesztésében döntő szerepet játszik, mivel lényegesen meghosszabbítja a kármentesítés időtartamát. Míg az ásványolaj eredetű szénhidrogének és a BTEX-ek felismerhető nyugalmi lag-fázis nélkül lebomlanak üzemi méretekben, addig az 1,1,1-triklór-etán metanogén feltételek melletti lebontásakor mintegy tíz hét adaptációs időszak volt megfigyelhető.

### 3. A szennyezők mikrobiológiai lebomlását befolyásoló tényezők

#### 3.1. A perzisztencia meghatározó tényezői

A szennyezők lebonthatóságát nagyszámú tényező befolyásolja. Sok tényező hatására egyes szennyezők a környezetben tartósan, hosszú ideig fennmaradnak. A hosszú idejű fennmaradás – lebomlással szembeni ellenálló képesség, perzisztencia – szempontjából legfontosabb tényezők az alábbiak.

**A biológiai hozzáférhetőség hiánya:** A reakciókhoz szükséges szennyező anyag elérhetősége a következő előidéző okok miatt csökkenhet le:

- a szennyező alacsony oldhatósága,
- erős szorpció a szilárd részecskékhez,
- fizikai bezáródás a nagy molekula-mátrixokba,
- diffúzió a szilárd fázis és üledék makropórusaiba, és
- bezáródás az oldhatatlan, vagy lipofil fázisokba.

A felsorolt lehetséges okok fennállása esetén a szennyezők nem hozzáférhetők a biológiai folyamatok számára, ez minden számottevő lebomlást megakadályoz, a szennyezők tartósan fennmaradnak.

**A szennyezés koncentrációja:** Amennyiben a szennyező koncentráció túl magas, akkor érvényesül a szennyezők esetlegesen meglévő toxikus hatása a baktériumokra, és megakadályozza a lebontásukat. Abban az esetben viszont, ha a szennyezők koncentrációja túl alacsony, akkor a lebontó enzimek nem indukálódnak, nem jönnek létre. A baktériumok hajlamosak arra, hogy először a könnyebben lebontható tápanyagot használják fel és ezt követően termelik csak a komplikáltabb tápanyagok lebontásához szükséges enzimeket. Egy nagymértékben heterogén talajrendszerben azonban mindez olyan módon megy végbe, hogy ezek a folyamatok gyakran nem válnak nyilvánvalóvá.

**A tápanyagok rendelkezésre állása:** Amennyiben a lebomlást korlátozza a tápanyagok, elektron akceptorok, vagy elektron donorok hiánya, akkor a folyamat gyorsítása érdekében biztosítanunk kell ezeket az anyagokat. A tápanyagokat illetően, többnyire csak nitrogén, esetlegesen foszfor (makroelemek) vegyületeket kell bejuttatni, a szennyezők lebontásához szükséges más tápelemek (mikroelemek) gyakran elegendő mennyiségben jelen vannak a talajban.

#### 3.2. A környezeti feltételek

A mikroorganizmusok környezetének a fizikai-kémiai környezetüket nevezzük. A környezeti feltételeket hozzávetőlegesen az úgynevezett szabadföldi (terepi) talajparaméterek mérésével lehet meghatározni. A lebontandó szennyezőtől, valamint a helyszín öshonos (autokton) mikroflórájától függ, hogy az egyes paramétereknek milyen értékekkel kell rendelkezniük a lebontás lehető leggyorsabb lejátszódásához. Ezek a paraméterek a következők:

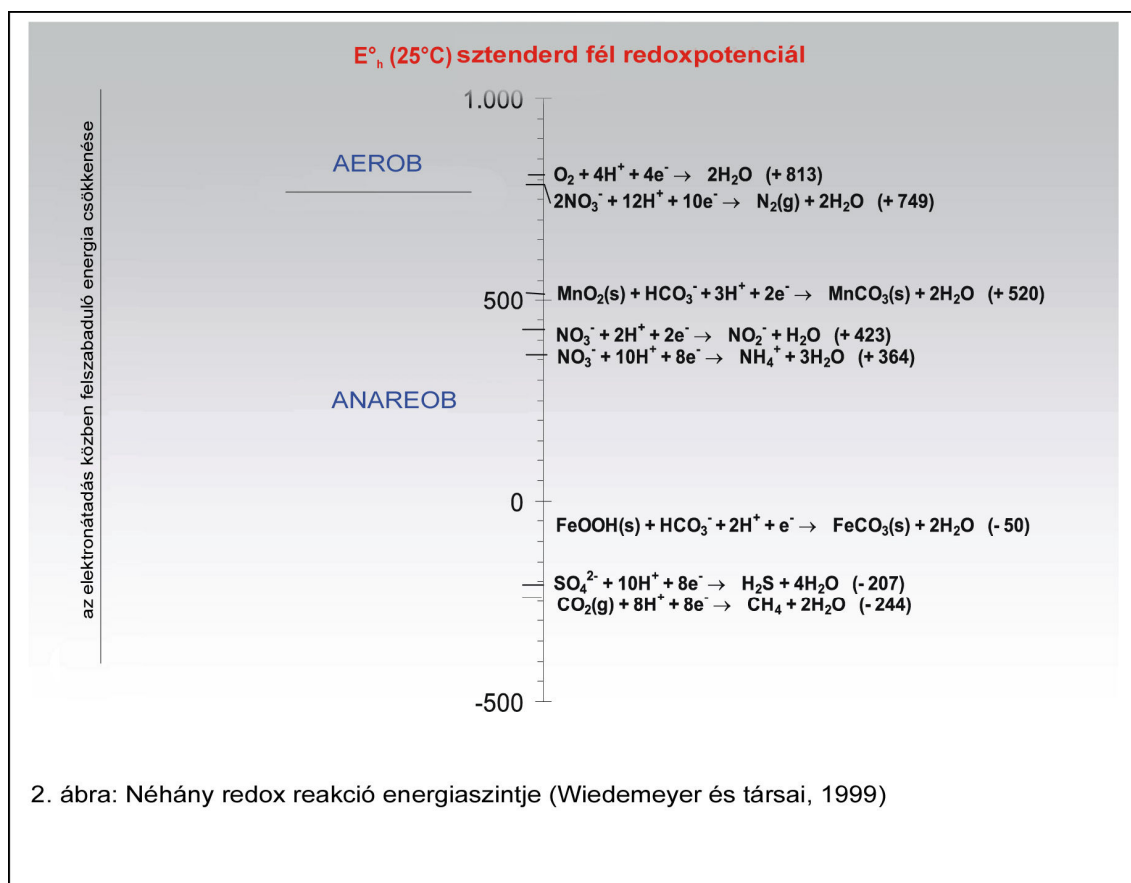
**pH érték:** A mikrobiológiai lebomlási folyamatok körülbelül 6-8 pH értéknél játszódnak le leginkább. A gombák esetében alkalmasabb a pH 5.

**Hőmérséklet:** A helyszín mikroflórája, mint domináló környezet szokásosan például körülbelül 10 °C állandó talajvíz hőmérsékletéhez van hozzászokva, azonban a mélyebb rétegekben a hőmérsékleti értékek módosítása a fiziológiai tartományon belül (a hőmérséklet 20 °C-ra növelése) minden bizonnyal a lebomlás felgyorsulását eredményezi.

**Elektromos vezetőképesség:** Ez a paraméter az ionerősséget (azaz a sótartalmat) jellemzi. A lebomlás sebessége lecsökkenhet, amennyiben túlságosan magas a sótartalom.

**Víztartalom:** A talaj maximális vízfelvevő képességének körülbelül 40-60 %-a optimális a lebomlási reakciók számára a telítetlen talajzónában. Szárazabb talajokban a lebomlás sebessége lecsökken, nagyobb víztartalmú talajokban vízzel telített részterületek (mikrokörnyezetek) alakulnak ki, ahol az oxigén ellátás és ezáltal az aerob lebomlás is akadályozott.

**A redox potenciál és az oxigéntartalom** jellemzi az oxidáló, vagy redukáló feltételeket. Ennek a két paraméternek a segítségével mutatható ki, hogy a kívánt oxidáló, vagy redukáló lebontási reakcióknak megfelelő feltételek lesznek-e elérhetők a kármentesítés során.



Amikor a talajszennyezés bekövetkezik, a szennyezők legtöbbször addig bomlanak le, amíg a tápanyag elfogy, vagy a környezet a lebomlási reakciók, esetleg más körülmények hatására olyan kedvezőtlené válik, hogy a további lebomlás megáll. Mégis általában az elektron akceptor hiánya a domináló tényező a szennyező perzisztenciája (lebontással szembeni ellenálló képessége) szempontjából. Számos lebomlási mechanizmus - különösen az ásványolaj eredetű szénhidrogének lebomlási mechanizmusai -

az elegendően gyors lebomláshoz aerob feltételeket tesznek szükségessé, vagyis oxigén, mint elektron akceptor jelenlétét követelik meg. Egyes szénhidrogén vegyületek azonban denitrifikáló feltételek mellett is lebonthatók. Ebben az esetben először is a rendelkezésre álló oxigén használódik fel (aerob légzés) és csak ezt követően szerepel a nitrát az oxigén helyett mint elektron akceptor (denitrifikáció). Amikor a nitrát elfogyott, vas-redukció veszi át a helyét. A rákövetkező redox reakció ugyanezen mintát követi. Amikor a nagyobb energia szintű redox folyamat már nem tud végbemenni, mert az illető elektron akceptor anyag már felhasználódott, indul be a következő redox folyamat. A folyamatok sorrendjében csökken a redox potenciál. (2. ábra)

Leegyszerűsítve: az energiaszint csökkenésével a mikroorganizmusok általi hasznosíthatóság, a mikroorganizmusok növekedésének sebessége és a lebomlás sebessége egyaránt kisebb lesz. Ezért aztán az aktív mikrobiológiai kármentesítés célja, hogy amennyire csak lehetséges, aerob feltételeket hozzon létre. Bizonyos lebomlási reakciók azonban csak speciális redox feltételek mellett, mint például a szulfát redukció, és/vagy a metanogenezis mennek végbe.

### 3.3. Elektron akceptor és elektron donor anyagok bejuttatása

Az *in situ* eljárások (7.5 fejezet) fő feladatai a

- tápanyagok (tápsók, elektron akceptorok, vagy elektron donorok) továbbítása a szennyezés helyére,
- a reakció termékek eltávolítása, és
- a szennyező lebontásához alkalmas környezeti feltételek létrehozása.

Ezek a talajvíz kitermelésével, kezelésével és az elektron akceptor, vagy elektron donor anyaggal dúsított víz elnyeletésével, vagy a víztartó réteg levegővel való dúsításával és más eljárásokkal is megvalósíthatók.

Az alkalmazott lebomlási reakciók közül az aerob folyamatok és a denitrifikáció a legfontosabb. Az alábbiakban ezeket mutatjuk be részletesebben. Azokat a biológiai lebomlási folyamatokat, melyekhez oxigén szükséges, korlátozza az oxigénhiány. Oxigén bejuttatható oxigénnel dúsított talajvíz elnyeletésével. A levegőből származó, vagy tályból lefejtett oxigén körülbelül 12, illetve 50 mg/dm<sup>3</sup> maximális koncentrációban oldódik a vízben. Hidrogén peroxid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) alkalmazásával, amely gyorsan oxigénné és vízre bomlik, javítható a víztartó réteg oxigén ellátása. A hidrogén peroxid koncentrációja az elnyeletett talajvízben nem haladhatja meg az 1000 mg/dm<sup>3</sup> értéket, mert különben a mikroflóra károsodhat. Emellett, a túl magas hidrogén peroxid koncentráció oxigéngáz buborékok keletkezését idézheti elő, és ezáltal a hidraulikus permeabilitás csökken. A hidraulikusan elzárt részekben ennek következményeképpen a tápanyag és oxigén ellátás elégtelenné válik. Ezenkívül oxigén veszteség is bekövetkezhet azáltal, hogy oxigén gáz távozik a telítetlen talajzónába.

A kármentesítés folyamán az oxigén szükséglet csökken. Az oxigén felhasználás sebességét elvileg az oxigén ellátás sebessége korlátozza. A lebontás sebességét a gyakorlatban a szennyező anyag többnyire alacsonyabb sebességű utánoldódása, majd a kármentesítés későbbi szakaszában (amikor a könnyebben hozzáférhető szennyezők lebomlása megtörtént) a szennyező mikropórusokból történő diffúziója határozza meg. Különösen ez utóbbi kármentesítési szakaszban kell figyelmet fordítani a szükséglethez

alkalmazkodó oxigén ellátásra annak érdekében, hogy a gázbuborékok keletkezését elkerüljük.

Az oxigén alacsony oldhatósága és ennél gyorsabb felhasználása következtében az oxigénellátás hatótávolsága az elnyeletés helyétől behatárolt. Az elektron akceptor anyaggal való ellátás hatásterülete nitrát bejuttatásakor ennél nagyobb (lásd az alábbiakban).

Az abiotikus mellékreakciók is jelentős oxigén felhasználást okozhatnak. A legfontosabb reakció a vasszulfid, vagy az oldható Fe(II) oxidációja lehet oldhatatlan Fe(III) vegületté, amelynek eredményeképpen az elnyelető eszköz vashidroxiddal eltömődik.

A denitrifikálás környezeti feltételeinek fennállása esetén a szennyezők lebomlásakor elektron akceptorként a nitrát használódik fel és nitrogén keletkezik mint végtermék. A denitrifikáció során is keletkezhetnek gázbuborékok, mivel a nitrogén oldhatósága az oxigénéhez hasonlóan alacsony. A nitráthoz hasonlóan túl magas koncentrációban a nitrit is toxikus a mikroorganizmusok számára és felhalmozódhat a denitrifikáció folyamán, ezért ajánlatos a nitrát koncentrációt nem túlságosan magas értéken tartani.

A nitrát és oxigén együttesen is bejuttatható. Ezt követően a bejuttatás helyének környezetében az aerob lebomlási reakciók mennek végbe (a nitrifikáció kizárásával) egészen addig, míg az oxigén teljesen felhasználódik és a távolabbi területeken folyik a lebomlás a denitrifikáció feltételei mellett.

Elektron donorként (elektronleadóként) számos tápanyagot alkalmaznak, ezek alapján véve oldhatóságukban különböznek egymástól. A teljesen oldható tápanyagokon (például melasz, laktát) kívül kismértékben oldódó tápanyagokat (étolajok), vagy oldhatatlan tápanyagokat (például HRC, tejsavó) is alkalmaznak. Elektron donorok bejuttatása főképpen a halogénezett vegyületek lebomlásának elősegítése céljából szükséges.

### 3.4. Szennyezőkipárolgás a gázfázisba és a visszamaradó koncentráció

Illékonyáguk miatt egyes szennyezők koncentrációja csökkenhet a gázfázisba való távozással is (kipárolgás/outgassing). Ez vonatkozik többek között a monoaromás vegyületekre, és az alacsony molekulatömegű alifás szénhidrogénekre. Különösen az alifás vegyületek kipárolgása eredményeképpen csökken az inhibitor hatású és toxikus ásványolaj termék alkotók részaránya. A kipárolgás sebessége növekszik a hőmérséklet növelésével. Azoknak a kármentesítési eljárásoknak az esetében, amelyeknél mindenképpen végbemegy szennyező csökkenés a kipárolgás révén is – mint például a bioágyas eljárások, talajműveléses kezelési eljárások és a talaj/talajvíz levegőztetést alkalmazó eljárások – a szennyezők a fő mentesítési folyamat szempontjából a következőképpen csoportosíthatók:

- Nagy illékonyág és viszonylag lassú lebomlás: ezek a szennyezők főképpen levegőztetéssel/kipárolgással távoznak akkor is, ha elvileg biológiai úton lebonthatók.
- Az illékonyág és a biológiai lebontás versenyeznek egymással: a szennyező kisebb illékonyága miatt a baktériumoknak lehetősége van a szennyező lebontására.
- Kis illékonyág és ezzel összehasonlítva gyors lebomlás: a szennyező koncentráció csökkenésének sebességét a lebomlás sebessége határozza meg.

Az, hogy melyik folyamat fogja kifejteni nagyobb mértékben a hatását, a talajba jutott anyag kémiai összetétele határozza meg.

A kármentesítés során általában a szennyezők koncentrációjának csökkenése lassul egészen addig, amíg elér egy aszimptotikus szakaszt, melyben az időegységre jutó koncentrációcsökkenés már elhanyagolható. Ebben a szakaszban a visszamaradó szennyező koncentráció már nemigen csökkenthető tovább drasztikus intézkedések nélkül. A visszamaradó koncentráció szintje a szennyezett talaj sajátosságaitól, valamint a szennyezés típusától és mennyiségétől függ. A visszamaradó szennyező koncentrációt befolyásoló főbb okok a következők:

- A biológiai elérhetőséget a pórustérfogat és a diffúziós gátak korlátozzák, amennyiben a szennyező a talajmátrixban bezárva található. A visszamaradó szennyező-fázisok többnyire kevesebb, mint 20 %-át töltik ki a pórustérfogatnak és nemigen érhetők el a biológiai lebontás számára.
- A biológiai elérhetőséget korlátozhatja egyebek mellett a szennyező kapcsolódása a talajban megtalálható, vagy a kármentesítés során képződött humusz anyagokhoz.
- A szennyezők (például az ásványolaj eredetű szénhidrogének) biológiai elérhetőségét befolyásolhatja az olaj-víz határfelületen lejátszódó megkötődési folyamat. A dízelolaj, bár folyékony halmazállapotú, de tartalmaz szilárd alkánokat ( $C_{>17}$ ). A rövidebb szénláncú alkánok a hosszú szénláncúak oldószereként szolgálnak. Az olaj-víz határfelületen lejátszódó kipárolgás és biológiai lebomlás miatt a kis molekulásúlyú alkotók részaránya lecsökken, a visszamaradó olaj viszkozitása nagyobb lesz. Általában ez a hatás az olajcsepp, vagy olajfilm külső felületén a legerőteljesebb, és ezért egy megkötött határréteg képződését okozza, amely akadályozza a fennmaradó rész biológiai lebontását. Ugyanez érvényes a kátrányolajokra és a PAH vegyületekre is. Ezt a hatást tükrözi az a gyakorlati tény, hogy a szennyezők gyorsabban lebonthatók viszonylag „friss” szennyeződés esetén.
- A szennyezőanyag-keverékekkel (például ásványolaj eredetű szénhidrogének) történt szennyezések esetében a lebomlás után egy kevéssé mineralizálható, vegyileg nehezen „megtámadható” anyagból álló rész mennyiség marad vissza. Ezekben gázkromatográfiával az „olaj-platónak” (oil-mountain) nevezett vegyületsoport alkotóit mutatták ki, melyek között megtalálhatók a rövidebb és hosszabb, nagymértékben elágazó szénláncú, izeoalkánok ( $>C_{20}$ ), a magasabban kondenzált cikloalkánok, hosszú szénláncú n-alkánok, aszfaltének, és erősen alkilezett, kismértékben kondenzált aromás vegyületek (apoláros maradványok).

### 3.5. Talajmechanikai és hidrogeológiai paraméterek

A talaj és a felszín alatti víz kármentesítéskor a fizikai-kémiai és biológiai tényezőkön kívül a talajmechanikai paraméterek és a helyszín hidrogeológiája is fontos szerepet játszik. Minthogy az anyagtranszport (tápanyag bejuttatás, az anyagcsere végtermékek eltávolítása) a kármentesítés egyik domináns folyamatát jelenti, lehetőleg nagy pneumatikus és hidraulikus permeabilitás kívánatos. Ennek fontos indikátora a szemcseméret-eloszlás. Ez elsősorban az *in situ* kármentesítésre vonatkozik. Több eljárás is rendelkezésre áll a permeabilitás meghatározásához:

- pneumatikus permeabilitás: radon eljárás,
- hidraulikus permeabilitás: próbaszivattyúzás,
- hidraulikus permeabilitás vertikális változásai: áramlásmérési vizsgálatok.

In situ kármentesítéshez alkalmasak a feltételek hidraulikai szempontból azoknál a laza üledékeknél, melyek hidraulikus permeabilitása  $>10^{-4}$  m/s. Ez az érték biztosítja, hogy a kármentesítés nagy intenzitású talajvíz szivattyúzáson alapulhasson. Az úgynevezett passzív eljárásokat jóval az említett érték alatti hidraulikus vezetőképesség esetén is lehet még alkalmazni.

A talajvíz természetes áramlásának természetes irányát és sebességét és a kármentesítési beavatkozások hatására kialakuló talajvízáramlást is ismernünk kell az intézkedések célszerű megvalósítása érdekében. Ezek azonban csak a helyszín hidrogeológiájára vonatkozó részletes adatokból határozhatók meg.

### 3.6. A szennyezők lebontásának optimalizálása

Az *in situ* kármentesítések tervezésekor figyelembe kell venni, hogy a folyamatok különböző léptékben mennek végbe (a nanométertől a km-ig). Tekintettel arra, hogy a szennyező anyagok ki- és beszállítása a sejtekbe, illetve a sejtekből, és a lebontó enzimek indukciója nm léptékű folyamatokban megy végbe, a felületi folyamatok inkább  $\mu\text{m}$  léptékűként jelölhetők meg. A talaj mikropórusaiban lejátszódó diffúziós folyamatok és a mikro inhomogenitások (mikrotartományok) kiterjedésének méretintervalluma  $\mu\text{m}$ -tól mm-ig terjed. A méter mérettartomány a kisméretű talaj inhomogenitásokat foglalja magába, mint például az iszaplepcsék a homok víztartó rétegekben. Végül a km nagyságrend a terület víztartó rendszereit foglalja magába.

A folyamatokat minden egyes méretléptékben más és más tényezők korlátozzák. Rendszerint a legnagyobb méretléptékben érvényesülő tényezők (például a terület hidraulikus vezetőképessége) korlátozzák a további folyamatok legtöbbszörét. Ezenkívül egymással kölcsönhatásban lejátszódó fizikai, kémiai és biológiai reakciók sokasága megy végbe a talajban. Minthogy a talajban bekövetkező ilyen változásokat közvetlenül gyakran nem lehet mérni, a felhasznált anyagmennyiségeket indirekt módon mérik és a talajban végbemenő átalakulási folyamatok modelljét alapul véve a mérések segítségével lehet jellemezni kármentesítési folyamat lefolyását. Az *in situ* folyamatok esetében csak korlátozott számú speciális, a kármentesítéshez tartozó beavatkozás végrehajtására nyílik mód:

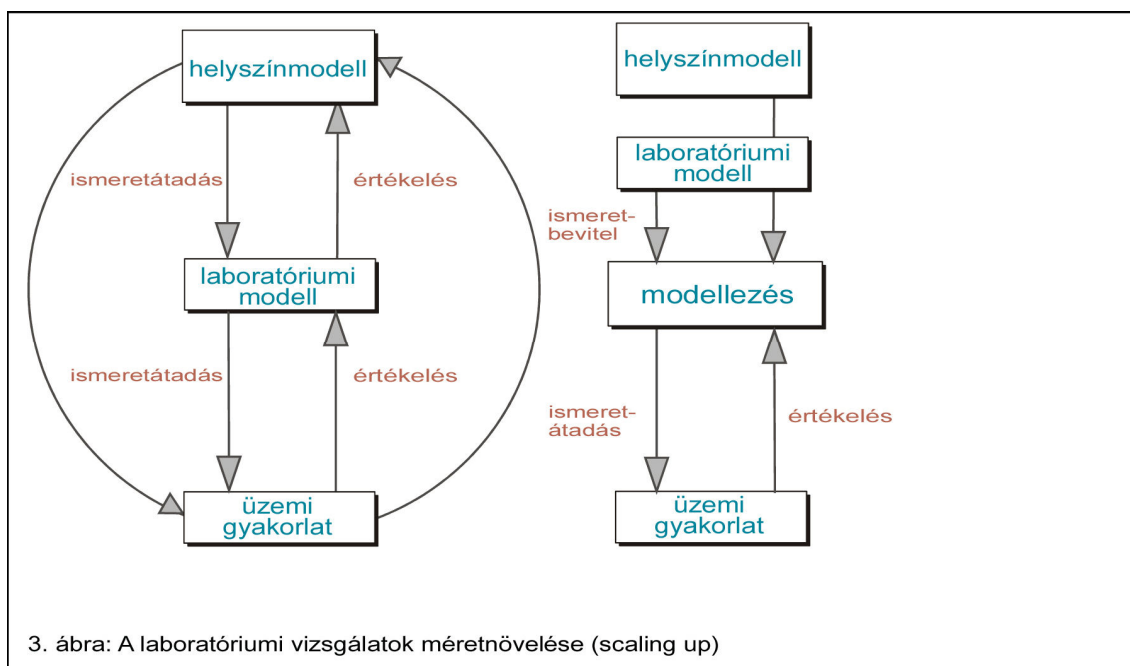
- elektron akceptor, vagy donor anyag bejuttatása,
- a hőmérséklet és a víztartalom változtatása,
- az anyagtranszport befolyásolása.

Célunk az, hogy a talajban végbemenő speciális folyamatokat oly módon befolyásoljuk (a környezeti tényezőkön keresztül), hogy a szennyezők mikrobiológiai lebomlása (célparaméter) optimális sebességgel menjen végbe. Az egyedi folyamatok közötti kölcsönhatások annyira nagyszámúak, hogy egyetlen paraméter befolyásolása különböző hatású lehet. A talajvíz hőmérsékletének növelése eredményezheti a gyorsabb lebomlást. Másrészt viszont a gyors lebomlás olyan erőteljes biomassza képződést eredményezhet, ami végül blokkolja a víztartó réteget és ezáltal drasztikusan lecsökken a tápanyag hidraulikus úton történő bevihetősége.

Annak érdekében, hogy a lebontás teljesítőképességének, és kinetikájának változását a jellemző paraméterekkel meghatározzuk, rendszerint laboratóriumi kísérleteket kell el-

végezni (3. ábra és 4. fejezet). A vizsgálatok kiértékeléséhez a kármentesítési helyszín mélyebb ismerete szükséges (konceptciós helyszínmodell).

Annak érdekében, hogy a laboratóriumi vizsgálatok eredményeit az üzemi méretre alkalmazzuk (méretnövelés, scaling up) ismernünk kell a méretnövelést befolyásoló tényezőket. Ezen kívül a helyszínhez adaptált kármentesítési beavatkozás optimalizálása céljából a saját gyakorlati tapasztalatok felhasználásával kell fejleszteni az ismereteket (kiértékelés). Néha a matematikai modellezés is segítséget nyújthat a méretnöveléshez. A kármentesítési műszaki beavatkozás tervezéséhez szükséges megbízható adatbázis csak a leírt megközelítés szerint hozható létre.



3. ábra: A laboratóriumi vizsgálatok méretnövelése (scaling up)

#### 4. Előkészítő vizsgálatok és félüzemi kísérletek

A kármentesítés helyszínének általános jellemzése – különösen a hidraulikus vezetőképesség ismerete – már segítséget nyújt az *ex situ* és *in situ* eljárások alkalmazására vonatkozó előzetes döntésben. Azonban a geológiai és hidrogeológiai feltételeken és a szennyezőanyag eloszláson kívül minden egyes helyszín esetében helyszíni talajmintákon is meg kell vizsgálni a szennyező anyag lebonthatóságát. Néhány, ehhez alkalmazható eljárást az alábbiakban mutatunk be.

Az első, nagyon fontos előjele annak, hogy mikrobiológiai kármentesítési eljárást lehet alkalmazni egy adott helyszínen az, hogy kimutatható az elektron akceptor anyagok fogyasztása a szennyező migrációjának iránya mentén. Egyszerű esetekben ez már elegendő is lehet a kármentesítés további tervezéséhez. Összetettebb környezeti kár esetén azonban szükséges a lebomlás laboratóriumi vizsgálata. Ezeknek a vizsgálatoknak a folyamatát mutatja be a 4. ábra. A laboratóriumi vizsgálatokat két szakaszban folytatják le. Az első szakaszban (az első vizsgálati szinten) megvizsgálják, hogy a talajmintákban található szennyezők eléggé lebonthatók-e (általános lebonthatóság). Számos helyszín vizsgálata azt mutatja, hogy az őshonos mikroflóra többnyire tartalmaz szennyezőket lebontó speciális aktív törzseket. Ezért alapfeltételként általában elfogadjuk, hogy a lebontási potenciál rendelkezésre áll. Kivételt képeznek azok a talajok és felszín alatti vizek, melyek olyan nagy mértékben szennyezettek bakteriotoxikus anyagokkal, hogy a mikroflóra jelentős károsodása következett be emiatt.

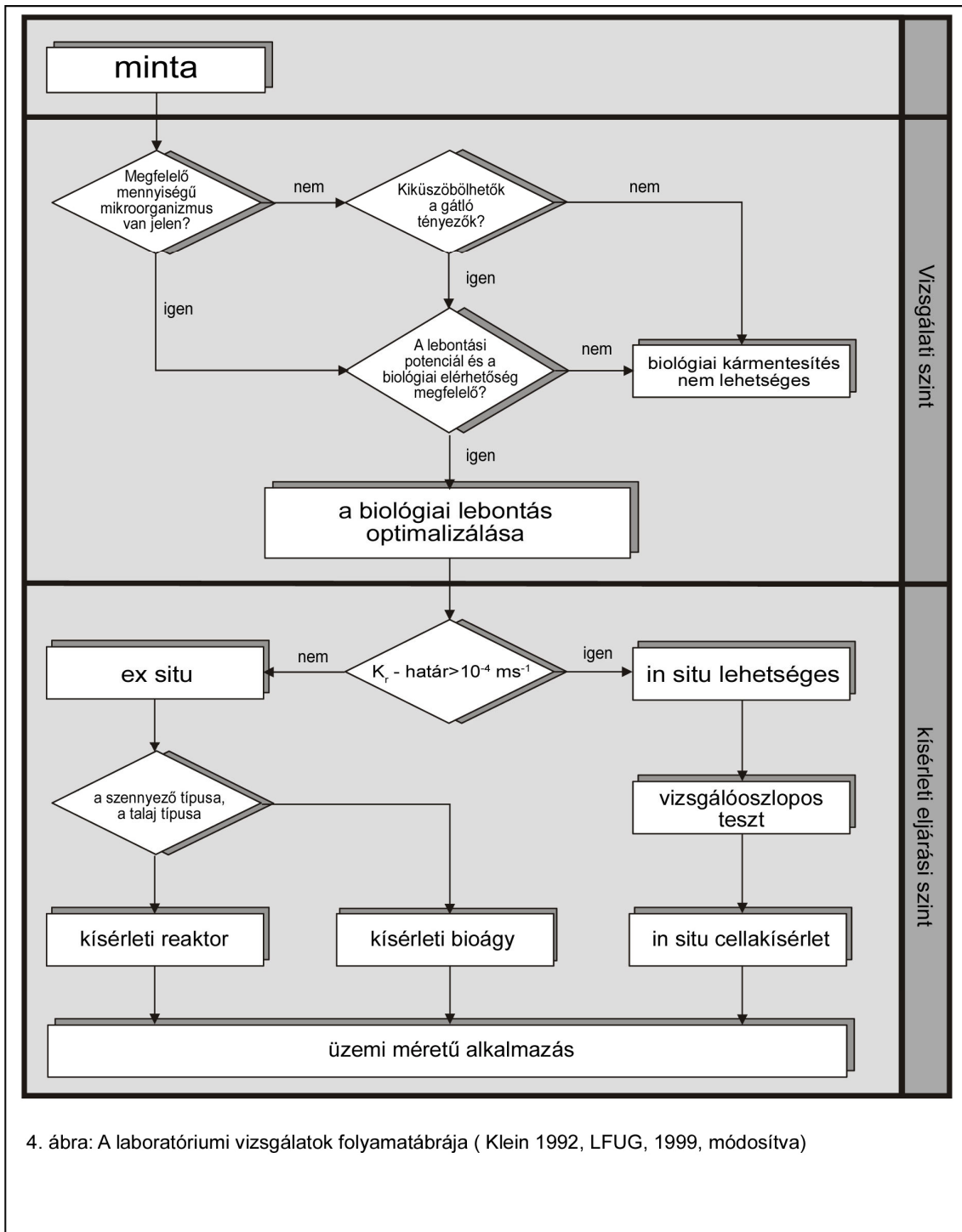
A fennálló környezeti feltételek legtöbbször nem megfelelőek a szennyezők lebontásának gyors megvalósításához. Emiatt a vizsgálat első szakaszában beállított optimális feltételek mellett inkább a maximális, mintsem a valószerű lebomlási sebességet határozzák meg. A második vizsgálati szakaszban (eljárás vizsgálati szint) a tervezési alapadatokat határozzák meg a már kiválasztott kármentesítési technológia szimulálásán alapuló vizsgálati eljárásokkal (bench top scale, nagymodell méret). A tervezési alapadatok például a következőket foglalják magukba:

- tápanyagszükséglet,
- az optimalizálás lehetőségei az elektron akceptor és a tápanyag feltételek (beleértve koszubsztrátok) változtatásával,
- a kármentesítés időtartama,
- az elérendő végső koncentrációértékek.

A vízzel telített talajzóna kezelésére szolgáló *in situ* eljárások szimulálásakor (liziméteres vizsgálat, oszlopvizsgálat) szennyezett talajvízzel célszerű elvégezni a vizsgálatot. Erre a célra mobil vizsgáló berendezések is rendelkezésre állnak.

Valamennyi vizsgálat eredményét, beleértve a kockázatelemzést is, felhasználják a kármentesítés tervezéséhez. A lebomlási vizsgálatok eredményei alapján az alábbi kérdéskörökre lehet választ adni:

- az előzetesen kiválasztott eljárások helyszínspecifikus alkalmassága,
- az eljárások optimalizálása,
- az időszükséglet becslése,
- az üzemi méretű beavatkozások értelmezésére szolgáló eljárás technológiai alapok,
- a költségbecslések alapjai.



4. ábra: A laboratóriumi vizsgálatok folyamatábrája ( Klein 1992, LFUG, 1999, módosítva)

Jelenleg már elegendő tapasztalat áll rendelkezésre, hogy az esetek többségében a vizsgálatok eredményeit az üzemi méretbe átvigyük. Félüzemi méretű pilot teszteket csak akkor végeznek, amennyiben olyan új technológiákat alkalmaznak, amelyeknél nem áll rendelkezésre elegendő gyakorlati tapasztalat, vagy a kármentesítési helyszín szokatlanul összetett jellemzőkkel rendelkezik, vagy pedig nagymértékben perzisztens szennyezőket kell kezelni. Ebben az esetben a félüzemi kísérleteket olyan módon kell kivitelezni, hogy tükrözze az üzemi kármentesítés viszonyait. Például amikor hidraulai-

kus *in situ* eljárást alkalmazunk, a bejuttatás helye és a bejuttatás nyomása hasonló kell legyen, mint az üzemi méret esetén, különben nehezen lehet majd adaptálni az eredményeket. A félüzemi kísérlethez kapcsolódó tervezés, berendezések és a monitoring is hasonló kell legyen, mint az üzemi méretű kármentesítéskor.

Kivételt képez a hosszú szénláncú szénhidrogének *in situ* passzív mikrobiológiai kármentesítése. Ebben az esetben az üzemi méretű kármentesítés tervezési paramétereinek meghatározása céljából mindig szükséges a félüzemi kísérlet. A laboratóriumi kísérletekről azonban le lehet mondani, amennyiben a kármentesítési helyszín vizsgálata a szennyezők természetes lebomlására mutató eredményeket adott.

## 5. A koncepció helyszínmodell

Egy meghatározott kármentesítési helyszín összegyűjtött adatait az úgynevezett koncepció helyszínmodell felállítására használják. A koncepció helyszínmodell a kármentesítési helyszín leíró jellemzése. Ebben a terület hidrológiai viszonyait, a szennyezőeloszlást, és a talajban végbemenő folyamatokat (szennyezőtranszport, a veszélyes szennyezők természetes lebomlása) tekintik át. A vizsgálati hely folyamatait nem szükséges teljes körűen felderíteni, hanem a szakértői ismereteket felhasználva le is lehet vezetni az anyageloszlások vizsgálatából.

A helyszínmodell alapján további vizsgálatok következnek, majd végül az üzemi méretű kármentesítés tervezése történik meg. *In situ* kármentesítés estében a koncepció helyszínmodell mellett helyes, ha a talajvízáramlás és a szennyezőterjedés és -lebomlás folyamatait matematikai modell segítségével is leírjuk, és a modellezés eredményeit kiegészítő elemként felhasználjuk a tervezés kiinduló elemei között. Az alkalmazott modellek figyelembe veszik a laboratóriumi és terepi vizsgálatok eredményeit is.

## 6. Egyes szennyezők mikrobiológiai lebomlása a talajban és a felszín alatti vízben

### 6.1. Áttekintés

A földtani közegben található nagyszámú szennyező anyag lebomlásához többnyire vagy aerob, vagy anaerob feltételek szükségesek. Korábban a vizsgálatok elsősorban az aerob folyamatokra összpontosultak. Nem szabad azonban lebecsülnünk az anaerob folyamatok fontosságát sem. Különösen oxigén jelenlétében viszonylag nagy lebontási sebességgel roncsolhatók az anyagban jellemzően megtalálható hidroxil csoportok révén az olyan vegyületek, mint a szénhidrogének, az aromás szénhidrogének, éterek, és más vegyületek. Ebben az esetben az oxigént használjuk elektron akceptorként (légzés). A szennyező oxidatív lebomlása során felszabaduló elektron az oxigénre adódik át. Ezen kívül a lebontandó vegyületek „aktiválására” is szolgál.

A legtöbb szennyezőcsoport lebontásának anaerob lehetőségeit már korábban felderítették. Az oxigén távollétében más oxidált vegyületek, többek között a nitrátok, szulfátok, veszik át a végső elektron akceptor szerepét. Ezek az anaerob lebomlási folyamatok gyakran lassabban mennek végbe, mint az aerob folyamatok, de hatékonyságuk nem feltétlenül kisebb. Ezen felül, egyes szennyezőanyag-csoportok, mint például a nitroaromások és a diazo vegyületek, bár aerob módon is roncsolhatók, de lebomlási folyamataik redukzív feltételek mellett gyorsabban mennek végbe. Egyes szennyezők, például a tetraklór-etilén, egyes biogeokémiai környezeti viszonyok mellett elfogadható időtartam alatt lebonthatók, amennyiben biztosítva van egymást követően először az aerob, azután pedig az anaerob feltétel. A 2. táblázat a leggyakrabban előforduló szennyezőanyag-csoportok és a hozzájuk rendelt preferált lebontási feltételek listáját mutatja be.

A „jó”, vagy „rossz” lebonthatóság kifejezés számos egyedi folyamatot összegez, például a lebomlási sebesség a kinetikai tényezők mellett függ a biológiai hozzáférhetőségtől is. Ezen kívül a „mikrobák szükséges mennyisége” is szerepet játszik: azok a vegyületek, amelyek esetében biotenzidek képződése szükséges annak érdekében, hogy elérhetőek legyenek a biológiai folyamatok számára, vagy amelyek lebontásához kometabolikus feltételek, vagy mikroorganizmus csoportok jelenléte szükséges, nagyobb mikroba mennyiséget igényelnek, mint azok a vegyületek, melyek könnyen oldhatóak, és egyféle mikroorganizmussal hatékonyan lebonthatók.

Azon kívül, hogy a lebonthatóságot a mikroflóra szempontjából gondoljuk át, vizsgálhatjuk a kármentesítési technológia szempontjából is. Ekkor a lebonthatóság (ásványosítás, irreverzibilis humifikáció) teljeskörűsége játszik szerepet.

A 2. táblázatban bemutatott osztályba sorolás nem számszerűsíthető, de közelítő általános becslést jelent és a fennálló feltételeknek megfelelően mindenben módosítható. Az alkalmazható kármentesítési eljárás kiválasztásához a lebomlási reakciókra, a valószínűleg keletkező anyagcsere-termékekre, és a lebomlást befolyásoló tényezőkre vonatkozó részletes ismeretekre van szükség.

2. táblázat: Egyes szennyezők lebonthatóságának (ásványosításának, humifikációjának és átalakíthatóságának) összefoglaló áttekintése

Szennyező	mikrobiológiai lebonthatóság			kedvező feltétel
	jó	gyenge	nincs	
<b>Ásványolaj eredetű szénhidrogének</b> rövid szénláncú ásványolaj eredetű szénhidrogének hosszú, elágazó szénláncú ásványolaj szénhidrogének cikloalkánok	+	+		aerob aerob aerob
<b>Monoaromás szénhidrogének</b> AH vegyületek fenolok krezolok katekolok	+	+		aerob aerob aerob aerob
<b>Policiklusos aromás szénhidrogének</b> 2 - 3 gyűrűs PAH vegyületek például naftalin 4 – 6 gyűrűs PAH vegyületek (benzo(a)pirén)	+	+		aerob aerob
<b>Klórozott alifás szénhidrogének</b> tetraklór-etilén, triklór-etán triklór-etilén, diklór-etán diklór-etilén, vinil-klorid	+			anareob anaerob/aerob anareob
<b>Klórozott aromás szénhidrogének</b> klór-fenolok (nagy mértékben klórozott) klór-fenolok (kismértékben klórozott) klórbenzolok (nagy mértékben klórozott) klórbenzolok (kismértékben klórozott) klór-naftalinok poliklórozott bifenilek (nagy mértékben klórozott) poliklórozott bifenilek (kismértékben klórozott)	+	+		anareob anareob/aerob anareob anareob/aerob anareob/aerob aerob anareob/aerob
<b>Nitroaromás vegyületek</b> mono- és dinitroaromások trinitrotoluol (TNT) trinitrofenol (pikrinsav)	+	+		anareob/aerob anareob/aerob anareob/aerob
<b>Nitroalifás vegyületek</b> trinitroglicerín	+			Aerob
<b>Peszticidek</b> g-hexaklorociklohexán (lindán) b-hexaklorociklohexán (lindán) atracén	+	(+)	+	anareob/aerob anareob/aerob aerob
<b>„Dioxinok”</b> PCDD/F (több vegyület) 2,3,7,8-PCDD/PCDF		+	+	Anaerob
<b>Xenol biotikus polimerek</b>	+	+		
<b>Szervetlen vegyületek</b> szabad cianidok komplex cianidok ammónia nitrát szulfát		+		aerob  aerob/anaerob anaerob anaerob
<b>Nehézfémetek *</b>		+		
<b>Radioaktív izotópok *</b>		+		

\* mikrobiológiailag átalakítható, de nem „lebontható”

Egyes szennyezők, mint például az ásványolaj eredetű szénhidrogének esetében az anyagcsere-termékek képződésének nem kell különös fontosságot tulajdonítani, amennyiben lebontásukat elegendő mennyiségű elektron akceptor bejuttatásával indítottuk meg. A közbelső vegyületeként képződő alkoholok, aldehidek, ketonok és savak a gyakorlatban sokkal gyorsabban bomlanak le, mint a kiinduló szennyező anyag. Azon kívül a toxicitásuk is sokkal kisebb.

Például a TNT, vagy a klórozott vegyületek lebontásakor azonban tekintettel kell lennünk valamennyi, a kiinduló szennyező anyagnál nagyobb toxicitású átmenetileg képződő anyagcsere-termékre. A környezeti feltételeket oly módon kell alakítani, hogy az ilyen anyagcsere-termékek ne halmozódjanak fel, vagy elfogadható időtartam alatt átalakuljanak más vegyületté. Valamennyi olyan lebomlási folyamatsor estében, amelynél jelentős a köztes anyagcsere-termékek keletkezése, annak megfelelő, alkalmas elemzési eljárást kell alkalmazni. Különböző biotesztek segítségével (úgynevezett ökotoxikológiai teszt-sorozatok) információ szerezhető arra vonatkozóan, hogy a kármentesített talaj nem toxikus (9.4 fejezet).

## 6.2. Ásványolaj eredetű szénhidrogének

Az ásványolaj eredetű szénhidrogének a kőolaj feldolgozás termékei, ezek közé tartozik például a petróleum, tüzelőolaj, motorhajtó üzemanyagok, gépolajok, vagy a nehézőlajok. Emiatt az ásványolaj eredetű szénhidrogének nagyszámú vegyületszort foglalnak magukba, melyek pedig maguk is számos egyedi vegyületből állnak. Alifás és aromás szénhidrogéneket különböztetünk meg.

### 6.2.1. Alifás szénhidrogének

Az alifás szénhidrogéneket szerkezetük szerint (lineáris, elágazó szénláncú, ciklikus) és telítettségük szerint, vagyis a szénatomok közötti egyszeres, kettős, vagy pedig hármas kötés előfordulása szerint (alkánok, alkének, alkinok) kell megkülönböztetnünk. A lineáris szénláncú telített szénhidrogéneket n-alkánoknak nevezzük, az elágazó szénláncúkat pedig izo-alkánoknak.

Az alifás szénhidrogének elsősorban aerob feltételek mellett bomlanak le. A lebomlás alapelve valamennyi vegyületszort esetében megegyező, ezért az n-alkán példáján keresztül írjuk le. Legelőször a vegyület aktiválódik az utolsó szénatom lépcsőzetes oxidációjával: alkán  $\Rightarrow$  alkohol  $\Rightarrow$  aldehid  $\Rightarrow$  sav. A keletkezett zsírsav kapcsolódik egy vivő molekulához. A második és harmadik szénatomnál végbemenő további oxidációs reakció és a bekövetkező bomlás révén a vivő molekulán egy visszamaradó acetát képződik (amely a mikroorganizmus légzési folyamatláncában vagy CO<sub>2</sub>-dá, vagy sejtanyagká alakul) és egy C<sub>2</sub> egység által redukált zsírsav molekula szintén kapcsolódik egy vivő molekulához, amely a bomlás során épül be. A további bomlás mindig ugyanilyen ciklusokban folytatódik („ $\beta$ -oxidáció”). Az aktiválás révén legelőször olyan molekulák képződnek, melyek polárosabbak, és jobban oldhatóak és ennek következtében lebonthatók. Mivel csupán az első oxidációs lépcsőkben jelennek meg „szabad”, azaz a hordozó molekulához nem kötött vegyületek, a szabad anyagcsere-termékek felhalmozódása nem várható. Mégis felléphet ez, amennyiben az oxigén koncentráció túl alacsony. Az oxigén az ásványolaj eredetű szénhidrogének lebontásakor a molekula

aktiválása érdekében, és végső elektron akzeptorként is szükséges. Emiatt, oxigénhiányos feltételek esetén részleges oxidáció következhet be. Amennyiben azonban megfelelő mennyiségű oxigént juttatunk be, az időközben felhalmozódott anyagcsere-termékek gyorsan ásványosodnak, mivel a kiinduló vegyületekénél nagyobb a lebontásuk.

Más alifás szénhidrogének különbözőképpen készülnek elő a  $\beta$ -oxidációra. Az elágazó szénláncú alkánok esetében először az elágazások hasadnak le, a cikloalkánoknál a gyűrűt kell felnyitni. A különböző reakciók eltérő nehézséget jelentenek a mikroorganizmusok számára. Emiatt a lebomlási folyamatok sebessége különböző. Ezenkívül az egy vegyület csoporton belüli vegyületek, például az n-alkánok is különböző sebességgel bomlanak le. A rövid szénláncú alkánok (körülbelül  $<C_8$ ) könnyen áthaladnak a sejthártyán, ennél fogva mérgezők lehetnek a mikroorganizmusok számára. Ez késleltetést jelenthet a mikroorganizmus számára, és hátráltathatja a rövid szénláncú alkánok lebomlását. A szénlánc hosszúságának növekedésével az n-alkánok vízoldhatósága csökken és ezért szintén kisebb a biológiai hozzáférhetőségük. Emiatt ezeknek a vegyületeknek a lebontásához a mikroorganizmusoknak fokozott erőfeszítéseket kell tenniük, egyebek mellett biotenzideket kell képezniük. Ezért a hosszú szénláncú n-alkánok lebontásához több idő szükséges. Összességében az eltérő lebomlási sebességek a visszamaradó szénhidrogének frakcionálódását okozzák. A lebomlási sebesség megközelítőleg az n-alkánok – izo-alkánok – alkének – cikloalkének sorrendben csökken.

Az ásványolaj eredetű szénhidrogének anaerob lebomlását eddig viszonylag kevésbé vizsgálták. Ez egy nagyon lassú folyamat. A denitrifikálási feltételek mellett végbemennő lebontási eljárást még alkalmazzák gyakorlati technológiaként, de alacsonyabb energia szintű redox feltételek, például a szulfát redukálás feltételei mellett csak akkor van szerepe, ha olyan kármentesítési műszaki beavatkozási eljárást alkalmaznak, melynek folyamatai viszonylag lassan mennek végbe (például természetes lebomlás). Mégis szükség van erre vonatkozó kármentesítési kísérletekre, mert az ásványolaj eredetű szénhidrogén kifejezéssel összefoglalt különböző vegyületsorozat sokaságában egyes vegyületek a denitrifikálás feltételei mellett kémiailag annyira inerteek, hogy az aktív kármentesítési eljárások alkalmazásával nem lebontathatóknak kell tekintenünk ezeket. A szulfát redukción kívül más környezeti feltételek (vasredukció, metanogenezis) is lehetővé teszik az ásványolaj eredetű szénhidrogének lebontását.

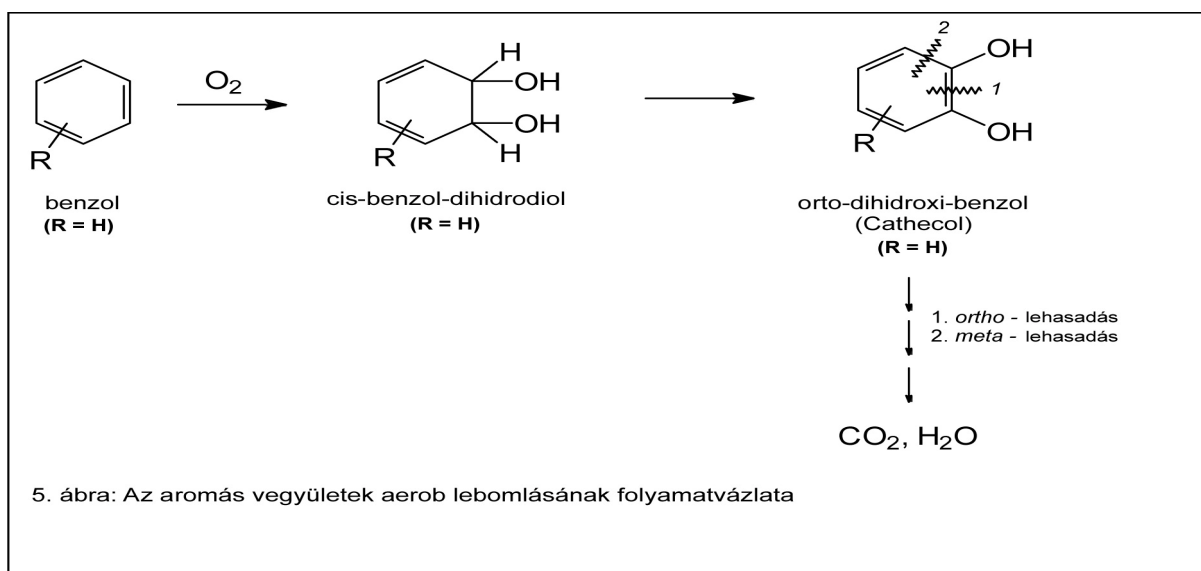
Az ásványolaj eredetű szénhidrogének gyakori kísérő szennyező anyaga a metil-tercier-butiléter (MTBE), amelyet oktánszámnövelés céljából adnak az üzemanyaghoz. Az MTBE jól oldható, gyenge szorpciós képességű, a kipárolgásra csak jelentéktelen mértékben hajlamos és rosszul lebontható anyag, amely ennek következtében a felszín alatti vízben kiterjedt szennyező csóvákat hoz létre. Az MTBE-t nyilvánvalóan aerob viszonyok között lehet ásványosítani, vagy kometabolikusan lehet lebontani. A lebontáshoz megfelelő környezeti feltételek még nem ismeretesek eléggé. Későbbi vizsgálatok azt mutatták, hogy az MTBE lebontható a legtöbb anaerob feltétel mellett is.

### 6.2.2. Monoaromás szénhidrogének (AH)

A benzol ( $C_6H_6$ ) és alkilezett származékai, a toluol, az etil-benzol és az orto-, meta- és para-xilén tartoznak a klasszikus monoaromás szénhidrogének közé (BTEX). Az AH

vegyületek csoportját kibővítették az úgynevezett teszt üzemanyagokkal (test petrol): trimetil-benzol, etil-metil-benzol, izopropil-benzol, és cumol (C<sub>3</sub>-benzol), tetrametil-benzol, dietil-benzol (C<sub>4</sub>-benzol), stb. Az ásványolaj termékekben, különösen az üzemanyagokban számos további különbözőképpen szubsztituált benzolvegyület is megtalálható lehet, mint például a sztírol (CH<sub>2</sub>=CH-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), vagy lineáris alkilbenzolok (LAB), melyek egy része nagyon hosszú oldalsó szénlánccal rendelkeznek. Ezenkívül elágazó oldalsó szénlánccal rendelkező alkilbenzolok is megtalálhatók ezekben az anyagokban.

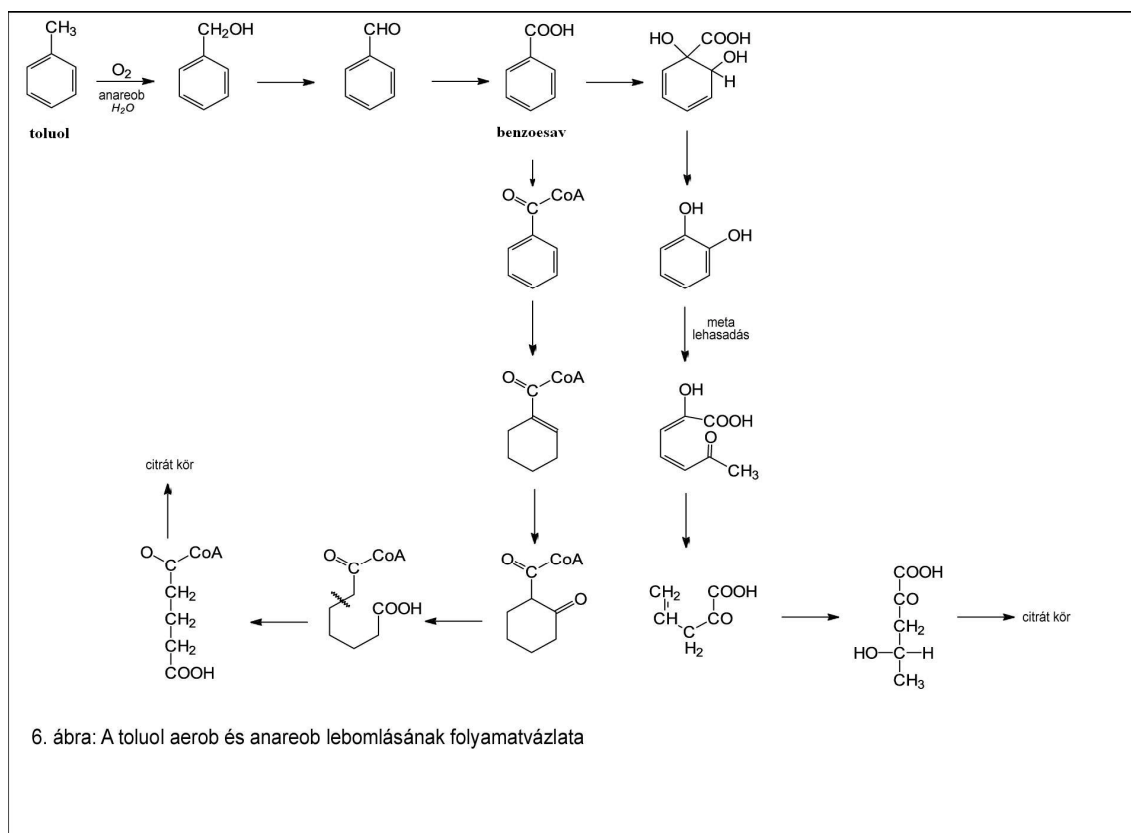
Az aromás szénhidrogének határozottan jobban oldhatóak vízben, mint az alifás szénhidrogének. A benzol 1,76 g/dm<sup>3</sup> értékkel a legjobban oldható, a trimetil-benzol 20 mg/dm<sup>3</sup> értékkel pedig a legrosszabbul. Az AH vegyületek a jól lebontható szennyezők közé tartoznak, a lebonthatóságuk első közelítésben a szubsztitúció mértékével növekszik. Az aromás vegyületek lebomlása egyetlen alapsémát követ: aerob feltételek mellett az aromás gyűrű egy oxigén molekula beépülésével aktiválódik. Egy következő lépésben az orto helyzetben lévő OH-csoportokkal rendelkező katekol képződik fő anyagcsere-termékként (5. ábra).



A lebomlási folyamatban az aromás gyűrű szubsztituensei vagy a gyűrűn maradnak – ebben az esetben alkil-katekol képződik, vagy pedig – ami úgy látszik valószínűbb – a katekolképződés folyamán a szubsztituens lehasad a gyűrűről. Ily módon közben aromás karboxilsavak képződnek. Ezt mutatjuk be a 6. ábrán a toluol lebomlásának példáján. Először a hosszabb oldalsó szénláncok bomlanak le az ásványolaj eredetű szénhidrogének lebontásához hasonló módon. Különösen így van ez amennyiben még elágazásokkal is rendelkeznek az oldalsó szénláncok. A további lebomlást a benzolgyűrű szétesése idézi elő. A szétesés termékei ugyanazon anyagcsere-folyamatban alakulnak át szerves anyagokká (ásványosodnak), mint amelyben az alifás szénhidrogének lebomlása végbemegy.

A monoaromás vegyületek csaknem valamennyi anaerob feltétel mellett lebomlanak. A 6. ábra a toluol példáján mutatja be ezt. Az elérhető lebomlási sebességek azonban határozottan kisebbek az aerob lebomlással összehasonlítva. A benzolgyűrűn elhelyezkedő szubsztituensek lehasadnak. A gyűrű először aktiválódik a koenzim-A vivőmolekulához (CoA) kapcsolódással, majd ezt követően egy köztes anyagcsere-termékké bomlik le

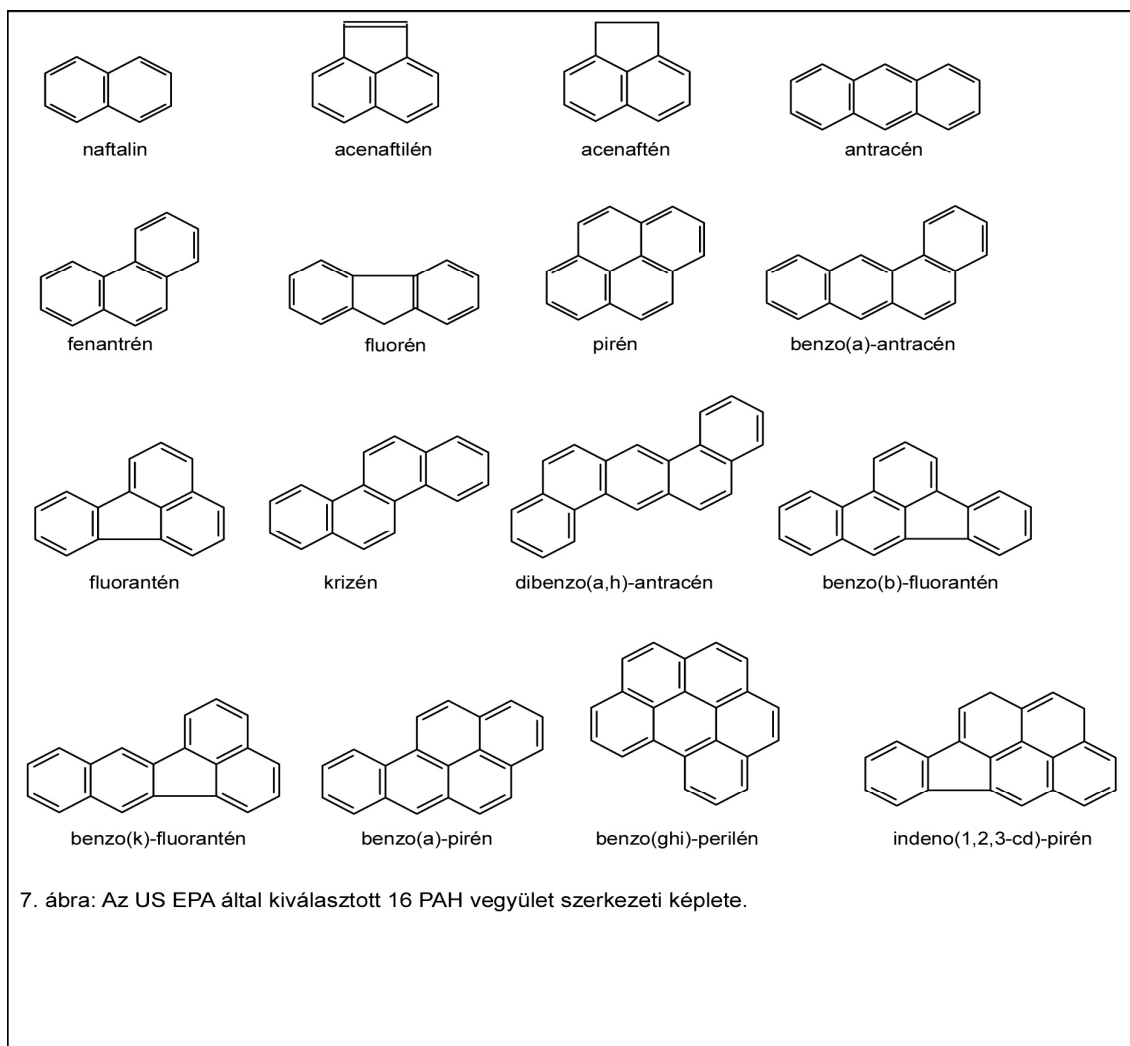
(benzoil-CoA). Az induló lépéshez szükséges oxigén a környezet víztartalmából származik. A benzoil-CoA aromás gyűrűje azután redukálódik és ezt követően hidrolízis folyamatban szétbomlik. A lebomlási termékek a sejt energia anyagcseréjébe kerülnek.



Az aromás vegyületek anareob lebomlásának biokémiai részletei nincsenek még teljesen felderítve. Fontos azonban, hogy tudjuk már például azt, hogy az anareob lebomláshoz megfelelő bioenzim keveréknek kell rendelkezésre állnia például a benzolgyűrű szubsztituenseinek eltávolításához és a benzolgyűrű felhasításához, mivel egyféle baktérium egyedül gyakran nem képes végrehajtani a teljes ásványosítást.

### 6.3. Policiklusos aromás szénhidrogének (PAH-ok)

Policiklusos aromás szénhidrogének találhatók többek között a kátrányokban, a nyersolaj és ásványolaj termékekben. A földtani közeg PAH szennyezése gyakran a kőszénfeldolgozó üzemekből, mint például koksizólóművekből, vagy gázgyárakból származik. Ezek legtöbbször összetett szennyezések, melyek a vizeket nagymértékben veszélyeztethetik. A PAH vegyületcsoport nagyszámú kettő, vagy több kondenzált aromás gyűrűt tartalmazó vegyületet foglal magába. A benzolgyűrűk és a többnyire metil csoport szubsztituensek számából és térbeli elrendeződéséből adódóan a lehetséges vegyületek száma óriási, ezekből néhány száz amely ismeretes. Az Egyesült Államok Környezetvédelmi Hivatala (US EPA) a PAH szennyezések vizsgálatához kulcs vegyületként 16 nem szubsztituált PAH vegyületet választott ki a környezetben való gyakori előfordulásuk, viszonylag egyszerű kimutathatóságuk és veszélyességük alapján. (7. ábra)

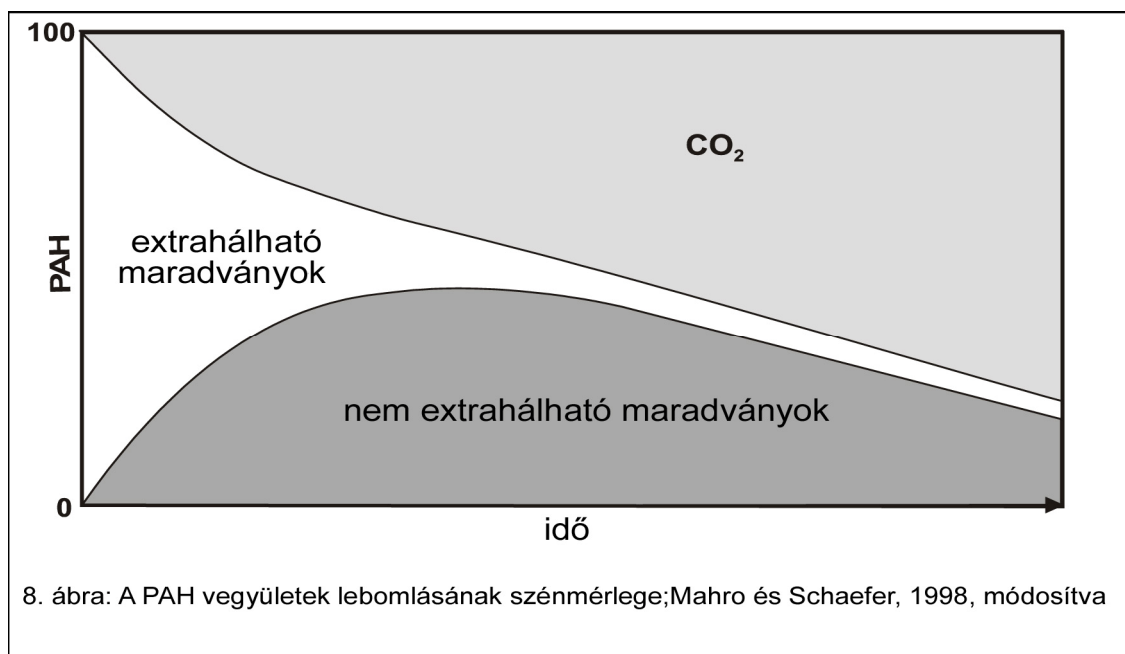


A PAH-ok szobahőmérsékleten szilárd halmazállapotú, kristályos vegyületek. Legtöbbször azonban keverékekben fordulnak elő (tisztá PAH keverék formájában, vagy alifás, aromás szénhidrogénekkal és heterociklusos szénhidrogénekkal együtt), melyek fagyáspontja olyan alacsony, hogy a keverék szobahőmérsékleten folyékony (PAH olajok, kátrányolajok). A hosszabb szénláncú alifás vegyületekhez hasonlóan a PAH vegyületek hidrofóbok, szerves oldószerekben könnyen oldódnak, de kissé vízben is oldhatók. Az alacsony kondenzációjú PAH vegyületek (2-3 kondenzált benzolgyűrű) még hajlamosak a kipárolgásra. A naftalin (két benzolgyűrű) esetében az illékonyság lényeges tényező, a fenantrént (3 benzolgyűrű) már közepesen illékonynak nevezik.

A PAH vegyületek általában vízben csak kismértékben oldhatók. A naftalin mintegy  $30 \text{ mg/dm}^3$  értékkel viszonylag jól oldható, a benzo(a)pirén oldhatósága azonban már csak  $2 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$ , azaz a molekulatömeg növekedésével az oldhatóság nagymértékben csökken. Ugyanakkor a szorpciós hajlam növekszik. Amennyiben a PAH vegyületek más szennyezőkkel együtt jelennek meg, akkor immobilizálódnak a kátrányrészecskében, vagy a kátrányolaj, illetve talajrészecskében, melyeket kátrányolaj, vagy mesterséges aszfalt ragaszt össze. A kármentesítési technológiák gyakorlati alkalmazásakor az ilyen aggregátumokba nehéz bejuttatni anyagokat, például az oxigént. Nagymértékben akadályozva van ezen kívül a szilárd - folyadékfázis (oldat) anyagátmenet.

Általában a PAH vegyületeket 3 benzolgyűrűig tekintjük jól lebonthatónak, ezután a lebonthatóság csökken a biológiai hozzáférhetőség csökkenése következtében. Ennek tulajdonítható, hogy a kármentesítés során a magasabb atomszámú PAH vegyületek viszonylagos feldúsulása következik be. Az alacsony oldhatóság miatt a kármentesítés  $S_{\min}$  határkoncentrációja nem érhető el, és a többszörösen kondenzált PAH vegyületek szénforrásként, vagy energiaforrásként alig működnek. Ebben az esetben a kometabolikus lebomlási reakciók kerülnek túlsúlyba. Ez az, ami miatt például komposzt bevitelét követően gyorsabb lebomlás észlelhető.

A PAH vegyületek lebomlása az egyetlen gyűrűt tartalmazó aromás vegyületek lebomlásával analóg módon megy végbe, az egyes benzolgyűrűk egymás után bomlanak fel. Ugyanúgy katekol köztes anyagcsere-termék képződik, amelynek a benzolgyűrűje aztán felhasad, és ezt követően szerves vegyületekre bomlik (ásványosodik). A PAH vegyületek lebontásában az ásványosítás mellett fontos szerepet játszik a humifikáció. A két folyamat egymással párhuzamosan és egymással versenyezve megy végbe (8. ábra).



Az extrahálható PAH vegyületek hosszabb időtartamon keresztül kimutathatók maradnak, és fogyásuk nagyon lassú. Ez olyan PAH frakcióra érvényes, amely a koncentrációcsökkenést eredményező lebomlás előtt nagyon lassú folyamatok, mint például a talajpórusokból, vagy a kátrányrészecskékből való kidiffundálás révén válik biológiailag elérhetővé. A visszamaradó PAH frakciónak a kármentesítés meghatározott időpontjában mérhető mennyisége ezért legfőképpen a biológiai elérhetőségtől függ (így például közvetve a kátrányrészecskék, a szerves szén, stb. mennyiségétől). A megkötött visszamaradó szennyező mennyisége is csökken időben,  $\text{CO}_2$  képződést előidézve. Ez azt mutatja, hogy a megkötött visszamaradó szennyező a humuszanyagokkal együtt egy természetes átalakulási folyamatban lassan ásványosodik (mineralizálódik). A megkötött visszamaradó szennyező felszabadulása azonban nem volt megfigyelhető, sem a nagyszámú befolyást gyakorló tényező hatására, sem pedig a humuszanyagot lebontó gombáknál.

A komposzt hozzáadása elősegíti az ásványosítást és a humifikációt is. Amennyiben az ásványosítás nagyon lassan megy végbe, mint a nagy atomszámú PAH vegyületek esetében, akkor a humifikáció folyamata kerül előnybe. Kometabolikus úton a PAH vegyületek a fehér rothasztó gombákkal bonthatók le. A lignitbontó (lignolitikus) rendszer gyökei létrehozó enzimek segítségével (ezek az enzimek a fa lebontásakor képződnek) a PAH vegyületek egy kiinduló lépésben oxidálódnak, majd további átalakuláson mennek át. Mivel ezek az enzimek extracelluláris, sejten kívüli enzimek, ezért a mikroorganizmusoknak nem kell felvenniük a szennyezőt. Ennélfogva szinte oldhatatlan anyagok is átalakíthatók lehetnek.

Összegezve: a PAH szennyezés mikrobiológiai úton kezelhető lehet, amennyiben a következő előfeltételek adottak:

- a szerveszén-tartalom ( $C_{org}$ ) alacsony a közegben,
- mérsékelt PAH szennyezés,
- inkább alacsony molekulású PAH vegyületet tartalmazó összetétel,
- a kísérő szennyezők kis koncentrációja.

Egyes kis molekulatömegű PAH vegyületek lebomlása (többek között a naftalin és az acenaftalin) anareob feltételek mellett is végbemegy. Minthogy erről az anareob lebomlási folyamatról mindeztig nem sokat tudunk, ez az aktív biológiai kármentesítésben alig kapott szerepet.

#### 6.4. Fenolok

Az egy OH csoporttal szubsztituált benzolgyűrűt nevezzük fenolnak. Ezen kívül számos vegyületet foglalunk össze a fenol csoportban, amelyek a fenolt, mint alapkonfigurációt és más szubsztituenseket, például alkil gyököket tartalmaznak. A benzol származékokhoz hasonlóan az alkil szénláncok nagy hosszúságúak és elágazók is lehetnek. Különösen gyakran találkozhatunk a krezolokkal (metil-fenolok) és a xilenolokkal (dimetil-fenolok). Minthogy a fenolok gyenge savak, oldhatóságuk és ennélfogva biológiai elérhetőségük a pH, és az OH csoport disszociációjának növekedésével nagyobb lesz. Itt is érvényes azonban, hogy a szubsztituensek számának növekedésével az oldhatóság egyre kisebb. Az egyszerű fenolon kívül az alkil-fenolok, a halogénezett fenolok és a nitrofenolok különösen jellemzőek a szennyezett területeken. A fenol melléktermékként keletkezik a kokszolóművekben és lignitkarbonizáló erőművekben.

Általában a fenolokat könnyen lebonthatóknak tekintik. Lebomlásuk csaknem teljesen analóg módon megy végbe, mint a monoaromás vegyületek lebomlása. Eltekintve attól, hogy az előkészítő oxidáció folyamán nem kettő, hanem csak egy OH csoport épül be a molekulába. A közbenső anyagcsere-termék (katekol) ugyanúgy képződik, mint a monoaromás vegyületek lebomlásakor. Ennélfogva az egymást követő reakciók szintén azonosak. Az oxidált fenol anyagcsere-termékek azonban nagyon hajlamosak a polimerizációra („fekete termék”).

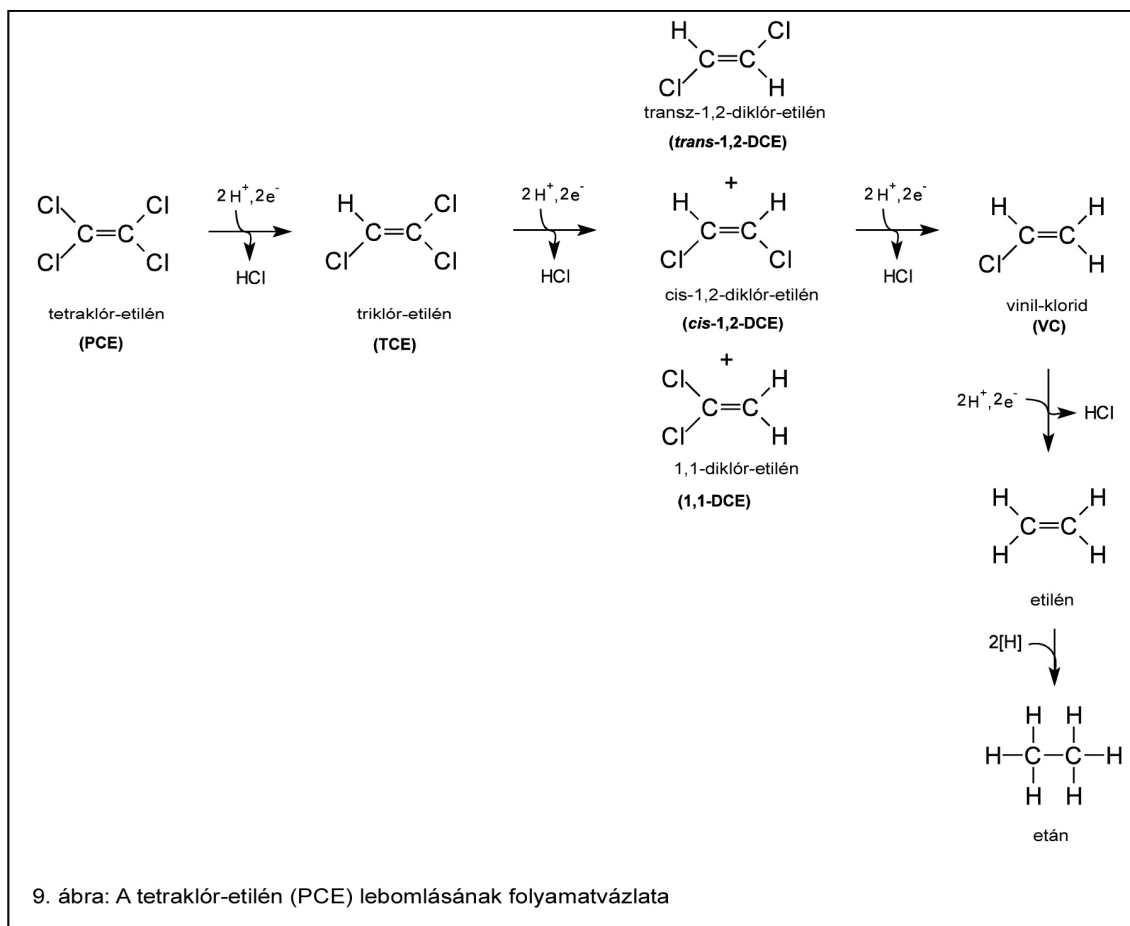
#### 6.5. Az illékony klórozott szerves vegyületek lebomlása

Az illékony klórozott szerves vegyületek csoportja olyan klórozott  $C_2$ -vegyületekből áll, melyekben részben vagy teljesen klórral helyettesítették a hidrogén atomokat. Az illé-

kony klórozott szerves vegyületeket oldószerként, zsírtalanító szerként, vagy extraháló szerként használták különböző iparágakban és lakkok, politúrok, étolajok és zsírok gyártásakor. A gyakran alkalmazott PCE, TCE, 1,1,1-TCA és DCM vegyületek a legfontosabb szennyezők. Az illékony klórozott szerves vegyületek által okozott környezeti károk a felszín alatti víz szennyeződését okozzák. Mikrobiológiai úton elvileg lebonthatók.

A klóretilének közül a tetraklór-etilén aerob viszonyok között, például oxigén jelenlétében nem, vagy alig lebontható. A klóretilének lebomlásához anaerob körülmények szükségesek. Mivel ezek az illékony klórozott szerves vegyületek nem használhatók szénforrásként és energiaforrásként, a baktériumok szaporodásához megfelelő, anaerob úton közvetlenül lebontható szénforrást, úgynevezett kiegészítő tápanyagot kell bejuttatni. Ez szerves kötésű szén ( $C_{org}$ ). A kiegészítő tápanyag lebomlása közben felszabaduló hidrogén a ( $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ ) anaerob mikrobapopuláció révén a klórlégző baktériumok segítségével átadódik az illékony klórozott szerves vegyületre, amely ilyen módon redukúvan deklórozódik (deklorináció). Ebben a reakcióban, amelyet dehalorespirációnak nevezünk, az illékony klórozott szerves vegyületek elektronfelvívóként szolgálnak. Ezenkívíl az illékony klórozott szerves vegyületeket kometabolikus reakcióban is lehet redukúvan deklórozni. A kometabolikus lebomlás azonban néhány nagyságrenddel lassabban megy végbe, mint a dehalorespiráció. Magától értetődő, hogy az illékony klórozott szerves vegyületek lebontásakor különböző szerves szénvegyületek szolgálhatnak kiegészítő tápanyagként, minthogy a redukúv deklórozás kulcsvegyülete a  $C_{org}$  anaerob lebomlása közben felszabaduló hidrogén ( $H_2$ ). Ebből az következik, hogy a deklórozás hatékonysága elsősorban a rendelkezésre álló hidrogén mennyiségétől és a  $H_2$ -t szolgáltató kiegészítő tápanyag típusától függ.

Az illékony klórozott szerves vegyületek átalakulása anaerob körülmények között leginkább a metanogenezis feltételei mellett megy végbe. Végbemeget az átalakulás azonban szulfátredukáló feltételek között is. Például amennyiben elégséges negatív redoxpotenciál (-200-tól -400 mV-ig) és elegendő mennyiségű kiegészítő tápanyag áll rendelkezésre, akkor a redukúv deklórozás egészen az ásványosodásig folytatódhat. Olyan módon történhet ez, hogy végbemeget a teljes deklórozás klórmentes etilén és etán végtermékek képződésével, melyek aztán aerob feltételek mellett könnyen lebonthatók  $CO_2$ -dá. A tetraklór-etilén (PCE) egymást követő lebomlási lépéseit a 9. ábra mutatja be. A PCE anaerob deklórozható etiléné, amely tovább redukálódik etánná. Ebben a lebomlási folyamatsorban azonban nem ugyanolyan sebességgel mennek végbe az egyes átalakulások. Erre vonatkozóan leginkább az a közelítő szabály érvényes, hogy egy adott redoxpotenciál mellett minden egyes rákövetkező átalakulási lépés lassabban megy végbe, mint a megelőző. Ez eredményezi azt a helyzetet, hogy anaerob feltételek mellett először a kismértékben klórozott cDCE és/vagy vinil-klorid (VC) anyagcsere-termékek felhalmozódnak, majd nagyon lassan bomlanak le tovább. A VC redukúv deklórozásán kívíl egy anaerob feltételek melletti oxidatív lebomlás is ismeretes.



Az aerob lebomlás kometabolikusan is végbemehet hasonlóan eredményesen. Az anaerob feltételek mellett felhalmozódott kismértékben klórozott anyagcsere-termékek (cDCE, VC, 1,1,-DCA) aerob feltételek mellett (oxidációval) sokkal gyorsabban bomlanak le. Minél alacsonyabb a klórtartalma a vegyületnek, annál gyorsabban megy végbe aerob lebomlása, például a vinil-klorid aerob feltételek mellett jobban lebontható, mint a cDCE és ez ugyancsak jobban, mint a TCE. A PCE nem alakítható át aerob módon.

A jellegzetes kometabolikus folyamatokban olyan nem szubsztrátspecifikus enzimek keletkeznek, melyek az illékony klórozott szerves vegyületeket is oxidálják (kometabolikus lebomlás). Minthogy ezek az enzimek csak akkor képződnek (indukálódnak), amennyiben primer szubsztrátjuk rendelkezésre áll, ezért az illékony klórozott szerves vegyületek aerob lebontásához szükséges ezeknek a szubsztrátoknak (azaz induktoroknak) a jelenléte. Az enzimeképző induktor anyagokat az illékony klórozott szerves vegyületek lebontásához vagy kívülről juttatjuk be (infiltráljuk), vagy mintegy belsőleg képezzük. Az utóbbi esetben a bejuttatott kiegészítő tápanyag szerves vegyületekké való lebomlása anaerob feltételek mellett metánképződést eredményez, amely aerob feltételek biztosítása mellett enzimeképző induktorként működhet. Ezenkívül egyes további vegyületek is szolgálhatnak induktorként, például a toluol, amely gyakran előfordul a kísérő szennyezők között, például a BTEX-ben.

A fenol, etilén, propán, krezol, izoprén és ammónia is indukálhatja az illékony klórozott szerves vegyületek lebomlását. Ha csak egyike is ezeknek a vegyületeknek megfelelő

mennyiségben jelen van, az illékony klórozott szerves vegyületek jelentős sebességgel oxidálhatók kometabolikusan. A TCE és anyagcsere-termékei aerob úton oxidálhatók a megfelelő epoxidokká, melyek spontán lebomlanak olyan termékekké, melyek vagy már nem tartalmaznak klórt, vagy úgynevezett heterotróf (szervesanyag-bontó) mikroorganizmusokkal egyszerűen elérhető feltételek mellett lebonthatók szervesetlen vegyületekké. Ismeretesek olyan lebomlási reakciók is, amelyek nem képeznek epoxidokat. A vinil-klorid mindenestre eredményesen lebontható aerob feltételek mellett, például szénforrásként, vagy energiaforrásként alkalmazva.

A klóretánok közül az első termék az 1,1,1-triklór-etán (TCA) aerob feltételek mellett minden kétséget kizáróan csak kometabolikus úton bontható le, és nehezen bontható. Anareob úton a lebomlás 1,1-diklór-etánon keresztül (DCA) klóretán (CA) képződésével megy végbe. A CA anyagcsere-termék etanol képződésével abiotikusan gyorsan szétesik. Emiatt aztán a CA általában nem halmozódik fel. Ezenkívül a TCA esetében jelentős abiotikus lebomlás is várható, melynek során 1,1-DCE és acetát bomlástermék keletkezik.

A TCA csoport aerob lebomlását viszonylag kevésbé vizsgálták. Nagyon valószínű azonban, hogy a nem szubsztituált szénatomon oxidáció történik, tri-, vagy diklór-ecetsav képződésével. A CA-ból keletkezett klórecetsavak és etanol heterotróf mikroorganizmusokkal egyaránt könnyen lebontható szervesetlen vegyületekké. Az anareob és aerob lebomlás során a klóratomok  $\text{Cl}^-$  formában távoznak.

Az illékony klórozott szerves vegyületek biológiai kármentesítésének lehetőségére vonatkozóan elmondható, hogy az *in situ* mikrobiológiai kármentesítési eljárásokat már alkalmazták üzemi méretekben. A kezdeti szennyezéstől és a helyszínspecifikus feltételektől függően háromféle eljárásváltozat alkalmazható a gyakorlatban:

1. teljes anareob lebontás kiegészítő tápanyag bejuttatásával (PCE, TCA, stb.),
2. teljes aerob lebontás induktoranyag bejuttatásával (cDCE, vinil-klorid),
3. teljes lebontás egymást követő anareob-aerob eljárással a kiegészítő tápanyag után a további induktoranyagnak a talajvízbe való juttatásával (PCE, TCA).

Miután legtöbbször a kezdeti szennyezőket meghatározott arányban tartalmazó összetett szennyezés van jelen a kármentesítési helyszínen, az első a leggyakrabban alkalmazott változat.

## 6.6. Hexaklór-ciklohexánok

A kismértékben illékony, nem aromás klórozott vegyületek csoportján belül a hexaklór-ciklohexánt (HCH) vesszük kiválasztott példának. A klórozott ciklohexánok csoportjába tartozó  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$  tapasztalati képletű hexaklór-ciklohexánok nyolc sztereoizomer formában fordulnak elő. A HCH szennyezés fő forrása a lindán gyártás. Az 1980-as évek elejéig a lindán volt az egyik legelterjedtebb rovarölő szer a világon. Benzol klórozásával gyártották, és a klórozáskor keletkező izomer keverékből különítették el tiszta formában. Emiatt legnagyobb részben  $\gamma$ -HCH-t tartalmaz és csak elhanyagolható részarányban az  $\alpha$ - és  $\beta$ -HCH változatot. Ezért a lindán és a  $\gamma$ -HCH kifejezést gyakran azonosnak tekintik. A lindán gyártásakor a HCH izomerek mellett részben nagyon magas humántoxikológiai kockázatú klórozott aromás vegyületek is keletkeznek. Emiatt a lindán gyártásához kapcsolódó környezeti károk rendszerint összetett szennyezések. A HCH vegyületek erősen

adszorbeálódnak a talaj mátrixhoz, így az átszivárgó vízzel a felszín alatti vízbe jutó mennyiségük elhanyagolható.

Átlagos hőmérsékleten a HCH vegyületek szilárd halmazállapotúak és eltérően az illékony klórozott szerves vegyületektől, vízben nehezen oldódnak, alig illékonyak és perzisztensek. Az illékony klórozott szerves vegyületekhez hasonlóan a táplálékláncban felhalmozódnak. Fotolízissel, például a napfény UV sugárzásának hatására abiotikus úton módosulnak, vagy szétesnek. A legstabilabb izomer a  $\beta$ -HCH.

A HCH vegyületek elhanyagolható vízdoldhatósága, az utánoldódás sebessége és a deszorpció ezzel összefüggésben álló korlátozott mivolta behatárolja lebomlásuk sebességét. A HCH vegyületek biológiai lebonthatóságát befolyásolja a klóratomok gyűrűhöz viszonyított térbeli elhelyezkedése. A vegyületcsoport tagjai a  $\beta$ -HCH kivételével anareob, vagy aerob módon, a klór lehasításával lebonthatók. A  $\gamma$ -HCH aerob módon lassú folyamatban  $\gamma$ -pentaklór-ciklohexánná alakítható át. Ezzel analóg reakcióban alakul át az  $\alpha$ -HCH  $\gamma$ -pentaklór-ciklohexánná. Anareob úton viszont a  $\gamma$ -HCH redukzív deklórozással deklórozódik tovább a  $\gamma$ -tetraklór-ciklohexánon, mint első bomlástermék keresztül klórozott aromás vegyületek képződése mellett.

HCH-val régóta szennyezett talajok laboratóriumi vizsgálatai megerősíteni látszanak azt, hogy a  $\beta$ -HCH biológiailag nem lebontható. Az  $\alpha$ -HCH és a  $\gamma$ -HCH azonban, amint az bebizonyosodott, lebonthatók. Az  $\alpha$ -HCH és a  $\gamma$ -HCH-t átalakító baktériumok jelenléte a talajmintákban a döntő tényező ezeknek az izomereknek a jelentős mértékű lebomlása szempontjából. Arra a kármentesítés szempontjából fontos kérdésre azonban még nem lehet végérvényes választ adni, hogy vajon ezek az izomerek anaerob, vagy aerob módon bomlanak le kedvezőbben, és milyen végtermékekké alakulnak át.

## 6.7. Klórozott aromás vegyületek

Nagyszámú klórozott aromás vegyület létezik: klórbenzolok, klórfenolok, poliklórozott bifenilek, dioxinok és furánok. A szennyezett területeken jellemző, perzisztens, ökotoxikológiai, vagy humántoxikológiai szempontból kockázatot jelentő klórozott aromás vegyületek száma viszonylag magas.

A klóratomok növekvő számával növekszik a lehetséges izomerek száma. (Az izomerek azonos kémiai képletű, de különböző szerkezetű vegyületek, melyeknek ennél fogva különbözőek a fizikai és kémiai tulajdonságaik.) A klórozottság fokának növekedésével a biológiai lebonthatóság mérséklődik. A nagyobb mértékben klórozott vegyületeket az általában fennálló biogeokémiai feltételek mellett nehezen lebonthatóként sorolják be. Hasonlóan az illékony klórozott szerves vegyületekhez, a nagymértékben klórozott aromás vegyületek inkább anareob módon, a kisebb mértékben klórozottak pedig elsősorban aerob módon bomlanak le.

Az egyes vegyületcsoportokon belül az illékonyaság, a vízdoldhatóság, és a mobilitás mérséklődik a klóratomok számának növekedésével. A nagyobb mértékben klórozott aromás vegyületek stabilitása és a perzisztenciája elősegíti fennmaradásukat a felszín alatti talajrétegekben és azt, hogy a jelenlévő, közvetítő oldószerként szolgáló szennyezőkkel együtt a talaj mélyebben fekvő rétegeibe juthassanak, hasonlóan a nagy molekulájú PAH vegyületekhez. A klórozott aromás vegyületeket lipofil (zsioldható) jellegük

miatt az élőlények a táplálékláncban felhalmozzák. A perzisztens klórozott aromás vegyületek mindenütt kimutathatók, habár gyártásukat hosszú ideje leállították és felhasználásukat az OECD országokban már régen betiltották, például a fenoltartalmú fakonzerváló anyagok alkalmazását és a lindán gyártását.

### 6.7.1. Klórbenzolok és klórfenolok

A klórbenzolokat és a klórfenolokat lakkok, rovarölő szerek, fakonzerváló anyagok és impregnálószerke stb. gyártásánál alkalmazzák. Ezenkívül közbenső terméként, vagy melléktermékként keletkezhetnek vegyipari gyártási eljárások során, például a lindán gyártásakor. A hexaklór-benzol, a PCP és a 2,4,6-TCP gombaölő szerként, a 2-, 3-, és 4-CP pedig gombaölő és antibakteriális szerként voltak használatban. A klórbenzolok és különösen a klórfenolok mikroorganizmusokra gyakorolt, koncentrációtól függő toxikus hatása akadályozza a biológiai kármentesítést. A monoklór-benzol (MCB), az 1,2-, 1,3- és 1,4-diklór-benzol (1,2-, 1,3- és 1,4-DCB), az 1,2,4-triklór-benzol (1,2,4-TCB), a hexaklór-benzol (HCB), valamint a 2-, 3- és 4-klórfenol (2-, 3-, és 4-CP), a 2,4-diklór-fenol (2,4-DCP), a 2,4,6-triklór-fenol (2,4,6-TCP) az iparban fontosak. Az 1,2,4-TCB, az 1,2,4,5-tetraklór-benzol, a 2,4-DCP és a 2,4,6-TCP pedig technológiai szempontból fontosak a szennyezett területeken.

A kisebb mértékben klórozott klórbenzolok még viszonylag jól, 30 mg/dm<sup>3</sup> (1,2,4-TCB) és 460 mg/dm<sup>3</sup> (MCB) értékhatárok között oldhatók vízben, míg a HCB közel oldhatatlan (8 mg/dm<sup>3</sup>). Az 1,2-DCB és az 1,3-DCB folyékony halmazállapotúak és átlagos hőmérsékleten sztrippelhetők. Az 1,2,4-TCB-vel megegyező, vagy annál nagyobb molekulatömegű klórbenzolok kipárolgással való távozásának lehetősége elhanyagolható. A klórbenzolok szorpcióval irreverzibilisen immobilizálódhatnak a talajban. A klórfenolok azonban a hidroxil csoportjuk miatt egyértelműen jobban oldódnak vízben. Még a legnagyobb mértékben klórozott PCP-nek az oldhatósága is a mg/dm<sup>3</sup> tartományban van (19 mg/dm<sup>3</sup>). A klórfenolok illékonyasága elhanyagolható. Szorpcióval megkötődhetnek részecskéken, de leoldódással ismét felszabadulhatnak. A humuszanyagok és a biomassza megkötheti a klórfenolokat.

Anareob feltételek mellett a klórbenzolok és a klórfenolok reduktívan deklórozódnak. A hexaklór-benzol csak anareob módon bontható meg (dehalorespirációval, vagy kometabolikus úton), míg a kisebb mértékben klórozott benzolok a klórozottság fokának csökkenésével aerob módon egyre jobban lebonthatók és felhasználhatók szénforrásként, valamint energiaforrásként. A klórbenzolok és klórfenolok reduktív deklórozása során képződő közbenső termékek egy része a mikrobiológiai átalakulás terméke és vegyipari termék is egyidejűleg. A klórbenzolok és a klórfenolok reduktív deklórozása folyamán a klór a központi, vagy azzal szomszédos klóratomoknál hasad le. A klórbenzolok lebomlásának végterméke a monoklór-benzol. A klórfenolok anareob módon szervesen vegyületekké bonthatók le (ásványosíthatók).

Az aerob lebontás folyamán a baktériumok a klórbenzolokat és a klórfenolokat szénforrásként és energiaforrásként használhatják, vagy kometabolikusan átalakíthatják. A klórozott vegyületek rosszabbul lebonthatók, mint a benzol és fenol alapvegyületek. A klórbenzolok és klórfenolok szervesen vegyületekké történő lebomlásának sebessége növekszik a klóratomok számának csökkenésével, az izomerek lebonthatósága eltérő. Aerob úton szintén megbonthatóknak tűnik az anareob feltételek mellett perzisztens

1,3,5-TCB. A klórbenzolokkal ellentétben a legnagyobb mértékben klórozott fenol (PCP) hidroxil csoportja miatt aerob úton szervesen vegyületekké bomlik le (ásványosodik) és aerob úton jobban lebonthatónak tűnik, mint anareob módon.

A szervesen vegyületté történő lebontás előfeltétele az, hogy a baktérium képes legyen deklórozni a klórozott aromás vegyületeket és felhasítani az aromás gyűrűt. A klórbenzolok és a klórfenolok kétféle deklórozással bonthatók le szervesen vegyületekké, (1) a gyűrű felhasadása előtt (például PCP), és (2) a gyűrű felhasadása után bekövetkező deklórozással (például a „mono”-tól a tetraklórbenzolokig, klórfenolok). A lignint lebontó gombák kizárólag aerob úton és kometabolikusan átalakíthatják a klórbenzolokat és a klórfenolokat, beleértve a gombaölő fakonzerválóként használatos klórfenolokat is. Ekkor kinonok és kisebb mértékben CO<sub>2</sub> is keletkezik, és a deklórozás termékei, valamint a konjugációs és polimerizációs reakciók nagy molekulású termékei jönnek létre. Ezenkívül poliklórozott dioxinokká/furánokká is átalakulhatnak a klórbenzolok és a klórfenolok.

A **kármentesítési gyakorlat számára** fontos következmény, hogy a nem-toxikus koncentráció alapfeltétele a biológiai kármentesítésnek, különösen a klórfenolok esetében. Minthogy klórbenzol és klórfenol környezeti károk esetén gyakran különböző mértékben klórozott aromás vegyületeket tartalmazó, összetett szennyezést kell kármentesíteni, előzetes vizsgálatokkal egyedileg kell tisztázni, vajon a biológiai kármentesítés sikert ígér-e. A hexaklór-benzol csak anareob úton bontható meg. A tetraklór-benzolok ugyancsak jobban átalakíthatók anareob úton. A szakirodalomban a klórbenzolok és klórfenolok aerob ásványosításáról található pozitív információk még nem garantálják a gyakorlati sikert, mivel a klórozott aromás vegyületek lebomlása gyakran nem teljes. Azonkívül a talaj sajátságai és a társult szennyezők kedvezőtlenül befolyásolhatják a klórozott aromás vegyületek átalakítását. A klórbenzolok biológiai hozzáférhetőségét korlátozza a vízdoldhatóság. A lebonthatóságot befolyásoló további akadály a megkötődés a szennyezett területen. A rendelkezésre álló kevés tapasztalat alapján nem jelenthető ki, hogy a klórbenzol és klórfenol szennyezések milyen esetekben és milyen mértékben alkalmasak a speciálisan ezekre a vegyületekre koncentrálnó biológiai kezelésre.

A klórbenzolok és klórfenolok biológiai öntisztuló képessége különösen gyenge, bár kimutattak nem jelentős anareob redukív deklórozódási reakciókat. Ahogy az más szennyezőanyag-csoportok esetében is fennáll, egy látens öntisztulási potenciál jele lehet az, hogy az ezeket a vegyületeket lebontó és átalakító baktériumok a szennyezett talajban és talajvízben jelen vannak.

### 6.7.2. Poliklórozott bifenilek (PCB)

A poliklórozott bifenilek szerkezete kézi súlyzóra emlékeztető alakú, két benzolgyűrűt egy szénatom kapcsol össze (bifenil). Egytől tíz számú klóratommal lehet szubsztituálni a hidrogén atomokat. Elméletileg 209 féle vegyület tartozik a PCB vegyület típusba, de csak körülbelül ezeknek a fele keletkezik a szintézis során.

A PCB termelést az Egyesült Államokban 1977-ben, Németországban pedig 1983-ban leállították\*. A PCB vegyületeket transzformátorok hűtő és szigetelő anyagaként, hidraulikai és hőátadó olajként, lakkok és ragasztóanyagok lágyító anyagaként használták. Különböző, nagymértékben klórozott PCB vegyületek ipari keverékeit alkalmazták. Az arochlor 1221 termék egyszerűen klórozott, több mint 50%-ban 0-3 klóratommal szubsztituált bifenileket tartalmaz a vegyületsorozat többi tagja mellett. A termék sor másik végén az arochlor 1260 helyezkedik el, amely elsősorban hexaklór-bifenilt tartalmaz.

Az úgynevezett „Ballschmitter PCB kongenerek (eltérő klóratom-számú PCB-származékok)” hat kiválasztott PCB vegyület megnevezése, amelyek a kármentesítés szempontjából fontosak. A PCB elemzéskor ezeket határozzák meg, és ezekből extrapolálnak a teljes PCB tartalomra.

Az ipari PCB keverékek vízben gyakorlatilag oldhatatlanok, stabilak és perzisztensek. A PCB vegyületek szerves anyagokhoz kötődnek, a talajban és üledékekben, például tavak iszapjában gyakran felhalmozódnak. A perzisztenciájuk miatt a környezetbe tartozó anyagok részét képezik. A PCB vegyületek a klórbenzolokhoz hasonlóan viselkednek. Azonban már a kisebb mértékben klórozott bifenilek is nagyságrendekkel kisebb mértékben vízoldhatók, így a szorpció a domináló folyamat. A monoklór-bifeniltől a deklór-bifenilig terjedő PCB vegyületek a vízoldhatósága  $6 \text{ mg/dm}^3$  és  $0,1 \text{ } \mu\text{g/dm}^3$  érték közötti. A klóratomok benzolgyűrűn való térbeli elhelyezkedésének különbözősége miatt az azonos összegképletű izomer PCB vegyületek vízoldhatósága különböző.

A PCB vegyületek biológiai lebomlása többnyire lassú és nem teljes, minthogy nem csak a vízoldhatóság korlátozza. A két bifenil gyűrűn elhelyezkedő klóratomok száma és megoszlása az aerob és anareob lebomlást általában átalakulási, vagy részleges lebomlási folyamatokra korlátozza. Amikor a PCB vegyületek lebomlását ellenőrzik, gyakran csak a kiinduló vegyületek csökkenését mérik (ami gyakorlati szempontból érthető is), úgy hogy ismeretlen marad, milyen vegyület formájában maradtak fenn voltaképpen.

A PCB vegyületek nem klórozott alapvegyülete, a bifenil az aromás vegyületek egyszerű lebontási folyamatával szervesen vegyületekké bontható le (ásványosítható). Azonban, amennyiben az alapvegyület klóratomokkal szubsztituálva van, aerob úton a molekula bonyolultabb módon bontható meg. Anareob feltételek mellett a baktériumok a klórbenzolokhoz hasonlóan redukciósan deklórozzák a PCB vegyületeket. A PCB vegyületek aerob átalakítása ugyanolyan alapmintát követ, mint a klórbenzolok lebontása: a monoklór-bifenil átalakítása viszonylag egyszerűen végbemegy. Közülük a 4-klór-bifenil növekedési tápanyagként szolgálhat, mint szénforrás, vagy energiaforrás. Ezzel szemben úgy tűnik a többi izomerek csak kometabolikusan bonthatók meg. A háromnál több klóratomot tartalmazó PCB vegyületek esetében a transzformációs reakciók vannak túlsúlyban. Az öt, vagy annál több klóratomot tartalmazó PCB vegyületek jelentik rendszerint az aerob transzformáció felső határát.

A PCB vegyületeket a gombák is átalakíthatják kometabolikus úton aerob feltételek mellett ugyanúgy, mint a klórbenzolokat. Mivel molekula megbontása nem specifikus

---

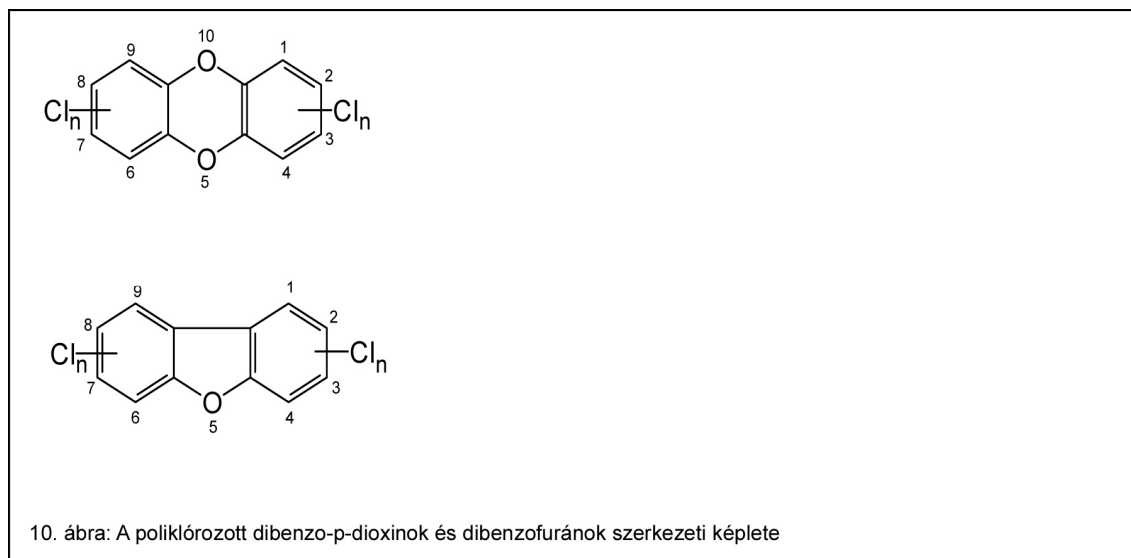
\* Magyarország nem gyártott PCB tartalmú olajokat, ezeket importból szereztük be 1983-ig, többnyire az egykori NDK-ból és a Szovjetunióból.

reakcióban történik, a klóratom helyzete nem befolyásolja az átalakulást. Mindamellet a PCB-k biológiai megbonthatósága csökken a klórozottság fokának növekedésével. A hexaklór-bifenilek már nemigen átalakíthatók.

A biológiai eljárások alkalmazásának sikeressége PCB-vel szennyezett talajok esetében mindezideig nagyon bizonytalan. Az eljárás sikerességének megfelelő ellenőrzése alig lehetséges, mivel az eljárás megítélésének gyakorlati kritériuma a referencia PCB-vegyületek csökkentése, és ez nem mond arról semmit, hogy a PCB-k ténylegesen hová és milyen vegyületek formájában kerültek. Ezenkívül, az anareob deklórozás termékei olyan végső termékek, amelyek aerob feltételek között alig, vagy egyáltalán nem alakíthatók át. A PCB-vel szennyezett talajokban levő PCB vegyületek legtöbbje csak aerob feltételek között, kometabolikusan alakítható át. A lassú és nem teljes lebonthatóság és a biológia folyamatok számára túlnyomórészt rossz elérhetőség miatt a PCB-vel szennyezett területeken a biológiai kármentesítés kevésbé alkalmas megoldás. Nem tisztázott, hogy a PCB vegyületek alkalmasak-e természetes humifikációra.

### 6.7.3. Poliklórozott dibenzo-p-dioxinok és dibenzofuránok (PCDD, PCDF)

A poliklórozott dioxinok és furánok olyan aromás éterek, amelyekben két darab egy, vagy két oxigénhíddal kapcsolódó benzolgyűrű egyenként legfeljebb négy klóratomot hordoz (10. ábra.) A klóratomok lehetséges elhelyezkedésének nagy száma miatt a lehetséges egyedi vegyületek száma a csoporton belül igen nagy, toxicitásuk besorolása magas. Rendkívül nagy mértékben toxikus a tetraklór-dioxintól kezdődően az oktaklór-dioxinig hét vegyület, valamint a tetraklór-furántól kezdődően az oktaklór-furánig tíz vegyület, amelyekben a szubsztituált klór a 2,3,7 és 8 helyzetben van.



A PCDD/F vegyületek kémiaiilag stabilak, túlnyomórészt rendkívül perzisztens vegyületek, melyek klórozott vegyi termékek gyártásakor és különféle égési folyamatokban keletkeznek. Ezenkívül a klórifenolok gombákkal történő transzformációjakor is képződhetnek. Oldhatóságuk vízben még alacsonyabb, mint a PCB vegyületeké, a  $\mu\text{g}/\text{dm}^3$ -tól a  $\text{ng}/\text{dm}^3$ -ig terjedő tartományban helyezkedik el. A „Seveso mérég” elnevezésű, a legnagyobb mértékben mérgező vegyületek közé tartozó 2,3,7,8-TCDD oldhatósága vízben a közlések szerint  $13 \text{ ng}/\text{dm}^3$ . Minthogy a poliklórozott bifenilek és dibenzofuránok gyakorlatilag immobilisak, rendszerint a felszín közeli talajrétegekben

maradnak. A szél segítségével a talajrészecskékkel szállítódnak, legfőképpen ilyen módon terjednek szét nagy területeken.

A nem klórozott PCDDD/F alapvegyületeket (dioxinokat és furánokat) aerob feltételek mellett egyes baktériumtörzsek szénforrásként és energiaforrásként használhatják, a mono- és diklór-dioxinok és -furánok és a 2,4,8-diklór-dibenzofurán ezzel szemben aerob feltételek között csak kometabolikus módon alakítható át. A PCDD/F vegyületek anaerob redukív deklórozását kimutatták, de teljes deklórozás nem volt megfigyelhető.

A toxicitás, a rossz biológiai elérhetőség, az alacsony átalakulási sebességek, valamint a teljes mértékben detoxikáló ásványosító, vagy humifikáló folyamatok hiányában **a PCDD/F vegyületek okozta környezetszennyezés nem alkalmas biológiai kármentesítésre.**

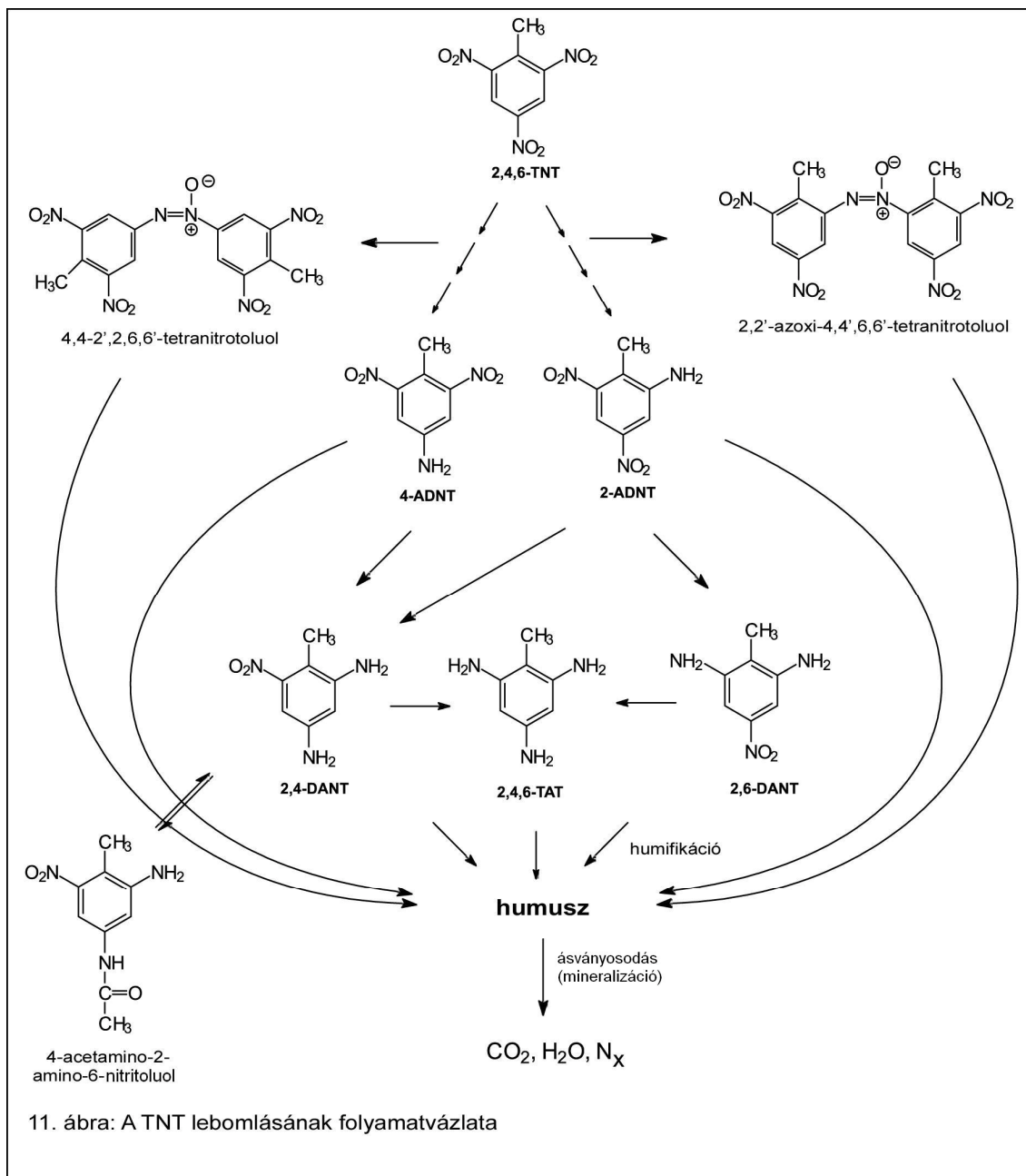
#### 6.7.4. Trinitrotoluol (2,4,6-TNT)

A korábbi hadianyag termelésen belül Németországban a robbanóanyag gyártás csaknem fele trinitrotoluol (TNT) gyártáson alapult, így a hátrahagyott termelő és feldolgozó telephelyeken a TNT a fő szennyező. A napjainkban ezeken a helyeken megtalálható szennyezés azonban a TNT-n kívül a gyártás melléktermékeit, valamint a biológiai lebomlás időközben felhalmozódott, a szokásos környezeti feltételek mellett nem lebontható, vagy lassan tovább bontható bomlástermékeit is tartalmazza. Emellett a 2,4,6-TNT és izomerei (2,3,4-TNT, 2,4,5-TNT és 2,3,6-TNT), a mono- és dinitro-toluolok, nitrobenzolok és nitroxilolok, toluolok, benzolok és xilolok mutathatók ki (a robbanóanyagok esetén jellemző vegyületek: CTE). A TNT mutagén és rákkeltő anyagként van besorolva, a 2,4-dinitro-toluol még toxikusabb.

Általában a CTE vegyületek legtöbbje csak kometabolikusan bontható le, számos lebomlási termék képződésével. Egyes CTE vegyületek környezeti feltételek mellett szervesetlen vegyületekké bonthatók le (ásványosíthatók), többek esetében pedig a humifikáció az eltávolítás egyedüli hatékony módja. A szimmetrikusan elhelyezkedő nitrocsoport szubsztituensek nagy elektronelszívó hatása miatt a TNT aromás gyűrűjén elektronhiány észlelhető, így egy oxidatív megbontás aerob baktériumokkal rendkívül nehezen játszódhat csak le. Ezért aztán túlnyomórészt az anaerob folyamatok mennek végbe. Mivel az elektronhiány a gyűrűn annál nagyobb mértékben jön létre, minél több nitro gyök helyezkedik el rajta, legfeljebb a kétszeresen nitrált dinitro-toluolok bonthatók le még aerob úton szervesetlen vegyületekké.

A TNT baktériumokkal történő lebontásának fő módozata a nitrocsoport anaerob redukciójával kezdődik, 4-aminodinitro-toluol (4-ADNT) képződésével (11. ábra). Melléktermékként 2-ADNT is keletkezhet. A redukció közbeni hidroxilamino vegyületeken keresztül megy végbe, amelyek azoxi vegyületekké dimerizálódnak. Ezek a dimerizált vegyületek anaerob feltételek mellett tovább bomlanak az egyidejűleg redukálódó nitro csoportok és az ismét felbomló azoxi vegyületek hatására. Az ADNT vegyületek tovább redukálódnak elsősorban legnagyobbbrészt 2,4-dinitro-aminotoluol (2,4-DANT) képződése mellett. Aerob lebomlási folyamatok is elérhetik ezt a redukció szintet, azonban a szükséges elektronokat kometabolikus úton kell generálni. Az utolsó nitrocsoport csak nagyon erős redukáló feltételek mellett redukálható 2,4,6-triaminotoluollá (TAT).

A TNT aerob feltételek mellett autooxidáción megy keresztül, majd ezt követően polimerizálódik.



Egy aktivált anaerob talajprizmában mindenekelőtt a redukció részfolyamatai mennek végbe, a dinitro-aminotoluol képződéséig. Nem lehet megmondani, milyen mértékben képződik triaminotoluol, mivel ez a vegyület irreverzibilisen kapcsolódik a talajmátrixhoz. A szükséges erősen negatív redox potenciál miatt nagyon valószínű, hogy képződik triaminotoluol. A TNT bomlástermékek aminocsoportjai anaerob feltételek mellett egy dinitro-aminotoluol fázisú humifikációnak nevezett folyamatban kovalens kötésbe lépnek a humuszvegyületekkel. Ezt követő aerob kezelés a kapcsolódás mértékét drasztikusan növeli. Emellett, a kiegészítő tápanyag lebomlásából származó, anaerob feltételek mellett felhalmozódott fermentációs termékek aerob viszonyok között szeretlen vegyületekké bomlanak le (ásványosodnak). A humifikáció terméke már nem

ökotoxikus hatású. Másfelől a kötés úgy látszik olyan erősségű, hogy a bomlástermék felszabadulása környezeti feltételek mellett nem következik be. A humuszanyagok természetes lebomlása folyamán az ilyen kötött vegyületmaradványok igen lassan bomlanak le szervesen vegyületekké.

Az ásványosítás intenzitása fehér rothasztó gombák felhasználásával növelhető. Ekkor először is a leírtakhoz hasonló módon a nitro csoportok redukciójával kezdődik a TNT átalakulása. A gombák lignolitikus rendszerének erőteljesen működő enzimei aerob úton le tudják bontani a TNT bomlástermékeit (ADNT, DANT)  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  és  $\text{NO}_2^-$  szervesen vegyületekké. Azonkívül a redukált nitro-aromások és az erőteljesen aktivált közbelső bomlástermékek felhasználásán alapuló humifikációs folyamatok is végbemennek. A környezeti feltételek és a különböző reakciókinetikák függvényében ez azt eredményezi, hogy többé vagy kevésbé hatékonyan végbemegy az ásványosítás és a szennyező valamennyi visszamaradt bomlási anyagának a teljes humifikálódása is.

Figyelembe kell venni, hogy a TNT lebomlása során számos poláris bomlási melléktermék képződhet. Ezek például a 4-acetilamino-2,4,-dinitro-toluol (lásd 11. ábra), és a 4-amino-2,6-dinitro-benzoosav (a 4-ADNT bomlásterméke), vagy a 2,4-diamino-6-nitrobenzil-metiléter (a 2,4-ADNT bomlásterméke). Ezek tovább bomlanak, vagy amint azt kármentesített talajok biotesztjei kimutatták, humifikálódnak, azonban a kiinduló vegyületeknél határozottan nagyobb vízdoldhatóságuk és ebből adódó mobilitásuk miatt monitorozásukra különös figyelmet kell fordítani.

A TNT-vel együtt szennyező DNT és NT társszennyezők hasonló folyamatokon mennek keresztül. Emellett az NT közvetlenül, vagy anarob úton 4-aminotoluollá (toluidin) redukcióját követően is ásványosítható. A DNT vegyületek a nitro-csoportok redukciója után aerob úton lebonthatók szervesen vegyületekké és humifikálhatók. Ekkor ugyanazok a folyamatok játszanak szerepet, mint a TNT lebomlásakor.

A TNT szennyezések kármentesítésének nagyszámú kezelési változata az átalakulási termékek humifikációján alapul, amelyet tápanyagok és aggregátumok bejuttatásával valósítanak meg. A kezelésnek mikrobiológiai szempontból két változata van:

- a TNT és a kísérő nitroaromás vegyületek anarob kometabolikus átalakítása baktériumokkal, a humifikációt segítő aerob utókezeléssel,
- kometabolikus aerob átalakítás szalma-gomba keverékkel bejuttatott magasabb rendű gombákkal és a termékek beépítése a humuszanyagokba, mivelhogy az ásványosítás lehetősége ekkor elhanyagolható.

## 7. A telített és telítetlen talajzóna kármentesítésének biológiai eljárásai

### 7.1. Alapismeretek, eljárás típusok

A talaj szennyezésének folyamatára az jellemző, hogy a talajba behatoló szennyezők főként függőleges irányban lefelé vándorolnak. A telítetlen zónában maradó szennyezők mennyiségét a szorpció, a pórusokba irányuló diffúzió, és a kapilláris erők visszatartó hatása határozza meg. A telítetlen zónán belül a szennyező beszivárgás területe azonos azokkal a területekkel, ahol a szennyezőfázis kialakul és itt legtöbbször nagy a szennyezők koncentrációja. Amikor a gyenge vízdoldhatóságú szennyezők lefelé vándorlaskor elérik a talajvíz felszínét, akkor megfelelően nagy koncentráció esetén külön fázist hoznak ott létre (melyet könnyű, nem vizes folyadékfázisnak neveznek, LNAPL). Amennyiben sűrűsége nagyobb, mint  $1 \text{ kg/dm}^3$ , a szennyező anyag a víztartó réteg alá süllyed és ott képez fázist (amelyet nagy sűrűségű nem vizes fázisnak neveznek, DNAPL). A nehezen oldódó szennyező nagyon kis részarányban folyamatosan oldódik a talajvízben, és a talajvíz természetes áramlásával szállítódik tovább, úgynevezett szennyező csóvát képezve. A csóva kiterjedése és az oldott szennyezők koncentrációja függ a szennyezés korától, a szorpciótól, az anyagtranszport jellemzőitől, és a szennyezők természetes lebomlásától. A telítetlen talajzónában végbemenő párolgási folyamatok illékony szennyezők esetén gáznemű szennyezést okoznak. Korlátozott mértékben a talajvíz felszínéről történő kipárolgás is hozzájárul a telítetlen talajzónában lévő gáznemű szennyezők mennyiségének növekedéséhez.

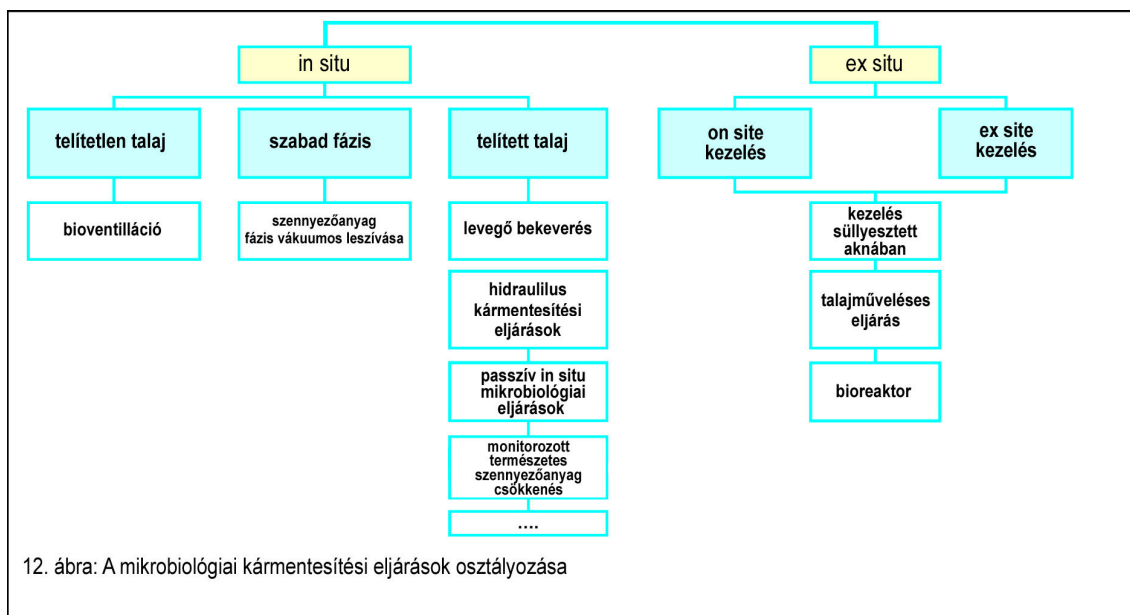
A szennyezők heterogén eloszlásából adódóan a szennyezett területen egymástól eltérő területrészek találhatóak, melyek mindig sajátos hidrológiai és szennyező-specifikus (telített – telítetlen, nagymértékben szennyezett – nem jelentős mértékben szennyezett) jellemzőkkel rendelkeznek. Az ilyen, egymástól eltérő jellegű területrészek a kármentesítéssel szemben is különböző követelményeket támasztanak.

A kármentesítési eljárások alapcélkitűzése a talaj és/vagy felszín alatti víz szennyezés csökkentése, azaz a szennyezők eltávolítása, vagy legalábbis mennyiségük és koncentrációjuk olyan mértékű csökkentése, hogy se az egyén, sem pedig a köz számára ne álljon fenn tartós veszélyhelyzet, lényeges kár, vagy jelentős ártalom.

A kármentesítési eljárásokat *ex situ* és *in situ* eljárásokra osztjuk. Az *ex situ* eljárás a talaj kiemelését és ezt követő – a helyszínen (on site), vagy másutt végzett (off site) – tisztítását jelenti. Az on site és off site alkalmazott kármentesítési eljárások lényegükben nem különböznek.

*Ex situ* eljárások a talajvíz kezelésére is rendelkezésre állnak. Ezek a talajvíz kitermelését, ezt követő tisztítását és visszanyeletését foglalják magukba.

Az *in situ* eljárások esetében a talaj az eredeti helyén marad és ott kezelik. Az *in situ* eljárások két csoportra oszthatók, a telítetlen talajzóna kezelésére alkalmas és a telített talajzóna kezelésére szolgáló eljárásokra. Egy további felosztás lehetséges passzív és aktív technológiákra. Az *in situ* eljárások többnyire *ex situ* részlelemeket is magukba foglalnak, például a felszín felett létesített talajvíz- és talajlevegő kezelő berendezéseket alkalmaznak. Mégis, amennyiben a szennyező eltávolítása a felszín alatti földtani közegben végbemenő lebomlás révén következik be (12. ábra), akkor mindig *in situ* kármentesítésről beszélünk.

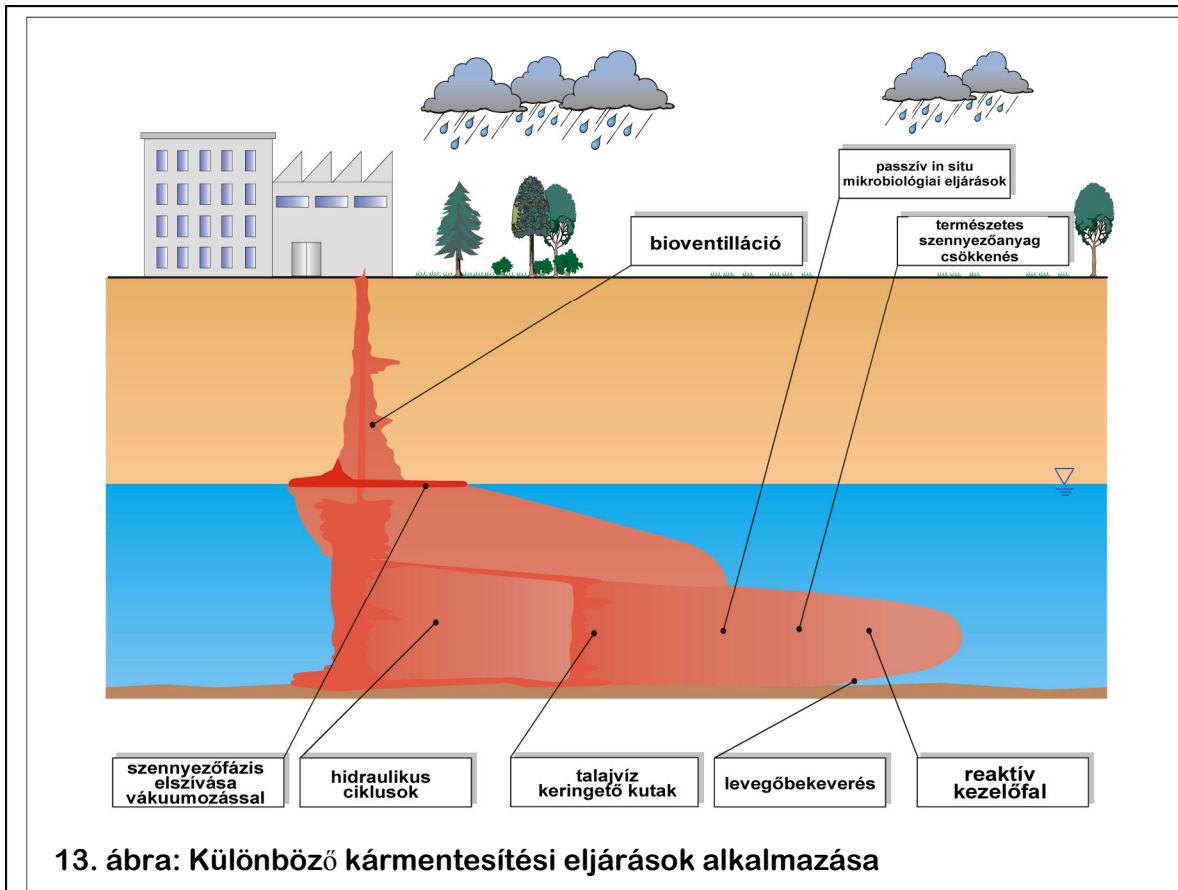


Ez idő szerint nagyszámú különböző biológiai eljárást és eljárásváltozatot alkalmaznak. A különböző eljárásokat különféle célokra fejlesztették ki. Ennélfogva más és más eljárásokat fejlesztettek ki a nagymértékben szennyezett területrészekre, ahol önálló szennyezőfázis is jelen lehet, illetve a szennyező csóva kezelésére a talajvíz áramlási területen. Általában csak kisszámú alternatív technológia áll rendelkezésre egy adott típusú szennyezett terület rész kármentesítésére. Többnyire különböző korlátai vannak a lehetséges eljárásoknak, ezért a gyakorlatban csak egy eljárás alkalmazható. A 13. ábra a különféle *in situ* eljárásokat és alkalmazási területeiket mutatja be. A különféle eljárásváltozatok a szennyezés különböző jellemzőit és a helyszínspecifikus jellemzőket veszik figyelembe, ennélfogva az alapeljárás adaptált, vagy optimalizált változatának tekintendők.

Az alábbiakban tárgyalt egyes eljárások napjainkig elért fejlesztési szintjei különbözőek. A talajprizmás eljárások legtöbbje megfelelően kifejlesztettnek nevezhető, főként amelyeket már talajkezelő központokban is alkalmaznak. Más technológiák azonban, különösen az *in situ* és ezek között a passzív eljárásokat magukba foglaló legújabb eljárások, nem nevezhetők kidolgozott eljárásoknak, annak ellenére, hogy ezek közül néhány jelentős számú sikeres tapasztalatot mutatott fel (2005-ig). Ez a következőkkel magyarázható:

- Az *in situ* eljárások igen nagy mértékben a helyszínspecifikus feltételekhez vannak adaptálva, ezért egyediek.
- A földtani közeg inhomogenitása miatt a technológia kiinduló alapját képező tényfeltárás eredményei nem teljeskörűek. Ezért az *in situ* technológiákat alkalmazásuk során módosítani, alakítani kell.

Mindamellettnincs okunk arra, hogy ezeknek az eljárásoknak a sikerességét jelentéktelennek tartsuk a környezeti károk mentesítése szempontjából. Azt, hogy melyik eljárás a legalkalmasabb, rendszerint csak az adott egyedi esetre lehet eldönteni. Az újonnan kifejlesztett innovatív eljárások alkalmazása a kármentesítés sikerének biztosítása érdekében gyakran elengedhetlenné teszi a minden részletre kiterjedő megvalósíthatósági tanulmányt, vagy az intenzív beavatkozási monitoringot.



## 7.2. Baktériumok (oltóanyag) bejuttatása (bioaugmentáció)

Valamennyi mikrobiológiai kármentesítési eljárás kombinálható baktériumok, bakteriális oltóanyag bejuttatásával, az úgynevezett bioaugmentációval. Az eljárás lényege az adott szennyezőt lebontó, laboratóriumban szaporított baktériumok bevitele. A szükséges lebontó baktériumtörzsekhez a helyi mintákból izolálással, vagy mikroorganizmus bankokból juthatunk hozzá. Az eljárás azonban vitatott, minthogy úgymond a talajba történő bejuttatás során a baktériumtömeg néhány centiméteres hatókörön belül immobilizálódik. A tápanyagok egyidejű bejuttatása általában azzal jár, hogy a bejuttatott mikroorganizmusokat a honos mikroflóra kiszorítja, ezáltal a bejuttatott mikroorganizmusok a szennyezők lebontásának sebessége, vagy minősége szempontjából semmiféle előnyt nem biztosítanak.

Azoknak a bioágyas eljárásoknak az alkalmazásakor, amelyeknél folyamatosan juttatunk be lebontó törzseket, biztosítható a speciális törzs folyamatos jelenléte és főként állandóan növekvő biomassza koncentráció érhető el, ami a szennyező lebomlásának gyorsulását eredményezi. A reaktoros eljárások alkalmazásakor megfelelő lehet a baktériumtörzsek bejuttatása, ha a környezeti feltételek olyan szelektíven állíthatók be, hogy a bejuttatott törzseket nem szorítják ki a helyszínen jelen lévő mikroorganizmusok. Minden esetben ellenőrizni kell, hogy a bioaugmentációs kezelés időmegtakarításból adódó költségelőnyt, vagy a kezeléssel járó költségtöbbletet okoz-e.

Csak az illékony szerves vegyületek reduktív deklórozásának esetében látszik szükségnek a baktériumok bevitele. A jelenlegi tudásunk szerint egyetlen baktériumfaj, a *Dehalococcus ethenogenes* különböző törzsei képesek teljesen deklórozni az illékony szerves vegyületeket és végtermékként etilént előállítani. Ez a kármentesítési eljárás tehát a *D. ethenogenes* baktériumfaj jelenlétéhez kötődik. Amennyiben ez a baktérium nincs jelen, akkor be kell juttatni a víztartó rétegbe. Erre a célra megfelelő keverékkultúra a kereskedelmi forgalomban rendelkezésre áll. Mégis, jelenleg még vitatott, hogy vajon a *D. ethenogenes* baktérium nincs-e mindenütt jelen, és szükséges-e egyáltalán. Egyes helyszíneken természetes teljes deklórozás megy végbe anélkül, hogy *D. ethenogenes* baktériumot mutattak volna ki.

### 7.3. *Ex situ* eljárások

Az *ex situ* eljárásokat csak bizonyos kiinduló feltételek esetén alkalmazzák, mivel költségeik elsősorban az építési-beruházási jellegű munkák miatt az *in situ* eljárásokénál magasabbak. Ezek a feltételek a biotechnológiai korlátozásokon kívül gyakran helyszínspecifikus feltételeket is magukba foglalnak. *Ex situ* kármentesítésre a következő okokból lehet szükség:

- A földmunkák során a szennyezett talajt mindenképpen ki kell termelni, vagy kizárólag a talajcsere jöhet számításba, mivel a helyszín kármentesítés utáni sürgős használatbavétele nem engedi meg időigényes kármentesítési eljárások alkalmazását.
- A szennyezett talaj egyszerűen kitermelhető és mennyisége olyan kicsi, hogy az *in situ* kármentesítés, amely a szükséges kármentesítési berendezések miatt rendszerint már a projekt kezdetén jelentős beruházásokat igényel, nagyon kevéssé lenne költséghatékony.
- A talaj olyan nagy mértékben szennyezett, hogy az *in situ* kármentesítés aligha lehet ígéretes. Ebben az esetben gyakran csak bioreaktorban, vagy speciális bioágyban alkalmazható intenzív eljárásokra van szükség.
- A szennyezett talaj pneumatikus és hidraulikus permeabilitása igen alacsony (kötött, nehéz mechanikai féleségű talajok). Ebben az esetben megfelelő mennyiségű ballasztanyagot adnak hozzá, hogy a talaj bioágyas eljárásokkal kezelhető legyen.
- A szennyező típusa, vagy a szennyezés jellege (például kis részecskék, vagy fázis-maradványok formájában van jelen) nyilvánvalóvá teszi, hogy az *in situ* eljárás kevéssé ígéretes.

Az *ex situ* kármentesítés a szennyezett talaj kitermelésével kezdődik. Amennyiben olyan illékony szennyezők vannak jelen, mint az illékony klórozott szerves vegyületek, vagy a monoaromás szénhidrogének, akkor ezek jelentős kipárolgása várható. Szükséges lehet, hogy burkolat alatt (az elszívott levegő megtisztításával), vagy állandó levegőelszívás mellett végezzük a talajkitermelést, például amennyiben a környezet szennyezésre nagymértékben érzékeny, vagy jelentős levegőszennyezés várható.

A lebonthatóságtól függetlenül szükséges lehet a teljes szennyezés illékony részének külön technológiai lépésben történő eltávolítása (homogenizálás és intenzív sztrippelés). A sztrippeléssel eltávolított szennyező leválasztására a gázfázisból többféle eljárás áll rendelkezésre: bioszűrők, aktívszenes szorpció, katalitikus utóégetés. A visszamaradt, kevéssé illékony szennyezőket tartalmazó talajt további kezelésnek kell alávetni. A talajt először kondicionálják. Ennek érdekében a durvaszemcsés kísérő anyagokat kiros-

tálják, és amennyiben szükséges külön deponálják. A nagy darabos (kő, téglá, beton) részeket kirostálják, zúzzák, és visszajuttatják a talajba. A talajkezelési eljárástól függően további előkezelés is szükséges lehet.

### 7.3.1. *Ex situ* talajműveléses kezelés

Az *ex situ* talajműveléses kezeléskor, vagy más elnevezéssel agrotechnikai kezeléskor a talajt vékony (max. 40 cm) rétegben rendezik el, és mezőgazdasági gépekkel többszöri talajművelésnek vetik alá. (szántás, boronázás, rotációs kapálás). Tápanyagot kevernek a talajba, a jelenlévő összetapadt talajrészeket megtörik, elősegítik az oxigénbevitelt. A megművelt területet a csurgalékvíz összegyűjtése céljából szigetelik. Az agrotechnikai gépek számára vízszintes kezelő terület szükséges. A kezelő terület céljára megfelelően méretezett műanyag fólia (például HDPE), valamint agyagágy szigeteléssel ellátott terület alkalmas. A terület lefedése, vagy burkolat alatti munka általában nem szükséges. Esetenként a talajágyat oxigénáteresztő vízálló fóliával borítják. A fólia hiányában a kioldott szennyezőkkel esetleg szennyeződött csapadékvizet össze kell gyűjteni és kezelésnek kell alávetni. További talaj átlevégőztetést, vagy öntözést rendszerint nem végeznek. A szokásos talajművelés folyamán a tápanyag mellett szerkezetképző adalékanyagokat is keverhetnek a talajhoz. Szerkezetképző adalékként szemcsés ásványi anyagok, komposzt, talajtakaró fakéreg alkalmazható. A szerkezetképző anyagok segítségével a kondicionált talajkeverék levegőáteresztő képessége javítható és ezáltal az oxigénbevitel hatékonyabbá válik. A szerves anyagok hozzáadásával elősegíthető egyrészt a kometabolikus lebomlás, másrészt a biomassza tömeg növelése, amely önmagában is előmozdítja a lebomlási folyamatokat. Egy további eljárásváltozat az alacsony talajágy beültetése növényzettel. A gyökérzet behatolása a talajba elősegíti az oxigén bejutását, a tápanyag ellátást és javítja a mikroorganizmusok környezeti feltételeit (rhizoszféra effektus).

#### Alkalmazási területek

Aerob úton egyszerűen lebontható szennyezők (például ásványolaj eredetű szénhidrogének), amennyiben elegendő idő és hely áll rendelkezésre. Viszonylag ritkán alkalmazták.

#### Előnyös jellemzők

- A folyamatok szabályozása tekintetében kevésbé igényes technológia.
- Költséghatékony eljárás.

#### Hátrányos jellemzők

- Nagy területigény a kicsiny rétegvastagság miatt.
- A költség magasabb lehet a megfelelő terület biztosítása miatt (egyebek mellett területbérleti díj, alsó szigetelés költsége).
- Viszonylag hosszú kezelési időtartam (hónapok-évek).
- A borítás hiánya esetén a fagyos időszakokban a lebomlás csaknem leáll. Nagy csapadékmennyiség miatt a bekövetkező víztelítettség az oxigén bevitelt jelentősen csökkenti, és ezáltal a lebomlás sebessége is lecsökken. A talaj kiszáradása szintén leállíthatja a lebomlást.

- A talajrögök aprításakor a nagymértékben illékony szennyezők atmoszférába távozásának veszélye jelentős.

### 7.3.2. A bioágyas eljárás

A bioágyas eljárás alkalmazásakor a kitermelt talajt úgynevezett bioágyakban halmozzák fel, a szennyezők mikrobiológiai lebontása ezekben megy végbe. A talaj kondicionálásakor először is a nagy darabos részeket (építési törmelék, fém, fa) választják szét és elkülönítetten kezelik. A talajt rostálják, a durva darabos részeket (amennyiben ezek is jelentős mértékben tartalmaznak szennyezőket) megtörik, és visszajuttatják a talajba. Ezután – hasonlóan mint a talajműveléses eljárás esetében (7.3.1. fejezet) – szerkezetképző adalékanyagokat adagolnak, amelyek elősegítik az oxigén bejutását a talajba, és kiegészítő tápanyag- és mikroorganizmus forrást is jelentenek. Szükség esetén további tápanyagot visznek be. A talaj és a szerkezetképző anyag keveréket homogenizálják, és bioágyakban (prizmákban) halmozzák fel. A nagymértékben illékony szennyezők a talajból a kondicionálás alatt sztrippeléssel hatékonyan eltávolíthatók és az elszívott levegőből biológiai szűréssel, vagy aktív szén adszorberrel leválaszthatók. A visszamaradó alacsony illékonyosságú szennyezők a bioágyban bomlanak le. Általában kétféle bioágyas eljárást különböztetünk meg: regeneráló és dinamikus bioágyas eljárást.

A **regeneráló bioágyak** statikus bioágyas eljárások. A bioágy alján elhelyezett levegőztető dréneken keresztül az üzemeltetés folyamán levegőt szívnak keresztül, így juttatják a lebomláshoz szükséges oxigént a bioágy testbe. A levegőztető berendezések konstrukciójának köszönhetően a bioágyak rétegvastagságát csaknem tetszőlegesen lehet megválasztani, a szokásosan alkalmazott magasság 2 m. A levegőelszívás befolyásolja a bioágy hőmérsékletét. A bioágy kiszáradása esetén a hiányzó nedvesség öntözőrendszerrel pótolható.

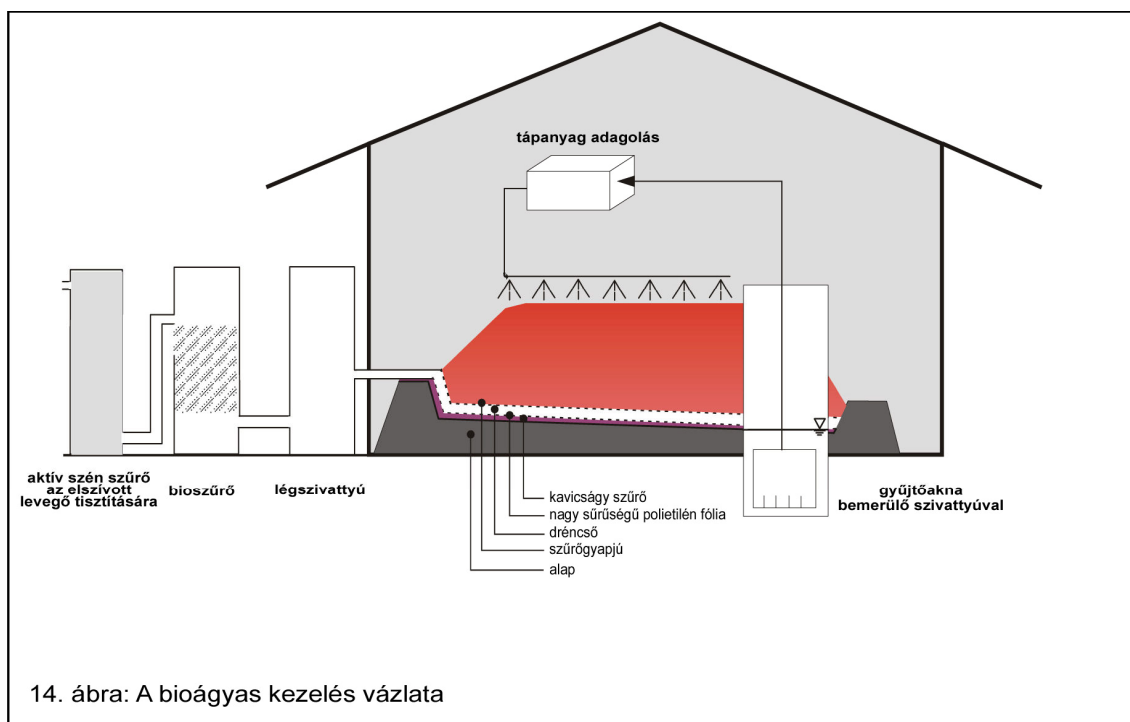
A **dinamikus bioágyas eljárások** alkalmazásakor a talajt speciális gépi berendezésekkel rendszeres átforgatással levegőztetik. Ezenkívül a talajrögöket sokkal jobban megtörik és az oxigénellátás is sokkal jobb. Az átforgatási művelet során tápanyag és/vagy víz is bekeverhető. A rétegek szélessége körülbelül 1,5 m, az átforgató berendezés konstrukcióméretének megfelelően.

A bioágyak mindkét típusa ellátható burkolattal, vagy vízhatlan, levegő áteresztő fóliákkal (pl. Goretex) történő takarással. Mindamellet, a dinamikus eljárás alkalmazásakor a fólia kevésbé megfelelő, mivel ezeket minden egyes átforgatáskor el kell távolítani. A bioágy elszigetelése burkolattal, vagy takarással a következő előnyöket biztosítja:

- az üvegházhatás miatt az eljárás magasabb hőmérsékleten megy végbe, ez gyorsabb lebomlást eredményez,
- a csapadék miatt nem gyűlik össze lokálisan víz, így nem alakulnak ki anareob zónák,
- a kibocsátott szennyezés összegyűjthető, az elszívott levegő megtisztítható.

A bioágyas kezelést rendszerint speciálisan előkészített területeken végzik. Ezeket a kezelőterületeket oly módon készítik elő, hogy a talaj és a kezelő berendezések hordozásához szükséges teherviselő kapacitással rendelkezzenek és a tömörség (a HDPE fóliával együtt) elkerülhetővé tegye, hogy a eljárás során esetleg keletkező technológiai

vizek a kezelőterület alatti, nem szennyezett talajba kerüljenek. A 14. ábra a burkolattal ellátott dinamikus bioágyas eljárás szerkezeti vázlatát mutatja be. Az állandó talajkezelő telepeken optimális módon kombinálják egymással az eljárás bemutatott elemeit.



Eredetileg a bioágyas eljárást az ásványolaj eredetű szénhidrogénekkal szennyezett talajok kezelésére alakították ki. A technológia legfőképpen aerob lebomlási folyamatokat használ fel. A robbanóanyagokkal szennyezett talajok kármentesítési technológiáinak fejlesztésekor a bioágyas eljárás számos változatát próbálták ki:

**Komposztálás:** Ennél az eljárásnál nagy részarányban (40%-ig terjedően) szerves anyagot kevernek a talajhoz. A prizmaképzés után a bioágy az önmelegítő hatás (hőszakasz) következtében akár 70 °C-ra is felmelegszik, és termofil lebomlási reakciók mennek végbe. Túlmelegedés esetén a bioágy hőmérsékletét levegőztetéssel csökkenteni lehet. A termofil szakasz után a szokásos komposztálási folyamathoz hasonlóan további közbenső átalakulások mennek végbe, esetleg egy talajműveléses kezeléssel végzett utóérlelésre lehet szükség. A talaj komposztálása alapján véve aerob folyamat. A magas szervesanyag tartalom miatt a kezelés után a talaj nem alkalmas konstrukciós célokra (feltöltés, közbenső takaróréteg).

**Anareob bioágy:** Az anareob bioágy esetében nem juttatnak be az oxigénbevitelt fokozó szerkezetképző adalékanyagokat. Ehelyett nagymértékben oxigénfogyasztó anyagokat, mint például melaszt, vagy friss komposztot kevernek be. A talajprizma képzés és az azt követő tömörítés után oxigénmentes feltételek hozhatók létre a bioágytestben. Rendszerint higiéniai okokból az anareob kezelés után aerob utókezelés szükséges, amelynek során a bűzös fermentációs termékek szervesetlen vegyületekké alakulnak (ásványosodnak).

**Bioaugmentációs (oltóanyagos) ágy:** A bioaugmentációs ágyakban többnyire gombákat juttatnak be. A szennyezők lebontása szempontjából legfontosabb gombák a fehér

rothasztó gombák (*Basidiomycetes*). Minthogy ezek talajban nehezen szaporodnak, és természetes táptalajként a fát, vagy szalmát részesítik előnyben, először a táptalajt kell előállítani. Előkészített faanyagot és szalmát gombakultúrával oltanak be és laboratóriumban szaporítják. Amikor a gomba-micélium átszötte a táptalajt, ezt a táptalaj-gombafonal keveréket juttatják be a talajba. Ezt követően homogenizálnak és halmot képeznek. A gombák érzékenysége miatt a bioágyas kezelés ebben az esetben statikus kezelés.

A leírt bioágyas eljárások egymással kombinálhatók. Ilyen módon a TNT-vel szennyezett talajok kármentesítése céljából az anareob ágyas kezelést összekapcsolták az azt követően alkalmazott aerob dinamikus bioágyas eljárással. Az anareob szakaszban is lehetséges talajforgatás, de nem túlságosan gyakran. A talaj átforgatása azzal az előnnyel jár, hogy a szennyezők elérhetősége a biológiai folyamatok számára javul, mivel a talajrögök aprítódnak. Csak akkor tud az átforgatás után elég gyors anareob folyamat végbemenni, amennyiben elegendően nagy mennyiségű oxigénfogyasztó anyagot juttatunk a talajba.

### **Az alkalmazás területei**

Eredetileg ásványolajjal szennyezett talajok kármentesítéséhez alkalmazták, de megfelelő fejlesztések eredményeképpen a bioágyas eljárás egyre újabb és újabb alkalmazási lehetőségekkel bővül. Így az ásványolaj eredetű szénhidrogén mellett nem jelentős mennyiségben kíséző szennyezőket, például PAH vegyületeket is tartalmazó talajok is kezelhetők ezzel az eljárással. A kíséző szennyezők legnagyobb mennyisége, amelynél még kezelhető a talaj, legtöbbször lebontási kísérletekkel, vagy diagnosztikai elemzésekkel (például a szerves szén mennyisége, az egyes PAH vegyületek részaránya) határozható meg. Bár az illékony vegyületek a talaj kondicionálás során távoznak, szintén lebonthatók bioágyas kezeléssel például a (mono)aromások, vagy esetleg a nagymértékben illékony, kismértékben klórozott szénhidrogének. Végül a bioágyas eljárásokat a robbanóanyag jellegű vegyületekkel (ETC) szennyezett talajok kezelésére is alkalmazzák. A bioágyas technológiák gyakran alkalmazott eljárások, az on site-tól az állandó talajkezelő üzemek felé történő elmozdulás tapasztalható.

### **Előnyös jellemzők**

Jól szabályozható mikrobiológiai eljárás.

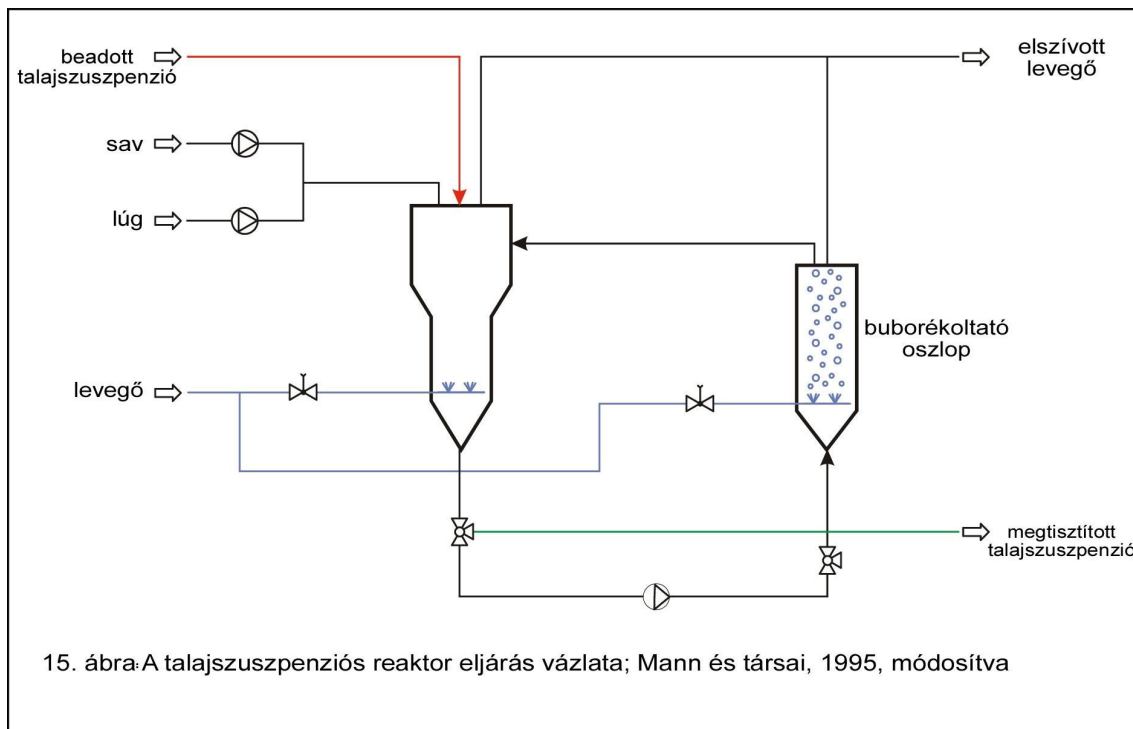
### **Hátrányos jellemzők**

- Jelentős az energiaigény a talajkitermelés, azt követő talajkondicionálás, és a szennyezett talaj eltávolítása és további felhasználása során.
- Az on site bioágyas eljárások technológiai költségesek, így a talaj állandó talajkezelő üzembe szállítása költséghatékony lehet.

### **7.3.3. Bioreaktor eljárás**

A bioágyas eljáráshoz hasonlóan a bioreaktor eljárásnál is kondicionált talajt kezelnek, a műveletet azonban egy zárt tartályban, a reaktorban végzik. Az egyes környezeti tényezők mérésével és megfelelő adagoló berendezések alkalmazásával a pH, a nedvességtartalom, az oxigén- és a tápanyag koncentráció, a redox potenciál és a hőmérséklet

optimálisan beállítható (15. ábra). A folyamatszabályozás jelentős javulásának eredményeképpen a kezelési idő rövidebb. A talaj kondicionálásakor ugyanazok a szerkezetképző adalékanyagok (szemcsés ásványi anyagok, komposzt, talajtakaró kéreg) vihetők be, mint a bioágyas eljárás esetében. Emisszió vagy nem lép fel, vagy teljes egészében összegyűjthető és kezelhető.



Számos különböző reaktortípus alkalmazható a talajok kezelésére. Egyszerűen fogalmazva minden egyes reaktor ugyanazon elemekből épül fel, de kialakításuk és működésük különböző.

Száraz és szuszpenziós reaktorokat különböztetünk meg a beállított víztartalomtól függően. A száraz reaktorok a talaj maximális vízvisszatartó képessége 20-50%-ának megfelelő víztartalommal üzemelnek. Kötött, tömör anyagszerkezet esetén a talaj keverhető más anyagokkal. A szuszpenziós reaktorok víz-talaj szuszpenzió adagolásával működnek. A szuszpenzióban 30-50 súlyszázalék a szilárd anyag részaránya. A talaj szuszpenziók nagyon homogén keverékek, ezért jól szabályozható a kezelésük. A finomszemcsés, viszkózus, és kis permeabilitású, kötött talajok is kezelhetők biológiailag ezzel az eljárással. A kezelés után a technológiai vizet le kell választani, a talajt pedig szárítani szükséges.

A reaktorokat megkülönböztetjük a keverés módja szerint (forgódobos reaktorok, keverőtartályos reaktorok, légkeveréses reaktorok és fluidágyas reaktorok), a szerkezeti felépítésük szerint (horizontális, vagy vertikális), valamint az adagolás módja szerint (többségük szakaszos működésű). Az oxigént általában a reaktorfenéken keresztül, nagynyomású levegővel juttatják be a reaktorba. De a reaktorok működhetnek anaerob feltételek mellett, nitrogén, illetve ennél kedvezőbben hélium elárasztással, vagy az oxigén könnyen lebomló anyagokkal történő elfogyasztásával.

### **Alkalmazási területek**

- Alkalmas finomszemcsés, tapadásra hajlamos talajok, vagy iszapok (például a talajmosatás nagymértékben szennyezett visszamaradó frakciója) kezelésére.
- Gyakran alkalmazzák PAH vegyületekkel jelentős mértékben szennyezett talajok kezelésére.
- A száraz reaktorok, a bioágyas és komposztálási eljárások versenytársaként szerepelnek, például a TNT-vel szennyezett talajok kezelésekor
- Üzemi méretű kármentesítéseknel eddig viszonylag kismértékben, félüzemi méreteig már többször alkalmazták.

### **Előnyös jellemzők**

- Lehetséges olyan talajok kezelése, melyek a finomszemcsés, kötött jellegük és/vagy szennyező koncentrációjuk miatt más mikrobiológiai eljárásokkal nem kezelhetők.
- Gyorsabb a lebomlás a nagyobb mértékű talajhomogenizálás révén.
- A lebomlás mértéke gyakran nagyobb, a többnyire hidrofób szennyezők jobb deszorpciója és oldásának megkönnyítése folytán.
- Tenzidek hozzáadása lehetséges, minthogy a rendszer zárt. A tenzidek teljesen lebomlanak a kezelés befejeztével, vagy a technológiai vízzel együtt elkülöníthetők és újrafelhasználhatók.
- Mivel a folyamatok szabályozhatók, lebontó mikroorganizmusok bejuttatása is lehetséges.

### **Hátrányos jellemzők**

- A talaj mozgatásának, a technológiai víz elválasztásának és a talajkezelést követő esetleges talajszáritás energiaigénye magas.
- Magas költségek.

## **7.4. Szennyezőanyag-fázisok**

### **7.4.1. A szennyezőanyag-fázisok jelentősége**

Az elkülönülő szennyezőanyag-fázisok alapján véve nem kezelhetők mikrobiológiai úton. Minthogy a mikrobiológiai lebomlás csak a szennyezőanyag-víz fázishatáron megy végbe, a külön fázisban található szennyező anyag teljes mikrobiológiai lebomlásához az aktív felület és a fázis teljes térfogata közötti kedvezőtlen arány miatt többnyire földtani léptékű időtartamokra lenne szükség. Emiatt a szennyezőanyag-fázisokat más eljárásokkal kell kezelni. A következő, egymással is kombinálható eljárások állnak rendelkezésre:

- A szennyezőanyag-fázis hidraulikus eltávolítása talajvíz kitermeléssel: a szennyező-fázis a kialakuló talajvíz-depresszió tölcisérekben összegyűlik és speciális eszközökkel kiszivattyúzható (scooting). Kedvezőtlen jellemzője ennek a technológiának, hogy a szennyezőanyag-fázis vertikálisan szétterjed, a kezelendő talajvíz mennyisége nagy. Ezen felül például az ásványolaj eredetű szénhidrogének esetében a szennyező anyag 30%-a szennyező fázisban a talajban marad és ezt már hidraulikus eszközökkel nem lehet eltávolítani. A víztartó alján elhelyezkedő nagy fajsúlyú szennyezőfázis hidraulikus úton történő eltávolítása még nehezebb.

- A telítetlen talajzóna eltávolítása és a visszamaradó szabad fázis lefölözése a talajvíz felszínéről.
- A szennyezőfázis oldhatóvá tétele (szolubilizálása) tenzidekkel, a víz-szennyező-fázis-tenzid keverék kitermelése, és a tenzid-szennyező komplex elbontása vízkezelő berendezésben. Ezt az eljárást a hidraulikus tisztító körfolyamatok, vagy push and pull technológia alkalmazásával lehet megvalósítani.
- A fázis eltávolítása lefölöző, vagy hidraulikus tisztító rendszerek segítségével.
- A szennyezőfázis elszívása vákuumozással, amely kombinálható bioventillációval (bioslurping, 7.4.2 fejezet).
- Eltávolítás talajvíz cirkuláltató kutak segítségével (7.5.3.3 fejezet).

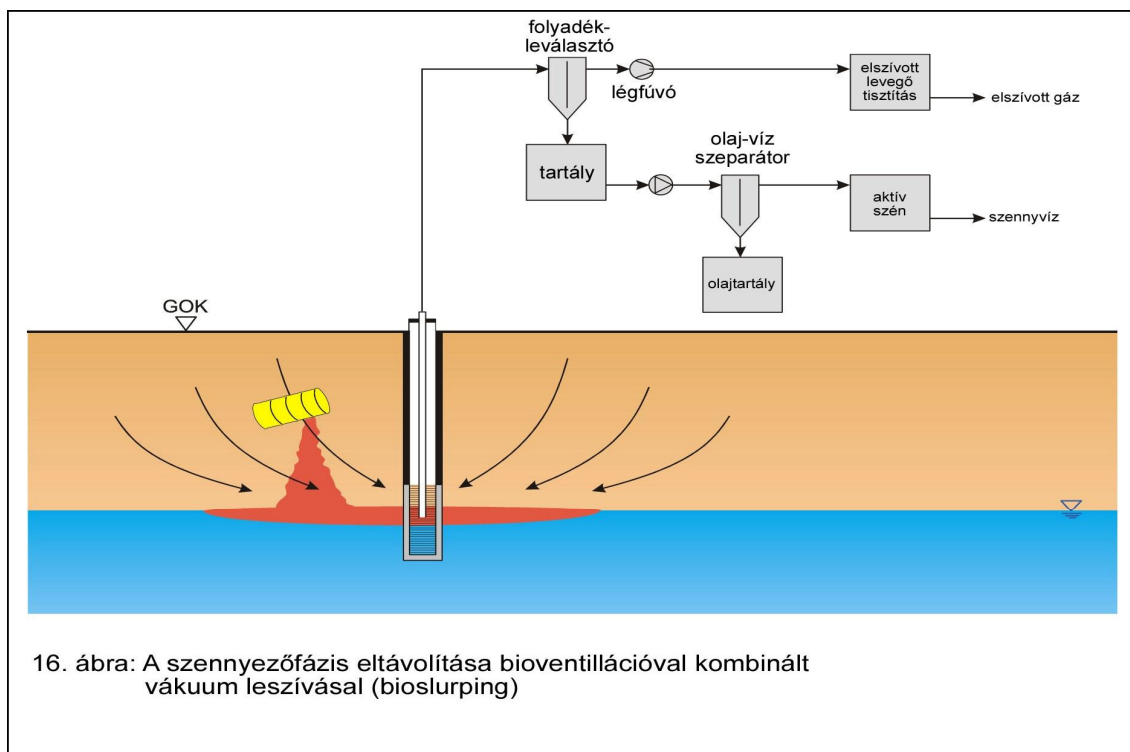
Az innovatív eljárásokra (tenzides mosatás, vákuumozás) vonatkozó gyakorlati tapasztalatok Németországban is csak korlátozottan állnak rendelkezésre (2005).

#### **7.4.2. A szennyezőfázis eltávolítása bioventillációval kombinált vákuum leszívással (bioslurping)**

Ez az egyetlen olyan eljárás, amellyel egyrészt a talajvíz felszínén úszó szabad szennyezőanyag-fázis eltávolítható, másrészt ugyanakkor a mikrobiológiai lebontás folyamatai is elősegíthetők. A szennyezőfázist a létrehozott vákuum segítségével, leszívással távolítják el. Az eljárás vázlatát a 16. ábra mutatja be. A vákuum leszívás nyomásállóan tömített bélésű csöve a szennyezőanyag-fázis feletti szinttől a talajvíz szintig szűrővel van ellátva. A bélésű csövön belül az alsó végén nyitott szívócső található. A szívócső helyzetét többnyire kézzel állítják be oly módon, hogy a felszívási pont a szennyezőfázis alsó zónájában helyezkedjen el. A szívócsőben vákumszivattyúval vákuumot létrehozva először a szennyezőfázis és kisebb mértékben a talajvíz szívódik fel. Amikor a folyadékszint a felszívási pont alá süllyed, attól kezdődően levegőelszívás történik. Ennek eredményeképpen a légkörből a levegő a telítetlen talajzónába áramlik és így a bioventillációs eljáráshoz (7.5.2.2 fejezet) hasonlóan oxigénellátást biztosít.

A vákuum leszívás összekapcsolható a tápanyagok bejuttatásával a telítetlen talajzónába. A keletkező vákuum hatására a szennyezőanyag-fázis elsősorban horizontális irányban az elszívócső felé áramlik. Így a szennyezőfázis leszívása („vákuummal segített szennyezőkinyerés”) és a bioventilláció felváltva megy végbe. Mivel a talajvíz szintje közel változatlan marad, a vákuumozó leszívás során csak kis mennyiségű talajvíz felszívására kerül sor.

A felszín felett a szennyezőfázist és a talajvizet először egy folyadékszeperatorban elválasztják az elszívott talajlevegőtől. Az elszívott levegőt többnyire bioszűrővel, és/vagy aktív szén adszorpcióval kezelik. A folyadékkeveréket olaj-víz szeperatorban választják szét. A kinyert szennyezőanyag-fázist elkülönítve ártalmatlanítják. A vízkezelést például a szennyezők aktív szén adszorpciójával lehet megvalósítani.



Az eljárás megtervezéséhez a talajmechanikai paraméterek, a hatótávolság és az *in situ* lebomlási sebesség meghatározása mellett az alábbi vizsgálatok is szükségesek:

- a könnyű, nem vizes fázisú folyékony szennyező vizsgálata (aromás CH tartalom, forráspont, ásványolaj eredetű szénhidrogén megoszlás, viszkozitás),
  - a könnyű, nem vizes fázisú folyékony szennyező visszanyerési tényezőjének meghatározására szolgáló teszt,
- valamint a vákuum és a talajvízszint mérése az elszívási ponttól való távolság függvényében.

### Alkalmazás

- Különösen alkalmas kőolaj-termék fázisok eltávolítására.
- A kezelés finom homoktól a kavicsig terjedően elvégezhető.

### Előnyös jellemzők

- A vízkitermelés és a levegő elszívás nem jelentős mértékű, ezért viszonylag kisméretű kezelő berendezések szükségesek és a kezelési költség is alacsony.
- A legfőbb előnye az eljárásnak az, hogy horizontális irányú szennyezőfázis áramlást hoz létre, így elkerülhető a szennyezőfázis transzportja a mélyebb rétegek felé.

### Hátrányos jellemzők

- Különösen dízelolajok leszívása esetén a vákuum szivattyú olyan víz-olaj emulzió képződését okozza, amely már nem szeparálható olaj-víz szeparátorral.
- Az öregedés miatt nagy viszkozitású szennyezőfázisok nehezen kezelhetők.

## 7.5. *In situ* eljárások

### 7.5.1. Áttekintés

Biológiai *in situ* kármentesítési eljárásokként azokat az eljárásokat összegezzük, melyek során a szennyezett talaj (telítetlen talajzóna), vagy a szennyezett felszín alatti víz (telített talajzóna) természetes rétegzettsége változatlan marad. Úgy is kifejezhetjük, hogy az eljárás alkalmazásakor a földtani közeget egy „igen nagy kiterjedésű reaktor”-nak tekintjük, melyben a biológiai kármentesítési folyamat végbemegy. Az *in situ* kármentesítési technikákat akkor alkalmazzuk, ha a szennyezők lebomlását korlátozó tényezők (tápanyag-, vagy oxigénhiány) már nem állnak fenn a talajban. Ezt például megfelelő tápanyagok elnyeletéssel történő bejuttatásával, vagy injektálásával, illetve levegőztető eljárásokkal érik el. Az *in situ* eljárások a következő előnyös jellemzőkkel rendelkeznek:

- a föld feletti építmények lebontása, a talaj kitermelése, az épületek biztonságáról való gondoskodás, a talajszállítás és a kitermelt talaj visszatöltése nem szükséges;
- alkalmazható a területen folyó tevékenységek folytatása mellett (gyártás, közlekedés, lakóterületi tevékenységek);
- a természetes talajszerkezet és funkció megőrzése.

Annak ellenére, hogy talajkitermelésre nem kerül sor, az *in situ* kármentesítés nem minden esetben költségkímélőbb. Minthogy mindig szükségesek olyan kiinduló beruházások, mint a kármentesítési berendezések beszerzése, az *in situ* infrastruktúra kiépítése, vagy a csatlakoztatás az infrastruktúrához, ezért a szennyezett talaj egy bizonyos minimális mennyisége alatt a talajkezelő üzemben történő kezelés alacsonyabb költséggel járhat. E felett a minimális mennyiséghatár felett a környezetszennyezés nagyságának a növekedésével az *in situ* eljárás költségelőnye egyre nagyobb lesz.

A kiterjedten és nagymértékben szennyezett területek kármentesítése gyakran különböző eljárások összekapcsolásával oldható meg legkedvezőbben. Az egyes eljárások alkalmazhatóságát a kármentesítés előkészítése során részletesen meg kell vizsgálni (megvalósíthatósági tanulmány).

### 7.5.2. A telítetlen talajzóna kezelésének eljárásai

#### 7.5.2.1. *In situ* talajműveléses kezelés

Az *in situ* talajműveléses kezelés, vagy más elnevezéssel agrotechnikai kezelés nagyon hasonló az *ex situ* talajműveléses eljáráshoz, a különbség a talajkitermelés műveletének elmaradása. Az *ex situ* eljárástól eltérően, a talajt mintegy 1 m mélységig terjedően kezelik, agrotechnikai gépek alkalmazásával. A talajművelés közben különböző anyagok adagolhatók, például tápanyagok, a pH növelése céljából mész, talajtakaró kéreg. Minthogy a talaj a kezelés révén először fellazul, az oxigénbevitelt is elősegíti az eljárás. Az eljárás kialakításától függően (például talaj-tömörítés görgővel, oxigénfogyasztó anyag bejuttatása, műanyag borítás) az oxigénbevitelt vissza is lehet fogni. Amennyiben szerves tápanyagokat juttatunk be, természetes oldott szerves vegyületek képződnek, amelyeket a csapadék a talaj mélyebb rétegeibe szállít, és ott ezek a vegyületek a kometabolikus folyamatok elősegítéséhez rendelkezésre állnak. Emiatt az *in situ* talajműveléses kezelés hatástartománya nagyobb, mint önmagában a mechanikai kezelése.

A kezelés alkalmazhatósága szempontjából a talajtulajdonságokra vonatkozóan általános érvényű megszorítások nem tehetők. Az anareob eljárások jobban alkalmazhatók kötött talajok esetében, az aerob eljárások pedig a homokosabb, könnyű mechanikai fésű talajoknál. Amennyiben az oxigénbevitel elősegítése érdekében szerkezetképző adalékanyagokat keverünk a kötött talajba, számításba kell vennünk azt, hogy a lecsökkent tömöríthetőség miatt a területhasználat a kármentesítés után korlátozott lehet.

A terület növényzete akadályozhatja az eljárás alkalmazását, kármentesítés előtt szükség lehet a fák eltávolítására.

Az eljárást oly módon kell alkalmazni, hogy a mobilizált szennyezők ásványosítása, vagy immobilizációja megtörténjen mielőtt azokat a csapadék a mélyebb talajrétegekre szállítaná. Megfelelő szondás, vagy gyűjtődrénes monitoringgal az ilyen hatások gyorsan észlelhetők és megszüntetésük érdekében a szükséges intézkedések megtehetőek, például a hiányzó tápanyagok pótlása érdekében.

### **Alkalmazás**

A talajfelszín alatt nem mélyen elhelyezkedő szennyezések esetén alkalmazható. Mivel ezeket túlnyomórészt alacsony oldhatóságú és a talajhoz igen erősen szorbeálódó szilárd anyagok okozzák, az *in situ* talajműveléses kezelés különösen alkalmas a TNT és esetleg a PAH szennyezések kezelésére. Túlságosan magas szennyező koncentráció esetén a szennyezők visszamaradnak, mert a nagyobb szilárd részecskék mikrobiológiai lebontással nehezen kezelhetők.

### **Előnyös jellemzők**

- Nagy költséghatékonyság.
- Olyan szennyezők is kezelhetők, amelyek lebontási feltételei nehezen biztosíthatók.
- Anareob környezet is kialakítható.
- Megfelelő rostos anyagok, például lignin bejuttatásával a humifikációs reakciók sebessége és a biomassza növelhető.

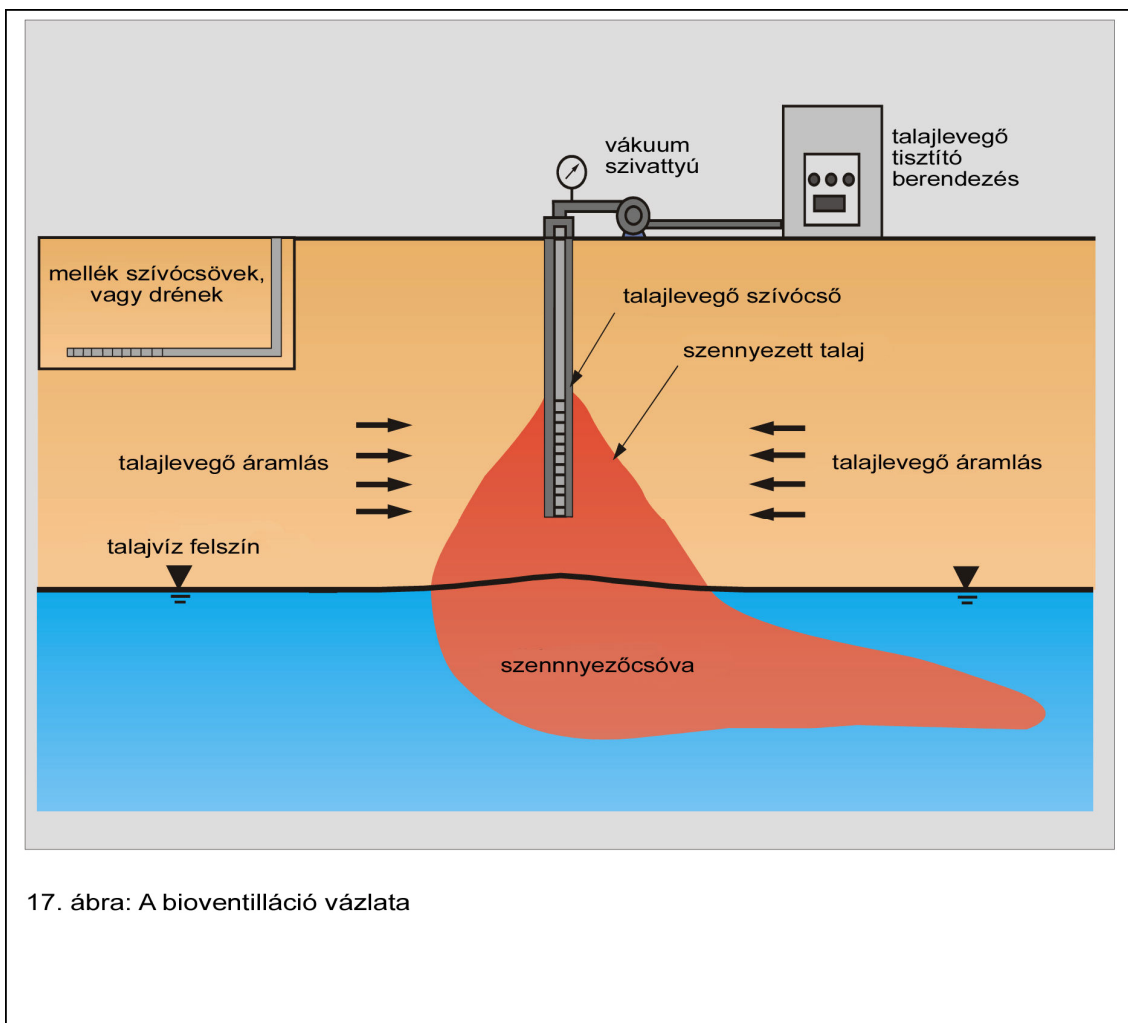
### **Hátrányos jellemzők**

- Az *in situ* talajműveléses eljáráshoz csak bizonyos talajoknál alkalmas.
- Nagyobb méretű szennyező részecskéket nem tartalmazhat a talaj.
- Igényes tényfeltárás szükséges.
- Az *in situ* talajműveléses eljárás gyakorlati alkalmazására vonatkozóan kevés tapasztalat gyűlt össze (2005-ig).

### **7.5.2.2. Bioventilláció**

A bioventilláció a telítetlen talajzóna kezelésére rendelkezésre álló egyetlen *in situ* mikrobiológiai eljárás. A technológia a talajlevegő elszívásán alapul. Az ezáltal keltett nyomáskülönbség hatására a légköri levegő bejut a talajba, biztosítva ezzel a szennyezők aerob lebomlásához szükséges oxigénellátást. Az eljárás másik változata szerint az atmoszférikus levegőt injektálással is be lehet juttatni. Tápanyagok bevitelére is szükség lehet, ami sóoldatokkal való öntözéssel, vagy horizontális drének segítségével végzett

elnyeletés útján valósítható meg. Gáz halmazállapotú tápanyagok (pl.  $N_2O$ ) bejuttatása is lehetséges. A bioventilláció eljárásának vázlatát a 17. ábra mutatja be.



Ezen eljárás alkalmazásakor az egyik legfontosabb feladat a megfelelő légáramlás biztosítása a talajban. Ennek érdekében különösen az elszívó kutak elhelyezésének geometriáját, az aktív, vagy passzív levegőztetés mértékére vonatkozó követelményeket, és a felület szigetelés hatását kell számításba venni. A bioventillációs eljárás speciális előkészítő vizsgálata többek között a szivócső átmérőjének meghatározása.

A szennyezők nagy koncentrációja a talajpórusok elzáródását okozhatja. Ekkor az oxigénellátás hirtelen lecsökken. Ilyenkor esetleg pulzáló talajlevegő elszívás, vagy a levegőáramlás irányának célszerű megválasztása levegőinjektálás és levegő elszívás váltakozó alkalmazásával javítható az oxigénellátás. Levegő injektálást azonban csak akkor szabad alkalmazni, ha nagymértékben illékony szennyezők nincsenek jelen, vagy a szivócsövek elrendezése biztosítja, hogy a levegőinjektálás nem indukál szennyezett talajlevegő-transzportot a nem szennyezett zónákba. Emellett biztosítani kell az injektált levegő teljes olajmentességét, ami speciális tartozékokat, vagy berendezést igényel. Amennyiben a kezelendő szennyező anyag illékony, az elszívott talajlevegőt kezelni kell (például aktív szén szorpcióval, vagy biofilterrel). A katalitikus utánégetés többnyire csak akkor használható, ha nagy koncentrációban van jelen a szennyező anyag a

gázfázisban. Ebben az esetben azonban a biomassza gyakran olyan mértékben károsodik, hogy a bioventilláció már nem lehetséges.

Figyelembe kell venni azt is, hogy a talajlevegő elszívás a talaj kiszáradását eredményezi. A talaj kiszáradás kompenzálható a tápsóoldat elnyeletési sebességének megfelelő beállításával és a tápsó koncentráció ezzel összhangban történő megválasztásával. Az optimális lebontási sebességhez a talajban a maximális víztartó kapacitás 40-60%-át kitevő víztartalom szükséges. Magasabb víztartalom esetén vízzel telített zónák jöhetnek létre, ahol az oxigénbevitelt a levegő nem tudja biztosítani, az alacsonyabb víztartalom esetén ugyanígy csökken a lebomlás sebessége.

A bioventilláció monitorozása egyszerű feladat (9. fejezet), így a lebomlási sebesség értékek jól meghatározhatók, például üzemanyag szennyezésnél telítetlen és átlagosan permeábilis talaj esetén a lebomlási sebesség 0,2–20 mg/kg/nap.

### **Alkalmazás**

Ásványolaj eredetű szénhidrogénekkal (dízelolaj, benzin), aromás szénhidrogénekkal és más hasonló, elsősorban aerob feltételek mellett lebontható vegyületekkel szennyezett talajok kármentesítésére alkalmas.

### **Előnyös jellemzők**

- A viszonylag alacsony  $k_r$  értékkel rendelkező talajok is kármentesíthetők bioventillációval, mivel a levegő viszkozitása a víznél alacsonyabb. A szívás hatástávolságát minden egyes esetben meg kell határozni.
- Igen költséghatékony eljárás.

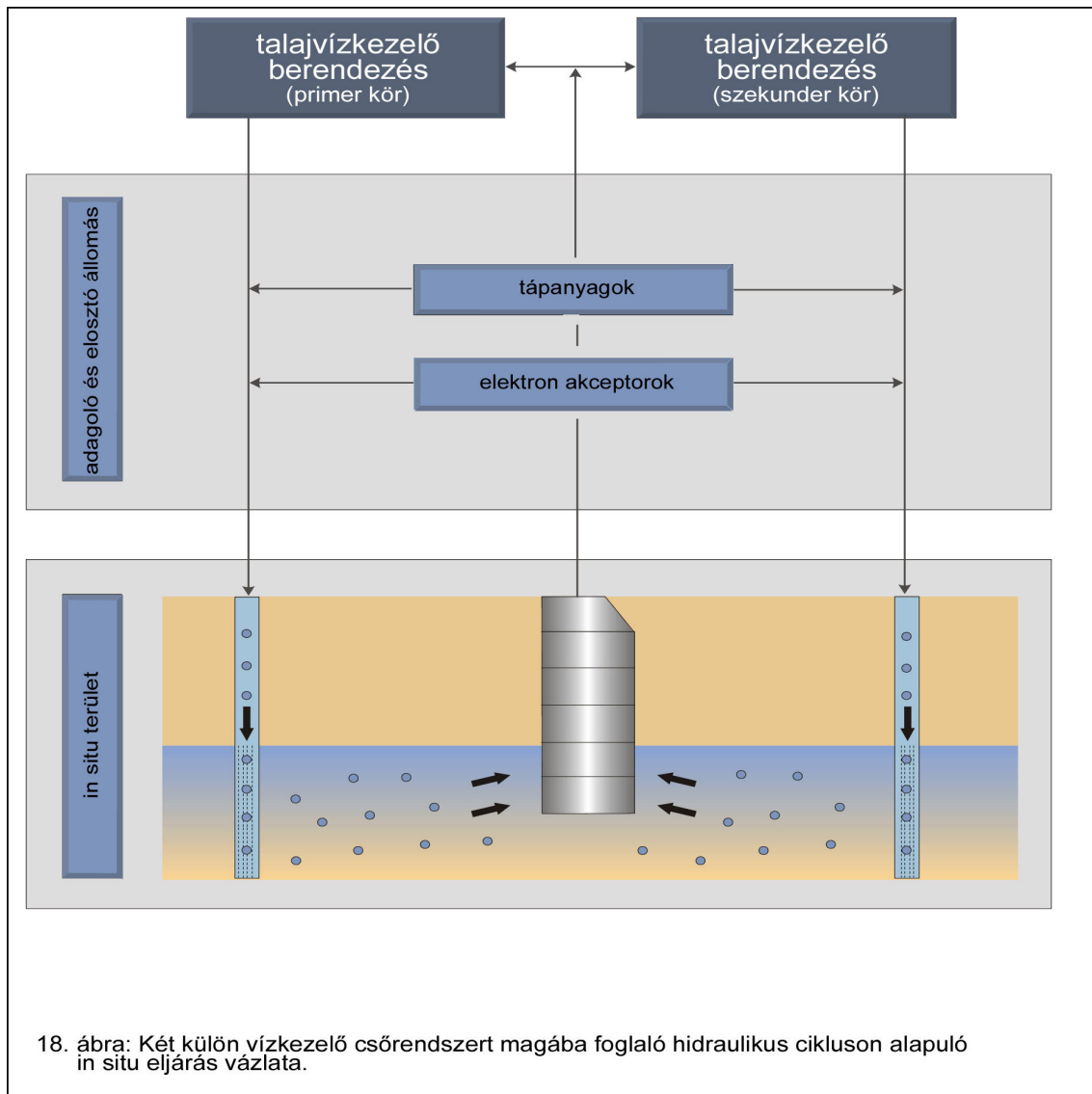
### **Hátrányos jellemzők**

- A talaj inhomogenitása lecsökkentheti a kármentesítés hatékonyságát. Az alacsony permeabilitású területek esetében rendszerint kevésbé áramoltatható át a talajon a levegő, ez akadályozza a szükséges oxigénellátást.
- Rossz permeabilitású talajokban a nagy viszkozitású szennyezők nagy koncentrációja esetén aggregátumok keletkeznek, amelyeknél megfelelő oxigénbevitel és így a jelentősebb mértékű lebomlás is csak azok határfelületén megy végbe. Ezek az aggregátumok közelítőleg a tiszta szennyezőanyag-fázisoknak felelnek meg, melyek lebontásához nagyon hosszú idő szükséges. Emiatt ajánlatos az elérhető lebontási sebességet félüzemi kísérlettel meghatározni.

## **7.5.3. A vízzel telített talajzóna kezelésének eljárásai**

### **7.5.3.1. Hidraulikus körfolyamaton alapuló biológiai eljárások**

A hidraulikus körfolyamaton alapuló biológiai eljárások lényege a felszín alatti víz kiszivattyúzása, és ezt követő kezelése, tápanyagok hozzáadása és a tápanyaggal dúsított, tisztított víz visszajuttatása talajba nyeletéssel (18. ábra).



A szennyezők egy része *in situ* a talajban bomlik le, fennmaradó részét oldott, vagy diszpergált állapotban a talajvízzel együtt szivattyúzzák ki, majd a szennyezőket a vízkezelő berendezésben távolítják el. A szennyezők *in situ* lebomlásának és a talajvízzel történő eltávolításának megoszlása a szennyezők oldhatóságától, az *in situ* lebomlás kinetikájától, és az alkalmazott technológiától függ.

Mint ahogy a talajvíz kitermelés és kezelés magas költségszintű művelet, az eljárást optimalizálni szükséges a kitermelendő talajvíz mennyiségének minimalizálása érdekében. A teljes eljárást, beleértve az *in situ* infrastruktúrát, a kitermelő és elnyelő kutak elhelyezését és méretezését például szimulációs modell segítségével lehet megtervezni. Az egyes kutak megfelelő elhelyezésével vízszintes, vagy függőleges irányú talajvízáramlást lehet előidézni. A függőleges irányú talajvízáramlás elősegítése kedvezőbbé teszi a tápanyagellátást. A talajvíz kitermelő kutakat úgy kell elhelyezni, hogy a szennyezők a területről ne távozhassanak el. Ez oly módon érhető el, hogy az elnyelés a szennyezett terület határán történik, a vízkitermelés pedig a központi részén. A kutak megfelelő elhelyezésével biztosítható, hogy a bejuttatott tápanyagok ne jussanak a reakcióterén kívülre. Ezt el lehet érni úgynevezett védő-elnyeléssel, vagy a víztartó réteg bentonit

résfallal való körülzárásával. A megfelelő talajvíz áramlási irány fenntartásához szükséges lehet a kitermelt víz egy részének felszíni vízbe bocsátása.

A talajvíz vas- és mangántartalmát (szennyvíztisztító berendezés alkalmazásával) el kell távolítani a talajba nyelés előtt, hogy az eltömődést a következő kezelési műveleteknél és az elnyelő berendezéseknél elkerüljük. A nitrogén- és foszforellátáshoz szükséges tápanyagokat a megtisztított talajvízhez adagolják. Karbamidot és foszforsavat alkalmaznak, amelyeknek az az előnye, hogy nem növelik túlságosan a talajvíz sótartalmát. Amennyiben a talajvíz kémhatása túl savanyú, a foszforsav helyett polifoszfátok adagolása ajánlható, a karbamid helyett kálium-nitrát alkalmazható. Ennek előnye az, hogy nem fogyaszt elektron akceptort, sőt nemcsak nitrogén forrásként, hanem elektron akceptorként is alkalmazható (lásd az alábbiakban).

Elektron akceptorként legtöbbször hidrogén-peroxidot ( $H_2O_2$ ), vagy nitrátot ( $NO_3$ ) alkalmaznak. Az adagolás nem lehet korlátlanul nagy mértékű, mert túlságosan intenzív adagolás esetén gázbuborékok keletkeznek a víztartó rétegben, amelyek azt hidraulikusan csaknem átjárhatatlanná tehetik. A gázbuborékok feloldása komoly műszaki problémát jelent. Két elektron akceptor együttes bejuttatása is lehetséges. A közelebb fekvő zónában a hidrogén-peroxid tartja fenn a lebomlási folyamatokat, míg a nitrát távolabbra jut el és a denitrifikációs reakciók az oxigénmentes zónában játszódnak le.

Amennyiben a kitermelt, majd megtisztított vizet nem termelik vissza a talajba, hanem felszíni vízfolyásba bocsátják, akkor a víztartó tápanyag ellátásához tiszta vízzel készített tápanyagoldat használható.

### **Alkalmazás**

- Valamennyi, a biológiailag hozzáférhető szennyező lebontására alkalmas.
- Mind aerob, mind anareob lebontási eljárások végrehajthatók.
- A víztartó szükséges minimális hidraulikus permeabilitásának értéke  $k_r \geq 10^{-4}$  m/s, egyedi esetekben alacsonyabb permeabilitás értékek esetén is alkalmazható az eljárás.

### **Előnyös jellemzők**

- Bizonyos homogenitással még rendelkező víztartók az indukált talajvíz-áramlási irányok jól sikerült megválasztása esetén kezelhetők ezzel az eljárással.
- Változatos módok és lehetőségek állnak rendelkezésre az eljárás helyi feltételekhez való adaptálására kisebb zónákra kiterjedő különböző talajvíz áramlási rendszerek létrehozásával, amelyek révén a szükséges tápanyagok gyorsan a szennyezők lebomlásának helyére szállíthatók.
- Gyakran ez a felszín alatti víz *in situ* mikrobiológiai kezelésének leggyorsabb módszere.

### **Hátrányos jellemzők**

- A helyszíntől függő, több hónaptól több évig terjedő minimális kármentesítési időtartam, amely nem csökkenthető még magas költségek árán sem.
- Nagy beruházási (vízkezelő berendezések) és üzemeltetési költségek (és magas energiaigény).
- Kiterjedt vegyszerhasználat és nagy mennyiségű szennyező anyag.

- Intenzív monitoring szükséges a nem megfelelő működés felismerése és a szükséges korrekciós intézkedések megtétele érdekében.
- A víz víztartóba történő elnyeletésekor eltömődés (Fe, Mn) és más káros jelenségek léphetnek fel, amelyek a visszasajtoló kutak felvevőképességének csökkenéséhez vezetnek (a talajrétegek lezárása biomasszával, a finomszemcsés talajrészecskék áthalmozása túl nagy elnyeletési sebességek esetén). Különösen akkor léphet fel eltömődés és biotermészék képződés, amennyiben az elnyeletett vizet oxigénnel dúsítjuk, hidrogén-peroxidot, vagy nitrátot viszünk be. Emiatt a kármentesítés megkezdésekor először is az elnyelető kutakat megfelelően kell méretezni.
- Szükséges lehet a kutak regenerálása: a regenerálás savak segítségével lehetséges anélkül, hogy a víztartóban lévő biotermészék károsodna.

### 7.5.3.2. Levegő bekeverés (biosparging, airsparging)

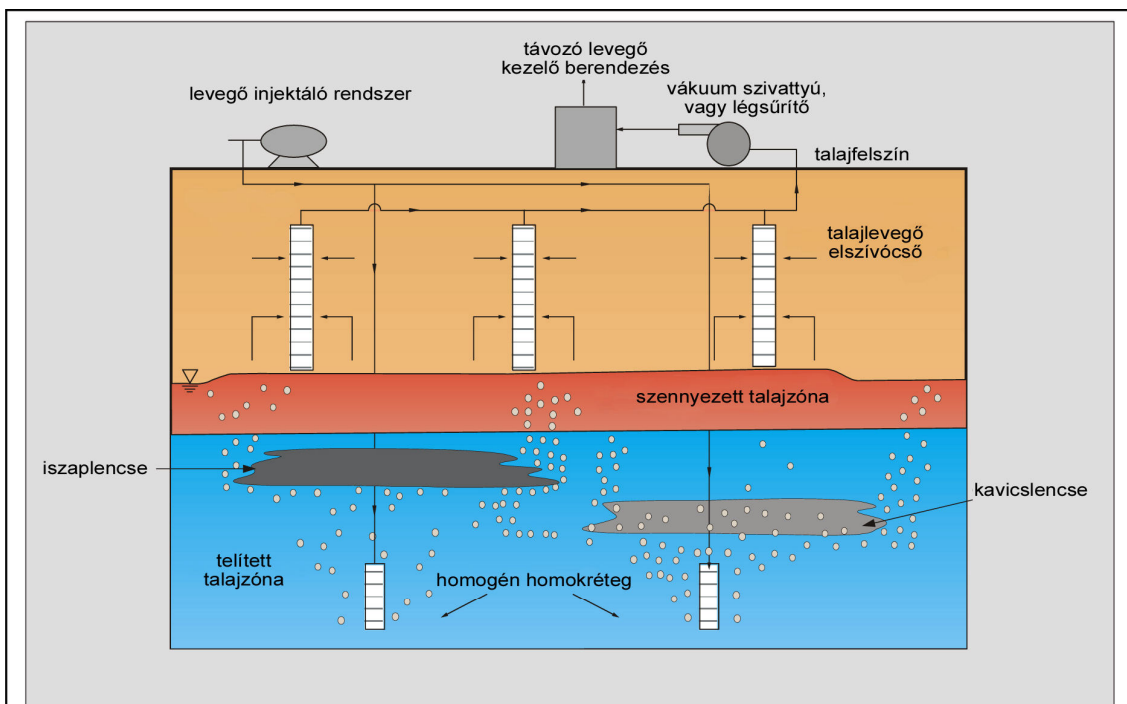
A levegő bekeverés (angolul biosparging, air sparging) alkalmazásakor olajmentes atmoszférikus levegőt fúvatnak be a víztartóba. Az injektálás hatására kicsiny, szerteágazó csatornákból álló kúp alakú zóna képződik, ezen keresztül áramlik be a levegő a talaj megfelelő zónájába. Minthogy a kis csatornákon kívül a folyamatok lejátszódását már a diffúzió szabályozza, követelmény, hogy nagymértékben elágazó csatorna zóna és nagy nyílásszögű hatáskúp alakuljon ki. Ennek elérése érdekében olyan befúvási nyomást kell választani, amely csak kismértékben haladja meg az injektálási pont feletti vízszint nyomását. A pulzáló levegőbefúvás is kedvező hatású lehet az áramlási csatornák elágazásainak keletkezése szempontjából. A levegő bekeverés eljárása csak akkor alkalmazható, ha a bekeverési pont egyértelmű biztonsággal a szennyezés alatt helyezhető el. Amennyiben jelentős mértékű talajvízáramlás áll fenn, akkor a befúvás hatáskúpján kívüli zónákba is irányul oxigén szállítás (áramlási transzport).

A levegő bekeverés elősegíti az illékony szennyezők *in situ* sztrippelését, a szennyezők deszorpcióját, és a talajvíz oxigéntartalmának növelésével a mikrobiológiai lebomlást.

A nagymértékben illékony szennyezők esetében nyilvánvalóan a sztrippelés játssza a fő szerepet a szennyező eltávolításában. Nehezen lehet mennyiségileg megadni a biológiai folyamatok részarányát. Amennyiben a szennyezők aerob feltételek mellett csak rosszul bonthatók le, akkor kizárólag *in situ* sztrippelés történik (például a nagyobb mértékben klórozott alifás vegyületek esetében). A kismértékben illékony, de aerob feltételek mellett lebontható szennyezők (például ásványolaj eredetű szénhidrogének) esetében a sztrippelés alárendelt szerepet játszik, és a levegő bekeverés lényegében csak a lebontáshoz szükséges oxigént biztosítja.

A mikrobiológiai lebomlás elősegítése érdekében kiegészítő tápanyagok vihetők be a biosparging kutakon, vagy külön elnyelető kutakon keresztül (19. ábra). Minthogy a szennyezők a telítetlen talajzónába továbbítódnak, a levegő bekeverés eljárásához gyakran talajlevegő elszívást is kapcsolnak. A levegőbefúvás és -elszívás aránya többnyire 1:5 – 1:10. Az eljárás megtervezéséhez általában félüzemi kísérlet szükséges. Erre a célra többnyire egyetlen levegő bekeverő kút elegendő. A levegő bekeverés helyétől meghatározott távolságokban szűrővel körülvett piezoelektromos érzékelőket kell telepíteni a telítetlen és a telített talajzónában is. A levegőbefúvás hatáskúpjának mérete meghatározható az érzékelőkkel mért paraméterekből (talajvízszint változás, talajvíz oxigén koncentráció, a nagymértékben illékony szennyezők koncentrációja a talajlevegőben).

A levegő bekeverés üzembe helyezését követően a talajvízszint egy rövid ideig megemelkedik, majd néhány órán belül visszasüllyed az eredeti szintre.



19. ábra: A levegő bekeverés (biosparging, airsparging) eljárásának sémavázlata

### Alkalmazás

- Illékony és kevésbé illékony szennyezők eltávolítására is alkalmas.
- Nagyon homogén szerkezetű víztartó szükséges az alkalmazásához.
- A víztartó szükséges minimális hidraulikus permeabilitásának értéke  $k_r \geq 10^{-4}$  m/s, ennél alacsonyabb érték esetén kifejezetten behatároltan alkalmazható az eljárás.

### Előnyös jellemzők

- Költséghatékony eljárás.
- Mivel a telítetlen talajzóna is feldúsul oxigénben, ezért a mikrobiológiai lebomlást ott is segíti.

### Hátrányos jellemzők

- Amennyiben a víztartó rétegben inhomogenitások vannak – például alig permeábilis iszaplencsék elterelik az áramlási csatornákat és így az ezek feletti zónák nem érhetők el a kezeléssel – akkor az eljárás hatékonysága kisebb.
- A kis vastagságú vízadók esetében a levegőbefúvás kialakuló hatáskúpja nagyon kis méretű, ezért nagy számú levegőbefúvó cső szükséges, az eljárás gazdaságtalanná válik.

- Nagy mélységben elhelyezkedő szennyezések esetén a vízszlop nyomásának legyőzéséhez nagyon nagy nyomás szükséges, ezért ennek megfelelő teljesítményű, ugyanakkor viszonylag drága berendezések szükségesek.
- Magas oldott Fe-koncentráció esetén a vasoxid, nagyon hatékony mikrobiológiai lebomlás esetén pedig a biomassza veszélyt jelent a víztartó elzáródása szempontjából.

### 7.5.3.3. Talajvíz keringető kutak

A különböző talajvíz keringető kutak különféle, speciális kialakítású változatainak két alapvető közös működési jellemzője van:

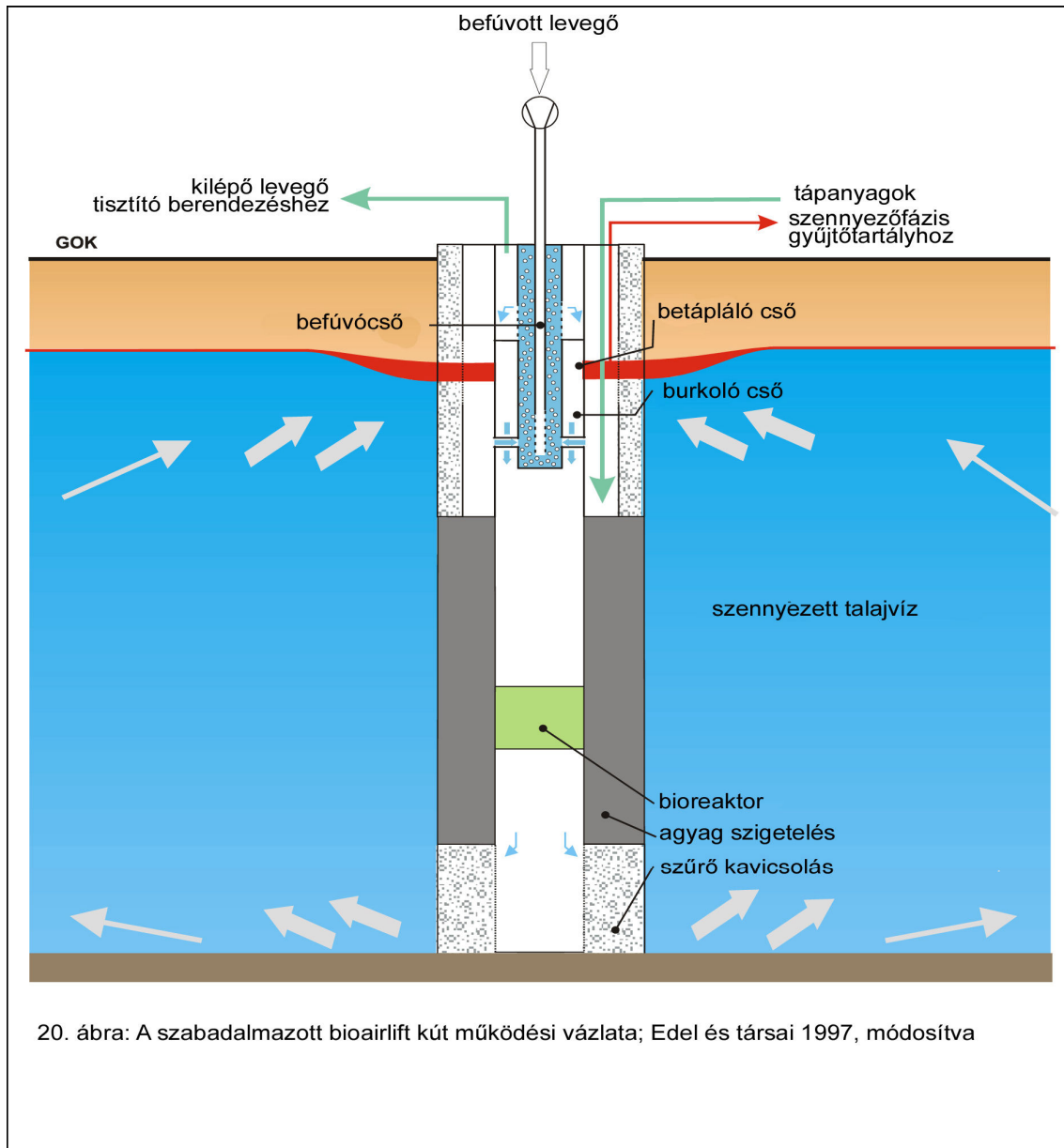
- Nagyerejű áramlási hullám keltésével talajvíz cirkulációt hoznak létre, amelynek eredményeképpen a környező víztartóban intenzív talajvízáramlás jön létre, ez biztosítja az esetleg bejuttatott tápanyag hatékony szállítását. Az indukált talajvízáramlás irányulhat a talajvízszint felől a víztartó fekéjének az irányába, vagy eltérő kútkialakítás esetén ellenkező irányba is.
- A kúton belül az illékony szennyezők sztrippelődnek, a szennyezett elszívott levegőt *ex situ* tisztítják.

Lefelé irányuló áramlás esetén a talajvízszint emelkedik, felfelé irányuló áramlás esetén pedig csökken. Amennyiben LNAPL típusú (könnyű, nem vizes fázisú folyadék) szennyezőfázis van jelen, akkor ez a fázis a talajvízszint csökkentés révén a csökkenés helyén összegyűjthető és lefölközhető lehet. DNAPL (nagy sűrűségű, nem vizes fázisú folyadék) szennyezőfázis jelenléte esetén a szennyező a lefelé irányuló áramlással bejuthat a kútba és ott megfelelő göznyomás alkalmazásával sztrippelhető és eltávolítható.

A talajvíz keringető kutak fő feladata az oldott szennyezők sztrippelése, valamint a könnyű és nagy fajsúlyú szennyezőfázisok eltávolítása. Az *in situ* lebomlás lehetősége a kutak megfelelő módosításával hatékonyan elősegíthető. Példaként a következő technikák említhetők meg: az elpárologtató vákuumozó kút (VEW), valamint a kúton belüli sztrippelés és koaxiális talajvíz levegőztetés a szabadalmaztatott bioairlift-kúton belül működő kombinált talajvíz kitermelő és elnyelő rendszerrel (20. ábra). A bioairlift rendszerű kút működését alábbiakban mutatjuk be.

A kút talpszintjén és a talajvízszint magasságában szűrés történik. A két zóna teljes ketős bélésű csővezéssel van ellátva, a két bélésű cső közötti gyűrűstérben bentonit záróréteg helyezkedik el. A kútkonstrukció levegőbefúvó csövet, betápláló csövet és burkolócsövet foglal magába a 20. ábrán látható elrendezésben. A kútba az injektáló cső lándzsáján keresztül atmoszférikus levegőt nyomtatnak be a kút vízszintje alatt. Ezáltal a mamutszivattyú elvének megfelelően felfelé irányuló vízáramlás jön létre. Az illékony szennyezők eközben sztrippelődnek. A keletkezett vákuum hatására a burkolócsövön keresztül beáramlik a talajvíz. A víz-levegő kétfázisú keverék egy, az állandó talajvízszint felett elhelyezett szűrőn keresztül áramlik a betápláló csőbe, ahol a keverék szeparálódik. A szennyezőket tartalmazó kútból távozó levegőt sztrippelik és tisztítják. Minthogy a betápláló csőben a vízszint magasabban van, mint a talajvíz szintje, a kúttalpnál a víz a víztartóba távozik (visszanyelő szint). A talajvíz kivétel és visszajuttatás helye eltérő mélységben van, ezért a környező víztartó zónában talajvíz keringés alakul ki. Ez a zóna igen jól átöblítődik és ezáltal először is hidraulikus úton tisztítódik

meg. (Megfelelő tervezéssel biztosítani kell, hogy a létrehozott áramlás folytán további rétegek ne szennyeződjenek.)



A víztartóban végbemenő *in situ* biológiai lebomlást különböző módokon segítik elő. Először is a kút körülvé zónába a sztrippelés révén oxigénnel dúsított víz áramlik. Minthogy a mintegy 10 mg/dm<sup>3</sup> oxigén koncentráció a vízben gyakran nem elegendő ahhoz, hogy elfogadható időtartamig megfelelő mennyiségű elektron akceptor álljon rendelkezésre a folyamatokhoz, célszerű lehet hidrogén-peroxidot és/vagy nitrátot bejuttatni. Más tápanyagok is bevihetők a kút segítségével.

Emellett a kútba a vízkitermelés és az elnyelés szintje között a szennyezőket lebontó immobilizált baktériumokat tartalmazó permeábilis bioreaktor építhető be. Ezáltal nem csak a víztartóban megy végbe lebomlás, hanem a kúton áthaladó víz is további tisztításon megy keresztül. Minthogy az áramlási sebesség rendszerint túl nagy és a tartózkodási idő a bioreaktorban túl rövid ahhoz, hogy jelentős mértékű lebomlás játszódhasson

le, ez a reaktor aktív szenet is tartalmaz. Így a szennyezők először az aktív szénen kötődnek meg, majd az aktív szén regenerálódik a szennyezők mikrobiológiai lebomlása révén. A reaktor alternatívaként tartalmazhat ioncserélőt a nehézfém ionok eltávolítása céljából. Amennyiben a szennyezők a fennálló feltételek mellett nem eléggé lebonthatók, kizárólag aktív szénrel is megköthetők. Ha a telítetlen talajzóna a szennyezett, akkor a kút jól kialakítható úgy is, hogy a víztartóban lefelé irányuló áramlás jöjjön létre. Ekkor a kút elnyeletési szintjét jóval a talajvízszint fölé kell elhelyezni. A telítetlen talajt ebben az esetben tápanyaggal dúsított vízzel lehet átmosatni. Másrészt a kút össze lehet kapcsolni egy talajlevegő elszívó rendszerrel is. Ebben az esetben a telítetlen talaj bioventillációja jön létre.

### Alkalmazás

- Illékony szennyezőket tartalmazó szennyezések kármentesítése: üzemanyagok, aromás szénhidrogének, klórozott szénhidrogének.
- Az eljárás csak az aerob lebomlási folyamatokat segíti elő, mivel a talajvizet oxigénnel dúsítja. Ennélfogva például az illékony klórozott szénhidrogén vegyületek okozta szennyezések kármentesítésekor nem a mikrobiológiai lebontás, hanem kizárólag a sztrippelés biztosítja a szennyezőanyag-mentesítő hatást.

### Előnyös jellemzők

- Különböző folyamatok (sztrippelés, átmosatás, lebontás) összekapcsolásának kiváló lehetőségét nyújtja az eljárás.
- Teljes egészében kontroll alatt tartható sztrippelés a kúton belül, szennyezett levegő nem juthat a légkörbe.
- A földtani közeg és a talajvíz egyidejű kezelése, az illékony és kevésbé illékony szennyezőanyag-fázisok eltávolítása.

### Hátrányos jellemzők

- Zárt talajvíz cirkuláció nagy valószínűséggel nem érhető el. A szennyezés a nem szennyezett zónákba szállítható amennyiben a vízkitermelési szint és az elnyeletési szint között túl nagy a távolság, vagy inhomogenitások miatt sugárirányú szennyezés elmozdulás történik.
- Az áramlási hullám széleinél elkerülhetetlenül szóródási veszteség lép fel.
- A talajvíz magas vastartalma esetén fellépő eltömődés folytán a kút regenerálása szükséges lehet.
- A szennyezés teljes összegyűjtése érdekében nagyon sűrű kútelhelyezés lehet szükséges, ebből magas költségek adódnak.
- A tisztítási célkitűzések gyakran csak mikrobiológiai lebontással kombinálva érhetőek el.

#### 7.5.3.4. Passzív *in situ* mikrobiológiai eljárások (biológiai védőfal, bioscreen eljárások)

Az angol bioscreen kifejezés a passzív *in situ* mikrobiológiai eljárásoknak feleltethető meg, így nagyszámú különböző eljárást foglal össze. Ezeknek alig jelölhető meg közös sajátossága. A legtöbb ilyen eljárás *in situ*, azaz a talajlevegő, vagy a talajvíz kitermelése nélkül működik (kivéve a zárt áramlási körfolyamattal működő kútrendszerek,

„injection loop”, lásd lejjebb). Az eljárások legtöbbjét meghatározott keresztmetszetekben, a szennyező csóva végének közelében, vagy végénél alkalmazzák, egy részüket viszont közvetlenül a szennyezőforráson belül. Az alábbiakban két passzív *in situ* mikrobiológiai eljárást mutatunk be részletesebben: az *in situ* reaktív zóna eljárást és a permeabilis reaktív kezelőfal eljárást.

### ***In situ* reaktív zóna**

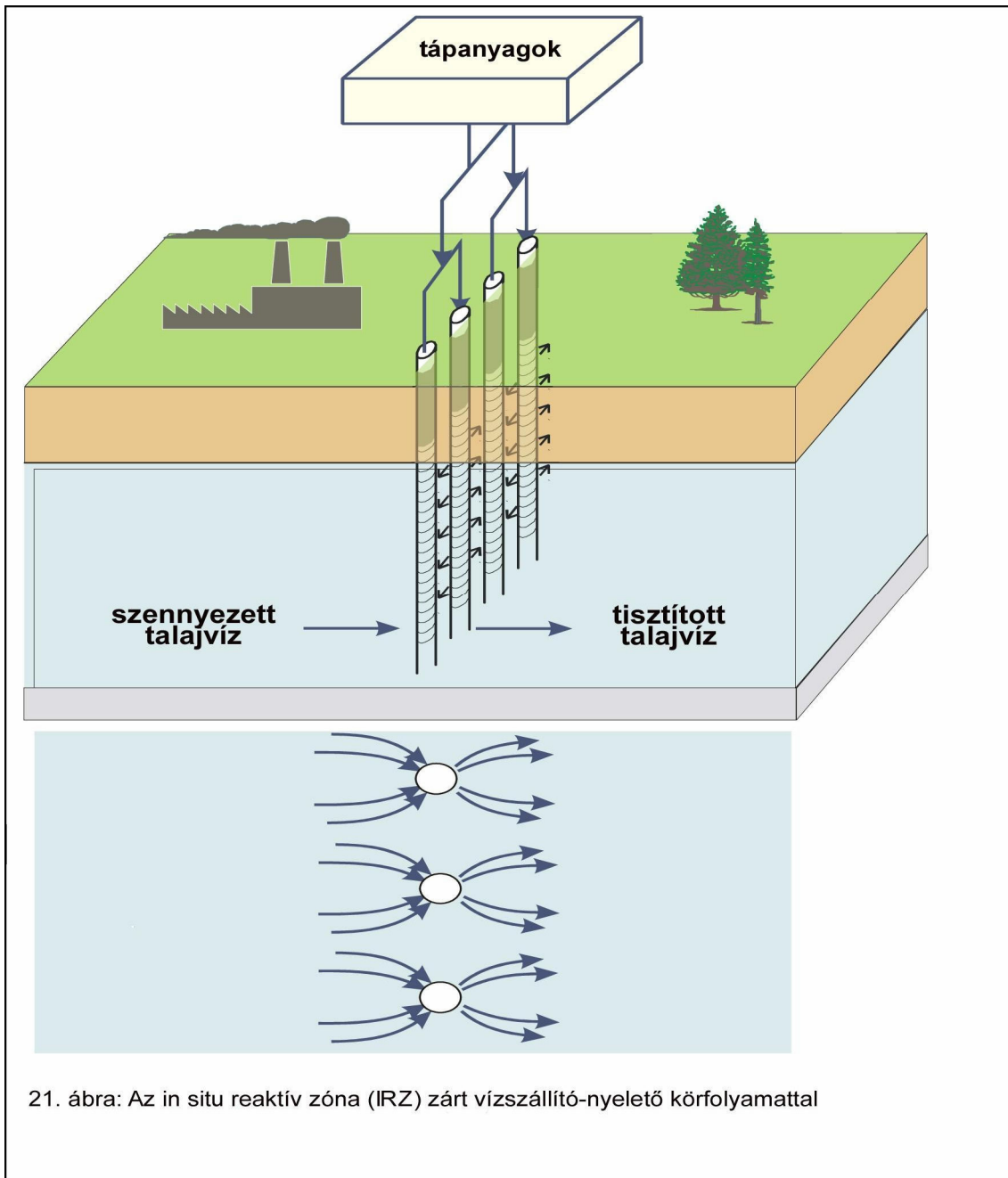
Az *in situ* reaktív zóna (IRZ) a talajvízáramlás irányára merőleges sorban, a szennyezőcsóván belül (csóva keresztmetszetben), vagy a szennyezőforrásnál egymáshoz közel elhelyezett talajvíz kutakból áll. Ezekbe a kutakba a nem klórozott szennyezők lebomlásának elősegítése érdekében elektron akceptorok (például  $H_2O_2/NO_3^-$ ) oldatát, vagy a klórozott szennyezők lebomlásának elősegítése érdekében elektron donorok (például laktátmelasz) oldatát injektálják (pulzáló injektálás). Egy ilyen rendszerrel stimulálható a honos mikrobapopuláció alkalmazkodása az új redox viszonyokhoz és elősegíthető, hogy megfelelő szennyező lebontási aktivitás fejlődjön ki.

Az aerob lebontási folyamatok elősegítése érdekében az úgynevezett „oxigén-leadó vegyületet” (szabadalmazott néven OCR) alkalmazható. Az OCR magnézium-peroxid készítmény, amelyből a vízzel érintkezésbe jutva oxigén fejlődik. Az OCR vegyületet tartalmazó palackok a talajvíz kutakba függesztve, vagy talajvízszint mérési helyeken bejuttatva akár 300 napon keresztül is oxigént fejleszhetnek. Amikor az OCR kimerült, a palackok egyszerűen cserélhetők. Az ilyen adagoló eszközök jellemző konstrukciós anyaga a PVC. Az átmérő mintegy 15 cm, az egyes talajvízszint mérési helyek közötti távolság 1,5 m. Az OCR-vel feltöltött mérési helyeken kisebb a permeabilitás, mint a környező víztartóban, az áramlási irányban ettől felfelé konvergens, lefelé pedig divergens talajvízáramlás alakul ki. Az adagolási helyeket egymáshoz képest lépcsősen eltolva is elrendezhetjük (két egymás mellett elhelyezett, lépcsőzetesen eltolt, a talajvíz áramlási irányra merőleges mérési sor).

Az anareob lebontáshoz legtöbb esetben szükséges elektron donorokat úgynevezett „hidrogén-leadó anyagok” (szabadalmazott néven HRC) adagolásával juttatják be. Ezt a készítményt többnyire az illékony klórozott szerves vegyületek *in situ* lebontásához használják. A HRC nagymértékben viszkózus, oldhatatlan poliacetát, melyet közvetlen besajtolással injektálnak. A talajvízzel hidrolizálva laktátot képez. A laktát közbenső vegyületen, piruváton keresztül acetáttá oxidálódik. Ezáltal létrejön a klórozott szerves vegyületek redukív lebomlásához szükséges redukáló egyenérték. Az acetát a honos mikroorganizmusok növekedési tápanyagaként szolgál.

Nagy kiterjedésű szennyezések esetében egyszerű injektáló rendszerek többnyire már nem alkalmazhatók, vagy nem gazdaságosak. Ebben az esetben alkalmazzák a zárt áramlási körfolyamattal működő injektáló kút rendszereket (21. ábra). Ezek lényegi eleme a talajvízáramlás irányára keresztben elhelyezett, egymáshoz közvetlenül kapcsolódó, felváltva kitermelő, illetve nyelető kutakból álló kútsor. Koncentrált tápanyagot juttatnak be a talajvizet szállító zárt áramlási körökbe.

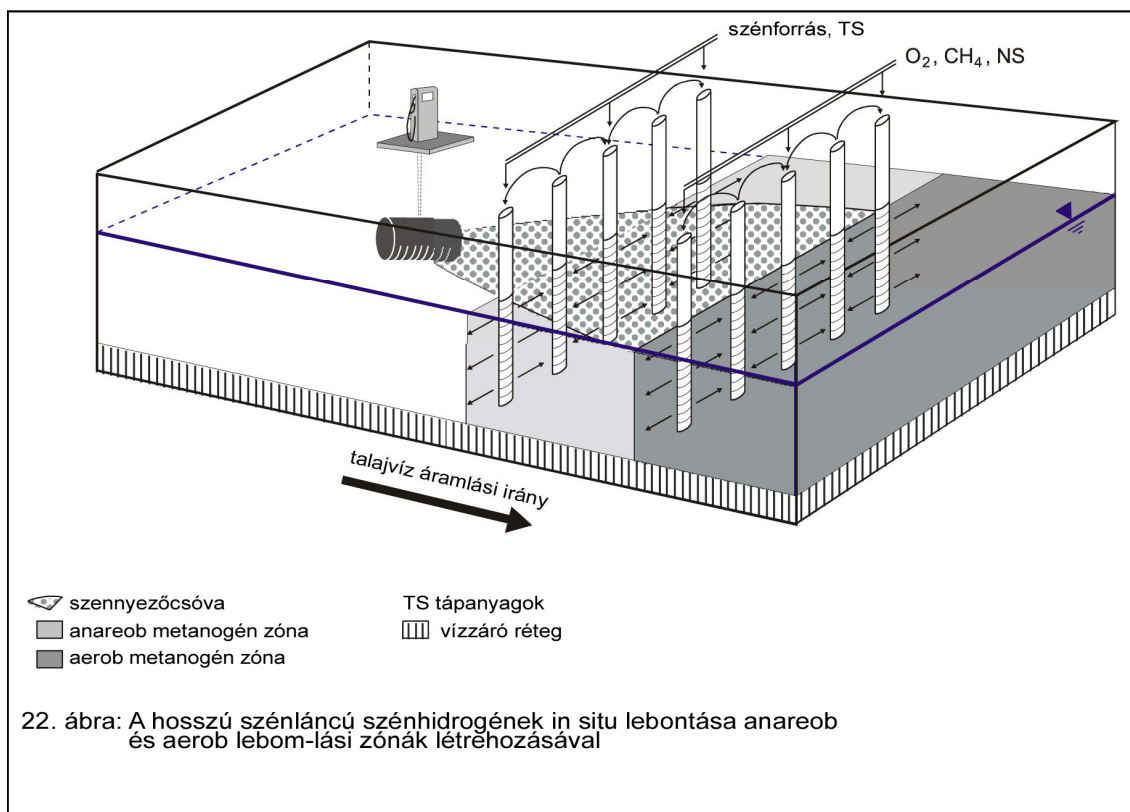
A pontonkénti elnyeletés és az ehhez kapcsolódóan indukálódó, a talajvízáramlásra keresztirányú áramlás által a bejuttatott tápanyag egyenletes elkeveredése érhető el a talajvízben, így a keresztmetszet minden pontjában optimális lebomlási feltételek jönnek létre.



A talajvízáramlás irányában egymás mögött különböző redox zónákat lehet létrehozni, amelyekben például az illékony klórozott szerves vegyületek teljesen lebonthatók szervesen (22. ábra).

#### Alkalmazás

- Nem klórozott szennyezők lebontása.
- Klórozott szerves vegyületek lebontása (dehalorespiráció).



### Előnyös jellemzők

- Különböző hidrogeológiai viszonyok melletti alkalmazására széles körű tapasztalat áll rendelkezésre, különösen az Egyesült Államokban.
- Alacsony költségek.
- A hagyományos eljárásokhoz képest a kármentesítés gyorsabban sikerre vihető.
- A magas árszintű oxidáló, illetve redukáló reagensek (ORC, HRC) mellett rendelkezésre állnak olcsó alternatív anyagok is (nitrátok, melasz).

### Hátrányos jellemzők

- Nagy kiterjedésű szennyezések esetén zárt áramlási körfolyamattal működő injektáló kút rendszerek alkalmazása szükséges.
- Anareob feltételek mellett a metánképződés elsőrendű fontosságú lehet.

### Permeábilis reaktív kezelőfal

Amennyiben a szennyező források nem, vagy nem megfelelő mértékben hozzáférhetők a kármentesítési beavatkozás számára, a szennyezők lebontása csak a szennyező csóvában lehetséges. Leggyakrabban kicsiny szennyező terhelés kezelésére alkalmasak az ilyen típusú eljárások, amelyek csak kockázatcsökkentésre szolgálnak, minthogy a szennyező forrást nem kármentesítik. Ezek közül a legnagyobb jelentőségű a permeábilis reaktív kezelőfal néven ismert eljárás. A kezelőfalak víz által átjárható falszerű építési elemek, amelyeket töltőanyaggal (reaktív közeg) töltenek fel. A talajvíz keresztáramlik az áramlási irányra többnyire keresztirányban elhelyezett gáton. A reaktív kezelőfal alkalmazásakor a talajvízben oldott szennyezőket a töltőanyag vagy megköti, visszatartva azokat, vagy reakció megy végbe a töltőanyag és a szennyezők

között. A talajvízáramlást irányító szerkezeti elemek geometriai kialakítása szerint megkülönböztethető a függőleges terelőfalak és kapunyílások kombinációjából álló, valamint az áramlás számára teljesen átjárható gátkonstrukciók.

Ezek a rendszerek többnyire hosszú élettartamúak, kevés karbantartást igényelnek, vagy nincs is szükség karbantartásukra, tápanyagot a működésük folyamán nem kell bejuttatni. A biológiai reaktív kezelőfalak szerves hulladékokat (komposzt, faforgács, szennyvíziszap, stb.) és ehhez kapcsolódóan például a pH korrekciója céljából mészkövet tartalmazhatnak. A szerves hulladék tápanyagforrásként, a permeabilitást fenntartó szerkezeti anyagként és baktériumforrásként szolgál. Alkalmazhatók olyan vivőanyagok (például aktív szén) is, melyeknek a felületére a szennyezőket lebontó speciális mikroorganizmusokat vittek fel. Amennyiben a reaktív kezelőfalat a kezelés teljes időtartamára hozzuk létre, akkor a tápanyagok teljes mennyiségét a tömegmérleg alapján kell kiszámítani. Ezzel kapcsolatosan figyelembe kell venni, hogy a szennyező lebomlással párhuzamosan más, azzal versenyző folyamatok is végbe mennek. A reaktív kezelőfalak olyan módon is megépíthetők, hogy a bioreaktív anyagok cserélhetők, vagy regenerálhatók legyenek.

A kezelőfalba történő beépítés előtt az anyagokat homogenizálni kell, hogy elkerüljük kitüntetett áramlási irányok létrejöttét a reaktív kezelőfalon keresztülhaladó áramlásban. Általában a reaktív kezelőfalakat úgy tervezik, hogy a hidraulikus permeabilitásuk a környező víztartó permeabilitásának 10-100-szorosa legyen. A permeabilitás rendszeres monitorozása szükséges, mivel csapadékképződési reakciók eredményeképpen a permeabilitás csökkenhet, ennek következtében az áramlás megkerülheti a kezelőfalat. A reaktív kezelőfal megtervezendő vastagsága a következő tényezőktől függ: a talajvíz áramlási sebessége a kezelőfalon belül (azaz a tartózkodási idő), a szennyezők koncentrációja, a lebomlás sebessége és a lebontás előírt mértéke. Ezeknek a tényezőknek a kezelési időtartam alatt bekövetkező változásait is figyelembe kell venni. A talajvíz reaktív kezelőfalon keresztül történő átfolyása szükség esetén elősegíthető az áramlás továbbszivattyúzásával folyásirányban. Numerikus talajvíz modellek segítségével szolgálhatnak a reaktív kezelőfalak tervezésekor.

### **Alkalmazás**

- A rendelkezésre álló üzemi méretű tapasztalatok korlátozott számúak (Németország, 2005).
- Denitrifikációs vagy ún. „fémgátak” létrehozása, ahol a nehézfémek biológiai kicsapódása következik be.
- Illékony klórozott szerves vegyületek dehalogénezése.

### **Előnyös jellemzők**

- Alkalmazható abban az esetben is, ha a földtani közeg geológiai szerkezete nem homogén.
- Alkalmazható, amennyiben a szerves szennyező oldhatósága kicsi, vagy a szennyező hidrofób jellegű, valamint ha a szennyezők visszadiffúziója a talajvízbe kis sebességű.
- Jól használható nagyterjedésű szennyezett területek esetében, ahol az aktív eljárások alkalmazása nem célszerű.
- Alacsony működési költségek.

- A szennyezett terület használatba vehető, mivel a kármentesítési létesítmény a terület határán helyezkedik el.

### **Hátrányos jellemzők**

- Üzemi méretű projektekkal kevés a rendelkezésre álló tapasztalat (2005-ig).
- Alig állnak rendelkezésünkre ismeretek a hosszú távú stabilitásra vonatkozóan, mivel a kármentesítés hosszú ideig tart.
- A rendszer hosszú távú működésére csak a rövid időszak alatt végbemenő folyamatok hosszú időtartamra való kivetítésével lehet közelítő megállapításokat tenni.
- Viszonylag hosszú ideig tartó monitoring szükséges.

### **7.5.3.5. A monitorozott természetes szennyezőanyag csökkenés (MNA)**

Meghatározott esetekben a monitorozott természetes szennyezőanyag csökkenés a szennyező-csóva elfogadható időtartam alatti megszűnéséhez vezet (amennyiben a szennyezőforrás kármentesítésre került, vagy a környezettől elzárták). A terület jellemzőitől függ az, hogy a tényfeltárás helyén várhatóan bekövetkezik-e ez, vagy nem. A természetes szennyezőanyag csökkenés az adott terület sajátossága, és csak akkor tekinthető valós „kármentesítési beavatkozási változatnak”, ha a természetes lebomlás hatékonysága bebizonyosodott.

A víztartó nagymértékben szennyezett részeitől (a szennyező bevitel helyétől), vagyis a szennyezőforrástól kiindulva az oldott szennyezőket a természetes talajvízáramlás szállítja tovább, létrehozva az úgynevezett szennyezőcsóvát. Ebben a csóvában különböző folyamatok mennek végbe, melyek a szennyezőanyag-tartalom csökkenését eredményezhetik. Ezt nevezzük természetes szennyezőanyag csökkenésnek. A természetes szennyezőanyag csökkenés mindazokat a fizikai, kémiai és biológiai folyamatokat jelenti, melyek eredményeképpen emberi beavatkozás nélkül csökken a szennyező anyagok mennyisége, toxicitása, mobilitása, vagy koncentrációja. Ezek a folyamatok lehetnek nem lebontó folyamatok, mint a vízszintes áramlási folyamatok, a diszperzió, a kipárolgás, és az oldódás, vagy pedig lebontó folyamatok, mint a biológiai lebontás (ásványosítás, humifikáció, transzformáció) és az abiotikus lebomlás (oxidáció, redukció, vagy hidrolízis). A szennyezők csak a lebontási folyamatok eredményeképpen távoznak el véglegesen a környezetből.

A szennyező csóva kiterjedése a keletkezéskor először a talajvízáramlás irányában növekszik. A csóva változatlan állapotban fennálló hosszúsága számos tényezőtől függ. Nagy kiterjedésű csóva általában akkor jön létre, ha a talajvízáramlás sebessége nagy, és az akadályozó tényezők csekélyek, a lebomlás pedig kismértékű. Amennyiben a talajvíz áramlási sebessége kicsi, és/vagy az akadályozó tényezők hatása, valamint a lebomlás sebessége jelentős, akkor a csóva kiterjedése kisebb. Abban az esetben, ha a szennyezőforrás intenzitása lecsökken (például a szennyezőforrás eltávolítása, vagy környezettől való elszigetelése után), a csóva kiterjedése is csökkenni fog idővel. A monitorozott természetes szennyezőanyag csökkenés csak a következő előfeltételek fennállása esetén alkalmazható:

- A mikrobiológiai lebomlás a szennyező eltávolítás domináns folyamata.
- A terület-specifikus kockázatbecslés szerint nincs azonnali beavatkozásra szükség, azaz érzékeny védendő objektumokra (eltekintve a talajvíztől) sem jelenleg, sem a jövőben nem gyakorol hatást a csóvában elhelyezkedő szennyezés.

- A csóva kiterjedése megbízhatóan előrejelezhető időben és térben egyaránt.

A monitorozott természetes szennyezőanyag csökkenés részelemei: az *in situ* mikrobiológiai lebontás, a hatékonyság tudományos igazolása és számszerűsítése, valamint a szennyező koncentrációváltozásának monitorozása. A megoldás előnye, hogy költségei lényegesen alacsonyabbak, mint az aktív kármentesítési intézkedések költségei, a szükséges hosszú időtartam viszont hátrányos jellemző.

### **Alkalmazás**

- A nem klórozott szennyezők (alifás ásványolaj eredetű szénhidrogének) lebontása.
- Bizonyos feltételek mellett hosszú szénláncú szénhidrogének lebontására is alkalmas.

### **Előnyös jellemzők**

- Az éves szintű költségek alacsonyak.
- A talajban nincs szükség beavatkozásra.

### **Hátrányos jellemzők**

- A szennyezett víztartó réteget hosszabb időn keresztül nem lehet használni.
- A hosszú működési idő miatt jelentős nagyságú általános költség léphet fel (monitoring).

## **7.6. Kisméretű szennyezett területek**

Előfordulhatnak olyan kisméretű szennyezett területek, amelyek kármentesítése nem hajtható végre egyszerű talajkitermeléssel, mert az viszonylag magas költséggel járna (támfalas kitermelés, stb.), amely nem lenne arányban az eredménnyel. Ilyen esetek fordulnak elő például építkezések kivitelezésekor. Amennyiben aerob úton lebontható szennyező vegyületekről van szó, megfelelő lehet minden költséges tényfeltárás és kármentesítés tervezés nélkül a talajvíz áramlási irányában felfelé néhány talajvíz mérési helyet (monitoring kutakat) létesíteni és kis sebességgel hidrogén-peroxidot ( $H_2O_2$ ) elnyeletni. Anareob úton lebontható szennyezők esetén melasz, vagy hasonló elektron donor vegyületek elnyeletése ajánlható. A tápanyagokat (tápanyagsók és elektron akceptorok, vagy donorok) a talajvízáramlás szállítja tovább. A pontszerű elnyeletési helytől kiinduló szétterjedés eredményeképpen a szennyezett terület tápsó ellátása térbeli kiterjedésű lesz. A szétterjedés mértékét előzetesen becsülni szükséges.

## **7.7. Döntéshozatali mátrix a mikrobiológiai eljárások alkalmazásához**

A 7.7. táblázat bemutatja a fentiekben vázolt eljárások alkalmazhatóságát a kármentesítési helyszínek különféle alapvető jellemzőinek megfelelően.

Amennyiben szennyezőfázis van jelen, figyelembe kell venni, hogy ennek a szennyezőanyag-fázisnak a kezelésére alkalmas eljárásokra van szükség. Emellett azonban a szennyezőanyag-fázis jelenléte mellett a talaj és a talajvíz is szennyezett, ezért kiegészítő eljárás alkalmazása is elengedhetetlen.

7.7. táblázat: Útmutató döntéshozatali mátrix a mikrobiológiai eljárások alkalmazásához

Jellemzők	<i>ex situ</i> eljárások			<i>in situ</i> eljárások								
	<i>ex situ</i> talajművelés	Bioágy	bioreaktor	telítetlen zóna			telített zóna					
				<i>in situ</i> talajművelés	bioventilláció	vákuumos leszívás	hidraulikus körfolyamat	levegő bekeverés	talajvízkeringető kutak	passzív biológiai eljárás	reaktív kezelőfal	természetes szennyezéscsökkenés
<b>Szennyező anyagok:</b>												
könnyű, nem vizes fázisú folyadék	-	-	-	-	-	+	-	0	+	-	-	-
nagy sűrűségű nem vizes fázisú folyadék	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-
ásványolaj eredetű szénhidrogének	+	+	-	-	+	+	+	+	+	-	-	+
BTEX	-	0	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
PAH-ok (elsősorban kismértékben kondenzált)	-	0	+	0	-	-	0	0	0	0	0	0
Fenolok	-	+	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+
illékony klórozott szerves vegyületek	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
klórozott aromások	-	0	+	-	0	-	+	-	-	-	-	-
robbanóanyag-gyártás vegyületei	-	+	0	+	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>A talaj szennyezettségének jellemzői:</b>												
telítetlen talaj szennyezett 2m mélységig	+	+	0	+	0	-	-	-	-	-	-	-
telítetlen talaj szennyezett 2 m-nél mélyebben	+	+	-	-	+	0	-	-	-	-	-	-
a telített talaj szennyezett	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+	+
a telített talaj szennyezett nagy mélységben	-	-	-	-	-	-	0	0	-	0	-	0
nehezen lebontható szennyezők összetett keveréke	-	0	+	-	-	-	0	-	-	0	-	-
<b>A talaj jellemzői:</b>												
a talaj igen kötött, permeabilitása kicsi	+	+	+	0	-	-	-	-	-	+	+	+
a talaj könnyű szerkezetű, permeabilitása nagy	+	+	-	-	+	+	+	+	+	0	0	0
a telítetlen talaj nagymértékben heterogén	+	+	+	+	-	-	-	-	-	-	-	-
a telített talaj nagymértékben heterogén	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	0
<b>A kármentesítés végrehajtásának jellemzői:</b>												
a kármentesítés berendezései számára kevés hely áll rendelkezésre	-	-	+	+	+	+	-	+	+	+	+	+
rövid kármentesítési idő áll rendelkezésre	-	-	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-
bakteriális oltóanyag bejuttatásával, bioaugmentációval kombinálható	0	0	+	+	-	-	0	-	0	-	-	-
kevés pénzügyi eszköz áll rendelkezésre	+	-	-	+	+	-	-	-	-	+	+	+

**Jelmagyarázat:** + alkalmazható, vagy megfelelő  
 0 korlátozottan alkalmazható  
 - nem alkalmazható, vagy nem megfelelő

## 8. A biológiai lebomlást gyorsító kiegészítő technikák

A szennyezők lebomlási sebessége szempontjából döntő jelentőségű legfontosabb tényező a szennyező anyag biológiai elérhetősége. A szennyezők jelentéktelen vízdoldhatósága, a talajmátrixhoz való szorpció hajlama, valamint a többnyire inhomogén, vagy kötött, alig átjárható, rossz permeabilitású talaj következtében gyakran csak a szennyező egy kis mennyisége van jelen biológiailag hozzáférhető formában. A biológiailag elérhető szennyező anyag további mennyiségének biztosítása korlátozott, mivel az anyagátmenet folyamatai (deszorpció, diffúzió) lassan játszódnak le. Ezek sebessége határozza meg végső soron a lebomlás sebességét. Ennélfogva a mikrobiológiai lebomlás gyorsítását célzó intézkedések a mindig a biológiai elérhetőség növelésére összpontosulnak.

**Tenzidek alkalmazása:** A tenzidek Határfelület-aktív anyagok, amelyek egy a hidrofób felülethez adszorbeálódó hidrofób molekularészből és egy hidrofil molekularészből állnak. A tenzidek az oldást közvetítő anyagként működnek, az olajat emulgeálják, vagyis igen kis méretű cseppeket képeznek, amelyeknek a belsejében hidrofób környezet alakul ki, a vízzel körülvett külső felületükön viszont hidrofil környezet jön létre. Ilyen módon a hidrofób szennyező anyagok a cseppecskékbe zárhatók és „oldatba” vihetők. A cseppek képződése többnyire csak a % értéktartományba eső tenzid koncentráció esetén érhető el. A tenzidek bejuttatása legkorábban akkor indokolt, ha a biológiailag könnyen hozzáférhető szennyezőanyag-mennyiség már lebomlott.

A tenzidek alkalmazásával a szennyező anyagok biológiai elérhetősége növekszik, alkalmazásuk azonban mégis vitatott. A tenzidek ugyanis akadályozhatják is a szennyezők lebomlását, például azáltal, hogy a talajmátrixhoz szorbeálódnak és így a koszorpció által csökkentik a biológiai elérhetőséget. Fennáll annak a veszélye is, hogy *in situ* alkalmazás esetén az oldhatóvá vált szennyezőanyagot a talajvízáramlás továbbszállítja. Annak érdekében, hogy a másodlagos szennyezést megelőzzük, biztosítani kell, hogy a tenzidek lebonthatók legyenek, de mint lebomló anyag nem szabad versenyezniük a szennyező anyagokkal. Összegezve kijelenthető, hogy a tenzidek mikrobiológiai kármentesítéseknél történő alkalmazásának hatékonysága végérvényesen még nem igazolódott. Így aztán minden egyedi esetben ellenőrizni kell a hatékonyságot és megfelelő költség-haszon elemzés is szükséges.

**Hőmérsékletnövelés:** A melegítés következtében valamennyi fizikai-kémiai és biológiai folyamat felgyorsul. Az *ex situ* eljárásoknál a melegítés egyszerű és költséghatékony, megvalósítható például védőburkolat létesítésével, miáltal határozottan megnövekszik a lebomlás sebessége. Az *in situ* kármentesítéskor a telítetlen és telített talajzóna hőmérsékletének növelése lényegesen nehezebb és rendszerint nem gazdaságos. A hőmérséklet, mint tényező kihasználása nem a biológiai kármentesítési eljárásoknál ígéretes. Vízgőz befűvésével a szennyezők jelentős mértékű mobilizálását sikerült már megvalósítani.

**Repeztesés eljárás:** Pneumatikus, vagy hidraulikus úton, nagy nyomással és rövid időtartamú impulzusokkal a talajban finoman elágazó repedéseket lehet létrehozni. Ezáltal a talaj pneumatikus, vagy hidraulikus permeabilitása lényegesen megnövekszik. A  $k=10^{-6}$ - $10^{-4}$  m/s értékkel rendelkező talajok esetében az injektálás helyétől 6-12 m sugarú távolságban jó permeabilitás értékeket lehet elérni a repeztesés eljárás segítségével.

Ehhez kútfuratot kell mélyíteni és az injektáláshoz PVC csövet kell elhelyezni. Nagy kiterjedésű szennyezett területek esetében a repesztéses eljárás hátrányos jellemzője a szükséges repesztési helyek nagy száma és az ehhez kapcsolódó magas költség. Különösen az *in situ* kármentesítésekénél, amelyek gyakran folynak épületekkel borított területen nem lesz alkalmazható a repesztéses eljárás. Szintén alapvető fontosságú, hogy a repesztéses eljárással valószínűleg nem csak egyenletesen elágazó repedéseket lehet előidézni, hanem ki lehet alakítani preferált áramlási irányokat is.

**Következtetés:** A lebontási sebesség fokozására ma még nem állnak rendelkezésre igazán megfelelő, költséghatékony kiegészítő technikák. Az egyes intézkedések alkalmazhatóságát minden egyes esetben meg kell vizsgálni.

## 9. A kármentesítési beavatkozás monitoringja és hatékonyságának számbavétele

### 9.1. A beavatkozási monitoring célkitűzései

A biogeokémiai, hidrológiai és technológiai folyamatok irányíthatósága az előfeltétele annak, hogy a kármentesítési intézkedés sikerre vezessen. A folyamatban lévő kármentesítési beavatkozás monitorozása révén egyrészt az eljárás ellenőrizhető, másrészt vizsgáljuk, vagy igazoljuk, hogy a kármentesítési célt elértük.

Minden egyes kármentesítési beavatkozásnál egyedi monitoring tervet kell készíteni, amelyben rögzíteni kell a mintavételi helyeket, a mintavétel gyakoriságát, és az elemzendő paramétereket. A monitoring terv készítésekor meg kell találni az éppen szükséges számú elemzés és ezek lehetséges legalacsonyabb költségének optimumát.

### 9.2. Az *ex situ* eljárások monitoringja

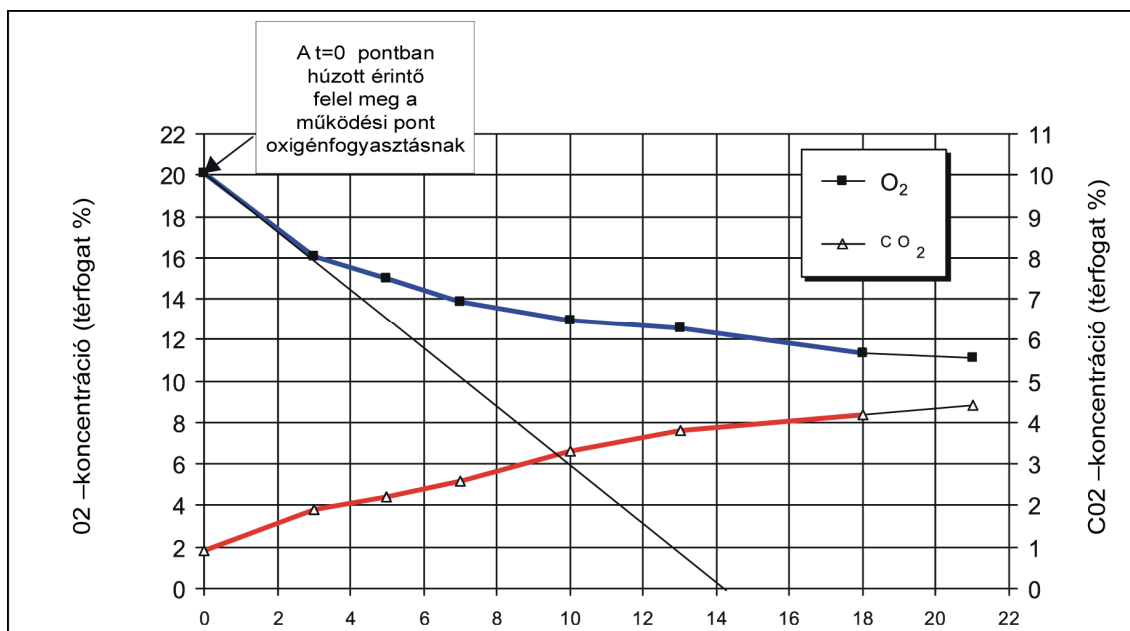
Az *ex situ* eljárások monitoringja jelentősen különbözik az *in situ* eljárások monitoringjától. A bioágyas eljárások alkalmazásakor a szennyezők csökkenésének monitoringján kívül szinte semmi más elemzést nem végeznek. Azokban a kivételes esetekben, amikor a kármentesítési műszaki beavatkozás az elvártakkal nincs összhangban, a talajminták következő paramétereit határozhatjuk meg:

- nedvességtartalom,
- pH,
- tápanyagtartalom,
- baktériumszám (teljes baktériumszám és a szennyezőket lebontó baktériumok száma).

Talajlevegő minták vételével a bioágy testen belüli oxigén és széndioxid koncentráció mérhető. Amennyiben a bioágyat nem levegőztetjük és átszívást sem alkalmazunk, akkor a lebomlási sebesség megállapítható ezeknek a paramétereknek az időbeli változásán keresztül (oxigénfogyasztás és széndioxid keletkezés). (*In situ* respirációs vizsgálat, ISRT, 23. ábra)

Az oxigénfogyasztás meghatározása alkalmasabb az aktuális lebomlási sebesség számítására, mint a széndioxid képződés, minthogy széndioxid más reakciókban is keletkezhet, nem csak lebomláskor. A lebomlási sebesség időleges módosításával megállapítható, hogy a kivitelezett kármentesítési intézkedések helyénvalóak-e. A lebomlási sebesség csökkenése a kármentesítési beavatkozás folyamán azt jelezheti, hogy nem elegendő a víz, a tápanyag, vagy pedig a lebontható szennyező.

A bioreaktor eljárások ellenőrzött folyamatok. Az átfogó automatizálás révén a legfontosabb paraméterek (pH, redox potenciál, oxigénbevitel, tápanyagbevitel) on-line mérhetők, és eltérés esetén korrigálhatók. A folyamatszabályozást ugyanolyan módon valósítják meg, mint más biotechnológiai reaktor eljárásoknál, például szennyvízkezelésnél.



23. ábra: Az in situ respirációs vizsgálat

### 9.3. Az *in situ* eljárások monitoringja

A **telítetlen talajzóna** *in situ* biológiai kármentesítésének legfontosabb monitoring eszköze az *in situ* respirációs vizsgálat (ISRT), melyet a berendezések leállításakor kell végrehajtani. Bár az ISRT vizsgálatnál csak szelektíven, az adott vizsgálati helyen lehet meghatározni a lebomlási sebességeket, de az *in situ* lebomlás viszonylag pontosan nyomon követhető. Emellett a berendezések üzemeltetése folyamán az elszívott talajlevegő, valamint a monitoring kutak mintavételezésével a következő jellemzők mérhetők:

- a szennyezők koncentrációja,
- oxigén, széndioxid,
- radon koncentráció ( $^{222}\text{Rn}$ ),
- relatív nedvességtartalom,
- térfogatáram,
- vákuum.

Ennélfogva az elért szívóhatás és az eltávolított szennyező mennyiség, valamint a talajnedvesség meghatározható. A fennálló talajnedvesség a talajban lehelyezett nedvességmérő szondák segítségével is mérhető. Ennek révén biztosítható, hogy a talaj ne száradjon ki a levegő átszívás folyamán. A radon, mint természetes nyomjelző segítségével a talajlevegővel keveredett légköri levegő részarányát lehet számítással meghatározni.

Amennyiben a tápanyagokat elnyeletéssel, vagy esőztető öntözéssel juttatjuk be a talajba, a talajvíz monitoring segítségével meg kell bizonyosodnunk, hogy sem tápanyagokat nem viszünk be a talajvízbe, sem pedig szennyezőket nem oldunk ki jelentős mértékben és nem továbbítunk. Megfelelően elhelyezett, a talajoldatot vákuummal elszívó szondák segítségével a tápanyagok eloszlása a talajban meghatározható. A vízszamaradó szennyezőanyag-tartalom meghatározásához csak viszonylag nagyobb időközönként kell talajmintát venni.

A **telített talajzóna** kármentesítésekor a víztartó rétegben végbemenő valamennyi folyamatra figyelemmel kell lenni. A kármentesítés csak akkor lesz sikeres, ha megfelelő a tápanyagok, az elektron akceptor, vagy elektron donor anyagok eljuttatása a szennyezés helyére és a biológiai lebomlás végtermékeinek (például  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ) elszállítása is. Amennyiben ez utóbbi nem áll fenn, akkor gázbuborékok keletkeznek a talajban, amelyek aztán lényegesen befolyásolják az anyagtranszport folyamatokat. Emiatt a monitorozás során a következő paramétereket kell mérni:

- szennyezők,
- anyagcsere-termékek (oldott szerves széntartalom /DOC/ formájában meghatározva),
- bomlási végtermékek ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ),
- tápanyagok (például  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ),
- redox indikátorok ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{Fe}_{\text{oldott}}$ ,  $\text{Mn}_{\text{oldott}}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ),
- elektron donorok (szokás szerint oldott szerves széntartalom /DOC/ formájában is elemzik),
- a terület jellemzői: pH, redoxpotenciál, elektromos vezetőképesség, hőmérséklet,
- eseti választás szerint: baktériumszám (teljes baktériumszám, szennyezőt lebontó baktériumok száma, D. ethenogenes szám, stb.)

A fenti adatok segítségével a következő folyamatokról kapunk információt:

- a vízáadó réteg biogeokémiai állapota,
- az elektron akceptorok, vagy donorok és a tápanyagok bejuttatásának eredményessége,
- a kármentesítési intézkedések működőképessége,
- a kármentesítési célkitűzések teljesülése.

Az igen nagy számú jelenlévő különféle bomlástermékeket - amelyek polárosak és ennélfogva jobban oldhatók, mint a kiinduló vegyületek - összegezni lehet az „oldott szerves szén” (DOC) fogalommal. Egyes esetekben, amikor az elnyelő berendezést elzárja a biomassza, részletesebb információra van szükség az oldott szerves szén (DOC) vegyületekről. Ennek érdekében az oldott szerves széntartalom folyadék kromatográfiásan elemezhető (LC-ODC). Ily módon a szerves oldott szén (DOC) a következő alcsoportokba sorolható: humin-vegyületek, úgynevezett építőelem vegyületek, kis molekulású savak, amfilikus vegyületek és poliszacharidok.

A legtöbb szennyező esetében nem áll rendelkezésre megbízható *in situ* eljárás a lebomlás sebességének meghatározására. A gyakorlatban ezt a szennyező koncentráció csökkenésével igazolják. Bizonyos szennyezők (többek között a monoaromások, a naftalin, az illékony klórozott szerves vegyületek, és a robbanóanyag vegyületcsoport) lebomlása mennyiségileg meghatározható a stabil szénizotóp megoszlás vizsgálatával (többnyire  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ). Ennek alapja az a jelenség, hogy könnyebb izotópot tartalmazó molekulák a mikrobiológiai lebomláskor előnyben vannak. A fennmaradó molekulákban a nehezebb izotóp feldúsul. Az eljárás csak kis molekulású vegyületek esetében használható, amennyiben nem áll rendelkezésre több, különböző izotóp elválasztási tényezővel rendelkező lebomlási út. Alternatív megoldási lehetőséget jelentenek a nyomjelző vizsgálatok. Ezek alkalmazásakor a során konzervatív nyomjelző izotópot viszünk be a víztartó rétegbe, a nehéz stabil izotóppal megjelölt szennyezőanyaggal együtt. A talajvízáramlás

irányában végbemenő lebomlás a konzervatív nyomjelző izotóp koncentrációja csökkenésének függvényében számítható. Az eljárás engedélyeztetése azonban még kérdéses.

Számos kármentesítési beavatkozási projektnél a monitoring tekintetében a pragmatikus megoldás mellett döntenek, azaz korlátozott számú paramétert elemeznek. Ezek a vizsgálatok a tápanyagok és az elektron akceptor (vagy az anareob eljárások esetében az elektron donor) meghatározására terjednek ki, vagyis az ezekkel a kiegészítő reagensekkel való megfelelő ellátást biztosítják. A területjellemzők meghatározásának célja annak igazolása, hogy a végrehajtott intézkedések a lebomlásnak kedvező környezeti feltételeket hoztak létre.

Mint ahogy a víztartó réteg hidraulikus permeabilitásának ( $k$  értékkel kifejezett) változása messzemenő hatással van a kármentesítési eljárás megfelelő működésére, a hidraulikus permeabilitást is monitorozni kell. Szükség esetén ellenintézkedéseket kell tenni: regenerálni kell a kutakat, vagy módosítani kell a tápanyag koncentrációkat. A hidraulikai műveletek (vízkiemelés, elnyeletés) monitoringja az elnyeletési intenzitás ( $Q$ ) és az ellenállás ( $N$ ) mentesítő kútban történő mérésével lehetséges, a kút alsó részén elhelyezett nyomásérzékelők segítségével. A méréseket és az azt követő kiértékeléseket automatizálni lehet. A hidraulikus permeabilitás a következők miatt csökkenhet le: gázbuborékok képződése (például túl magas koncentrációjú hidrogén-peroxid elnyeletése, vagy a túl magas nitrát koncentrációk folytán túl gyorsan lejátszódó denitrifikáció esetén), vas-oxid csapadék kiválása (a redox állapot megváltozása miatt), a keletkező biomassza blokkoló hatása, és a finomszemcsés frakció áthelyeződése a túl gyors elnyeletés miatt.

Miután a talajvízben oldott gázok és a talajlevegőben fennálló koncentrációjuk között általában egyensúly áll fenn, ezért többnyire talajlevegő mintákat vesznek és azokat a következő paraméterekre vizsgálják meg:

- illékony szennyezők,
- bomlási végtermékek ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ) az *in situ* folyamat egyensúlyban tartása érdekében,
- elektron akceptorok ( $\text{O}_2$ ) a talajvíz esetleges túltelítettségének és túladagoltságának észlelése érdekében,
- radon ( $\text{Rn}^{222}$ ), mint természetes nyomjelző, a talajvízből a talajlevegőbe, majd onnan a légkörbe lejátszódó anyagtranszport sebességének becslése érdekében.

A passzív *in situ* eljárások esetében is fontos szerepet játszhat a víztartó réteg hidraulikus permeabilitásának esetleges változása, mellyel a talajvízáramlás irányának a megváltozása is együtt jár. A talajvízáramlás irányát, mint kiegészítő paramétert *in situ* fotometriás módszerrel mérik.

#### 9.4. A kármentesítési beavatkozás sikerességének igazolása

A kármentesítési célkitűzések elérésének bizonyítékeként szokás szerint talaj és/vagy talajvíz mintavétel és vegyelemzés, valamint biológiai vizsgálat szolgál. A vegyelemzésekkel a kármentesítési műszaki beavatkozás után visszamaradt szennyező maradványokat határozzák meg. Mivel mikrobiológiai lebomláskor először a biológiai legkönnyebben elérhető szennyezők bomlanak le, a visszamaradt szennyezőfrakciók mobilitásának meghatározása szükséges lehet.

A visszamaradt szennyezés nagyrészt kevésbé mobilis jellegű vegyületekből áll. Ez különösen abban az esetben fontos, amikor a szennyezőket egyetlen összegzett jellemzőként regisztráljuk, mint például az ásványolaj eredetű szénhidrogének esetében. Ezenkívül bomlástermékek is keletkezhetnek, amelyek azonban elegendő kezelési idő esetén legnagyobbbrészt szerves vegyületekké bomlanak le (ásványosodnak). Csak sokkal később bomlanak le szerves vegyületekké a humifikálódott szennyezők, viszont ezek eredeti kémiai azonosságukat és toxikus potenciáljukat már elveszítették.

A kármentesített talajban visszamaradt szennyezők ökotoxikológiai megfelelőségét egészében biológiai vizsgálatokkal igazoljuk. A biotesztek során különböző biológiai rendszerekre gyakorolt gátló, vagy mérgező hatásokat mérünk. Többek között:

- biolumineszcencia,
- alga növekedési sebesség,
- daphnia mortalitás,
- növényi növekedési sebesség (például zsázsa /*Lepidium*/).

A mérlegelendő célravezető megoldásoktól függően különféle biológiai vizsgálatokra van szükség. Ezek a biotesztek részben miniaturizált formában is kivitelezhetők. Bármilyen költségekkel jár is a biotesztek kivitelezésébe be kell vonni képzett, laboratóriumi munkában tapasztalt szakembert.

## 10. A biológiai kármentesítési eljárások fejlesztési lehetőségei

Az elmúlt néhány év kutatásai a szennyezők humifikációja, vagy a nehézfémek biotranszformációja területén sok figyelemre méltó megoldást mutattak fel. A kapcsolódó tudományágakból származó egyes eljárások, mint például a biológiai kioldás (bioleaching) megfelelő adaptálás után használhatók lesznek a szennyezett talajok és talajvizek kármentesítésére. Egyes innovatív eljárásokat még csak laboratóriumi méretekben vizsgálták, másokat viszont, mint a fitoremediációs eljárásokat már félüzemi méretekben is kipróbálták. Részletekbe menő tapasztalatok azonban még nem állnak rendelkezésre és széles körű, üzemi méretű elterjedésükről sem beszélhetünk. Az alábbiakban néhány olyan kiválasztott biológiai eljárást mutatunk be, amelyek kiemelkedő perspektívásuk miatt különös érdeklődésre tarthatnak számot és/vagy rövid időn belül már esetleg alkalmazhatók lehetnek, illetve már korlátozott mértékben használatosak is.

### Fitoremediáció

A fitoremediáció azoknak a remediációs eljárásoknak az összefoglaló elnevezése, melyek a természetben előforduló, vagy génebeszeti úton előállított növények és a velük társult mikrobák segítségével tisztítják meg a környezeti elemeket (talajt, talajvizet, felszíni vizet, levegőt) a szerves, vagy szervetlen, vagy szerves kémiai jellegű szennyező anyagoktól. A fitoremediáció környezetkímélő biológiai kockázatcsökkentő eljárás csoport, melynek lényege a szennyezés eltávolítása, mobilizálása, stabilizálása, és/vagy lebontása elsősorban talajokban, üledékekben, vizekben. Az in situ fitoremediáció módszerei közé tartozik például a fitostabilizáció, fitoextrakció, fitodegradáció és a rhizofiltráció.

A fitostabilizáció során a szennyező anyagokat adalékanyagok kijuttatásával stabilizálják, majd nehézfém-toleráns növények telepítésével akadályozzák meg, hogy a szennyezett közegből a nehézfémek a talajvízbe, vagy levegőbe jussanak át.

A fitoextrakció során növények segítségével távolítják el a fémeket a szennyezett talajból, majd ellenőrzött körülmények között feldolgozzák a fémekben feldúsult hajtást.

A fitodegradáció folyamatában a növényi enzimek katalizálják a szennyező-molekula lebomlását, vagy a gyökérszövet mikroflórája végzi a lebontást.

A rhizofiltráció során a növényi gyökök segítségével kötik meg, halmozzák fel, vagy csapják ki a szennyezett vízből a nehézfémeket.

A fitoremediáció jelentősége abban rejlik, hogy az igen nagy kiterjedésű szennyezett területek megtisztításánál ez az eljárás lehet az egyetlen hatékony módszer, mert a rendelkezésre álló fizikai és kémiai eljárások drágák és durva beavatkozást jelentenek a környezetre. A fitoremediáció kritikus pontja a megfelelő növényfaj kiválasztása, amelyik képes tolerálni a nagy mennyiségű szennyező anyagot a talajban. A fitoremediációs eljárások fejlesztése világszerte igen intenzíven folyik nagymértékben stressztűrő és ugyanakkor nagy bioakkumulációs képességű, illetve megfelelő lebontó enzimmérettel rendelkező növényfajták kifejlesztésével. A szennyvizek és szennyvíziszapok szennyező anyag tartalmának csökkentésére alkalmas eljárások már szélesebb körű üzemi méretű alkalmazást nyertek. A szennyezett területek kármentesítésekor elsősorban nehézfémekkel szennyezett meddőhányó területek, a szénhidrogénekkal, TCE vegyületekkel és peszticidekkel szennyezett területek esetében folytak külföldön sikeres üzemi méretű kísérletek. Magyarországon is több kutatási projekt folyt az elmúlt években a fitoremediáció biokémiai folyamatainak megismerése és gyakorlati fitoremediációs eljárások kidolgozása céljából (OTKA programok): Gyöngyösorsoszi ércbánya meddőhá-

nyó, a Nitrokémia telephely, vörösiszap lerakók szennyezésének fitoremediáció alkalmazásával történő csökkentésére irányuló kutatások.

### **Nehézfémek**

A nehézfémeket tartalmazó szennyezőket jelenleg még fizikai-kémiai eljárásokkal kezelik. Bár ezek az elemek mikrobiológiailag természetesen nem „bonthatók le”, de biokémiaiilag nem inertek. Kiszámú mikrobiológiai átalakító reakció ismert, mely megváltoztatja a fémek a fizikai-kémi viselkedését. Ezek alkalmazására példa az alábbiakban vázolt néhány eljárás.

### **Biológiai kioldás**

Az angolul bioleachingnek nevezett eljárást eredetileg a bányászatban a fémek kioldásának elősegítése érdekében fejlesztették ki. Egyes baktériumok, mint a *Thiobacillus ssp.* és a *Leptospirillum ferrooxidans* képesek a fémszulfidok oldható fémszulfáttá oxidálására. A biológiai kioldás, mint kármentesítési eljárás részeként a talajvíz kitermelése, majd az oldott fém vízkezelő berendezésben történő eltávolítása is szükséges. Ez utóbbi bioszorpcióval, vagyis a nehézfémek immobilizált biomasszában való szorpciójával is lehetséges. Általában a biológiai kioldást „pump-and-treat” típusú eljárásaként sorolják be. Az oldhatóvá tett fémek a klasszikus pump-and-treat eljárásokhoz képest sokkal gyorsabban távolíthatók el biológiai kioldással.

### **Biológiai kicsapatás**

A bányászati iparágban a fémion- és szulfát-szennyezés mellett fontos probléma a bányavizek savasodása, amelyeket egyszerre meg lehet oldani a biológiai kicsapatás eljárásával (angol kifejezéssel bioprecipitation). A megfelelő szerves szubsztrátum bejuttatásának eredményeképpen szulfid képződik és emelkedik a pH érték. A fémek abiotikus reakcióban anareob úton nem toxikus fémszulfid alakban csapódnak ki. A képződő fémszulfidok stabilak, csak akkor mobilizálódnak ismételten, ha a pH értéke 3 alá csökken. Mivel a kicsapási reakcióban nagy mennyiségű  $H_2S$  képződik, egyes esetekben egy második, aerob kezelés is szükséges, melynek során a felesleges  $H_2S$  szulfáttá oxidálódik vissza. Biológiai kicsapatással kezelhetők a Pb, Zn, Cu, Cd, Ni, esetenként más fémszennyezések is.

### **Biovolatilizáció**

A mikroorganizmusok szerves fémvegyületek képződését és lebomlását is előidézhetik. Alkilezés, vagy dealkilezés útján olyan fontos jellemzők, mint a toxicitás, az illékony-ság és a vízoldhatóság megváltoztathatók. Így kezelik például a telítetlen talajzóna arzénszennyezését. A talaj és a mikroorganizmusok tekintetében ez az eljárás detoxikálást jelent, miután a képződő illékony reakciótermékek kipárolognak a légkörbe. Ezen illékony reakciótermékek azonban nagymértékben toxikusak, ezért az illékony vegyületeket el kell szívni (például a talajlevegő elszívásával), és ezt követően a szennyezett elszívott levegőt tisztítani kell (például gázmosóban történő kémiai dealkilezéssel). Az arzén szabályozott mikrobiológiai redukciójához szükséges környezeti feltételek megfelelő vizsgálata napjainkig nem történt meg.

## 11. A kármentesítési beavatkozási ajánlatok vizsgálata, a biológiai eljárások költségei

### 11.1. Útmutató a kármentesítési beavatkozási ajánlatok vizsgálatához

Németországban, mint ahogy az EU valamennyi tagországában, így Magyarországon is a szennyezett területek kármentesítési műszaki beavatkozásainak keretében teljesítendő szolgáltatásokat az építési munkákhoz hasonló módon közbeszerzési eljárások keretében választják ki a közsférába tartozó megbízók. Egyszerű esetekben (például talaj *ex situ* kármentesítési eljárásai) részletes költségbecslés készül. Összetettebb esetekben, így az *in situ* kármentesítési beavatkozások esetében a célkitűzésre vonatkozó ajánlati felhívást készítene. Ebben az esetben részletesen meg kell vizsgálni az ajánlatok műszaki tartalmát a szerződés odaítélésekor.

Ismert referenciával rendelkező ajánlattevőknek küldenek ajánlattételi felhívást. Az ajánlati felhívások rendszerint megvalósíthatósági tanulmányon alapulnak, amely már tartalmazza a különböző eljárások alkalmazhatóságára, a kármentesítési beavatkozási célokra és az ezek eléréséhez szükséges időtartamra vonatkozó fontos információkat. Így a megrendelő és a vállalkozó is teljes biztonságban van a munka végrehajtása tekintetében. A szükséges időtartam meghatározásának, a költségek megállapításának, az eljárás optimalizálásának és az engedélyezési követelmények teljesítésének az alapja az előírásoknak megfelelő vizsgálat (előzetes vizsgálatok kármentesítési tényfeltárások és kármentesítési beavatkozások keretében; a szennyezett területek kármentesítéséhez kapcsolódó anyagok; valamint a helyszíni vizsgálatok (a 219/2004. (VII. 21.) Kr. szerint).

Németországban az ajánlattételi felhívásban fel kell hívni a figyelmet a „biológiai anyagok” kezelésére és az ebből adódó biztonsági intézkedésekre. Ezeket az Európai Unió 90/679/EEC (1990) jelű, „A dolgozók védelme a biológiai anyagoknak való kitettségéből származó kockázatokkal szemben munkavégzés közben” tárgyú irányelvre rögzíti.

### 11.2 A biológiai eljárások költségei

Az utóbbi néhány évben élénk árharc bontakozott ki a kármentesítési műszaki beavatkozások piacán. Ennek eredményeképpen a fejlődés iránya Németországban az alacsony költségű kármentesítési beavatkozási eljárások erőltetett mértékű alkalmazása. Egyebek között ezek közé tartozik a talajműveléses kezelés és az *in situ* passzív mikrobiológiai eljárások csoportja. Már korábban is szinte alig lehetett az *in situ* kármentesítési beavatkozások esetében általánosan érvényes árakat közölni, mivel a sajátos helyi feltételek miatt az ártartományok szélesek. Csak a kitermelt talaj *ex situ* kezelésének ártáblázatai állnak rendelkezésre. A piac tartósan erőteljes változásai miatt ezek a táblázatok is alig használhatók.

Németországban az *ex situ* kármentesítési intézkedések költségeinek kiszámításához „teljesítési árgyűjtemények” állnak rendelkezésre, ezeket azonban egyre kevésbé használják. Ennek egyik oka, hogy az *ex situ* intézkedések részaránya csökken. Amikor ilyen eljárást alkalmazunk, a kitermelt talajt rendszerint állandó talajkezelő létesítménybe szállítják el, amelynek árait a piac változásai miatt mindig újból be kell kérni. Másik oldalról viszont az *in situ* eljárások összetett mivolta mindig is akadályozta a „teljesítési árgyűjtemények” összeállítását. Ezért a költségszámítás bizonyos mértékig a szakértőre, vagy a tervezőre és piaci ismereteikre hárul.

## 12. A mikrobiológiai kármentesítési technológiák környezetbiztonsági vizsgálata

A 12. fejezet a VITUKI Kht. „Kármentesítési technológiák alkalmazhatóságának minősítési metodikája” című szakanyag VI. fejezet 1. részét tartalmazza.

Ebben a fejezetben a mikrobiológiai kármentesítési technológiák alkalmazhatóságának korlátait, illetve alkalmazhatóságuk környezeti kockázatait foglaltuk össze.

A felsorolt biodegradációs eljárások tervezése, alkalmazása során az alábbiakat kell figyelembe venni:

- alacsony hőmérsékleten a bontás csökken, vagy megáll,
- a mikroszervezetek szennyezés-tűrő képességét (a szennyező anyagok bizonyos koncentráció felett gátolhatják a mikroszervezetek szaporodását, vagy elpusztítják azokat),
- a biodegradációs módszerek alkalmazása előtt a szabad fázisban lévő szennyező anyagokat el kell távolítani,
- a mikroszervezetek szennyezőanyag bontási képességét (kevert szennyezés esetén képesek-e valamennyi szennyező anyagot lebontani),
- a patogén, vagy fakultatív patogén mikroszervezetek helyben, vagy tartályokban történő felszaporítása jelentős egészségügyi kockázattal járhat.

### 12.1. Ellenőrzött spontán (természetes) biodegradáció

A kárhelyen élő mikroszervezetek esetlegesen korlátozott képességei [magas szennyezőanyag koncentráció, kevert szennyezés, hiányos (szénhidrogén) bontási spektrum, a közeg kimeríthető elektronakceptor (pl.  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Fe^{3+}$ ) és tápanyag (pl. N, P, K) szolgáltató képessége] és a folyamat elhúzódása miatt sok esetben csak részleges hatású, illetve eredménytelen lehet ez a megoldás.

### 12.2. Stimulált (irányított) aerob biodegradáció

A beavatkozások kémiai és mikrobiológiai monitoringját folyamatosan el kell végezni, kiterjesztve a vizsgálatokat a kárhelyen élő, illetve felszaporodó patogén mikroszervezetekre is.

#### 12.2.1. Levegő (oxigén) bevitelén alapuló eljárások

Az illékony kockázatos anyagok esetén, ha a rendszer nem zárt, a szennyezés átvezetése történhet a talajvízből a talajba, illetve a talajból a levegőbe. Ennek mértéke nem haladhatja meg a más, hatályos jogszabályokban megengedett értékeket.

Az oxigén-fejlesztő anyagok adagolása (pl. hidrogén-peroxid, kálium-permanganát, ózon) toxikus hatást gyakorolhat a talajlakó szervezetekre.

Különösen a kevert, sok komponensű szennyezések esetén hatásukra számos, részlegesen oxidált vegyület keletkezhet a szennyező anyagokból, vagy a földtani közeg szerves anyagából, és ezek egymással, vagy a kiindulási anyagokkal reagálva ökotoxikológiailag kockázatos, időlegesen, vagy véglegesen nehezen befolyásolható helyzetet teremthetnek a kárhelyen.

A szennyező anyag eredményes lebontását a közegben általában többféle, együttműködő mikroorganizmus végzi.

*In situ*, on site mentesítés során a talajvízbe csak abban az esetben juttatható közvetlenül szerves anyag (pl. detergens, enzim készítmény), szervetlen anyag (pl. detergens, nitrát, nitrit, ammónia, karbamid, foszfát, szulfát,  $\text{Fe}^{3+}$ , hidrogén-peroxid, kálium-permanganát, fémionok), mikroorganizmus, ha a talajvíz kijutását megakadályozzák a kezelendő területéről, a kitermelt vizet tisztítják, és/vagy a felhasznált adalék idegen anyagok veszélyességét (pl. toxicitás, patogenitás) kizárják, veszélytelenségüket bizonyítják, illetve alkalmazásuk szükségességét igazolják.

A mentesítendő közegben az aeráció, az oxidatív folyamatok erősödése, a detergensnek használata, a kémhatás változása a toxikus anyagok oldékonyságának növekedéséhez vezethet.

### 12.2.2. Talajlazításos eljárások

Az illékony szennyező anyagok esetén, ha a rendszer nem zárt, a szennyezés átvezetése történhet a talajból a levegőbe. Ennek a mértéke nem haladhatja meg a más, hatályos jogszabályokban megengedett értékeket.

Bioágyas (prizmás) kezelésnél az alsó műszaki védelemről és a csurgalékvíz kezeléséről gondoskodni kell.

A kezelése során a szerkezet- és a tápanyagellátás javítása okán a közegbe bevitt adalékanyagok mennyisége nem érheti el az 5 tömegszázalékot, illetve nem vezethet a szennyezőanyag-tartalom hígításos csökkentéséhez.

### 12.2.3. Tartályos eljárások (bioreaktorok)

Az iszapfázisú talajtisztítás kiindulási szakaszában kiválogatott szennyezett kő, kavics, egyéb anyagok sorsáról, esetleges ártalmatlanításáról gondoskodni kell.

A tisztított talaj továbbhasznosítása során figyelembe kell venni, hogy a kezelés hatására a talaj eredeti szerkezete megsemmisül, tápanyag-szolgáltató képessége romlik, a mikroba populáció összetétele megváltozik (patogének vizsgálata szükségesszerűvé válik).

A víztelenítés során keletkező csurgalékvíz, illetve a tisztított talajvíz toxikus-elem koncentrációjáról meg kell győződni, mivel a levegőztetés hatására bekövetkező redox-potenciál változások, illetve az aeráció és a pH beállítás megváltoztathatja bizonyos vegyületek oldhatóságát.

### 12.2.4. Tudatos/tervezett oltóanyag használat

A szennyező anyag eredményes lebontását a közegben általában többféle, együttműködő mikroorganizmus végzi.

*In situ*, on site mentesítés során a talajvízbe csak abban az esetben juttatható közvetlenül szerves anyag (pl. detergens, enzim készítmény), szervetlen anyag (pl. nitrát, nitrit, ammónia, karbamid, foszfát, szulfát,  $\text{Fe}^{3+}$ , hidrogén-peroxid, kálium-permanganát, fémionok), mikroorganizmus, ha a talajvíznek a kezelendő területéről való kijutását megakadályozzák, a kitermelt vizet tisztítják és/vagy a felhasznált adalék idegen anyagok veszélyességét (pl. toxicitás, patogenitás) kizárják, veszélytelenségüket bizonyítják, illetve alkalmazásuk szükségességét igazolják.

Az oltóanyagoknak (mikroorganizmusoknak) az alábbi szabályoknak meg kell felelni:

- definiált faji összetétel,
- ismert a bontási spektruma (azoknak az anyagoknak a köre, melyeket hasznosítani tudnak),
- obligát és fakultatív patogén mikrobáktól mentes,
- a nehézfém-, illetve vegyszertűrő képessége ismert, összevethető az oltás előtt a mentesítésre váró közegből származó adatokkal,
- letétbe vannak helyezve, célszerűen a Mezőgazdasági és Ipari Mikroorganizmusok Nemzeti Gyűjteményénél (NCAIM, Budapesti Corvinus Egyetem Élelmiszertudományi Kara, 1118 Budapest, Somlyói út 14-16., honlap: [www.mikroorganizmus-gyujtemeny.uni-corvinus.hu](http://www.mikroorganizmus-gyujtemeny.uni-corvinus.hu)).

A kármentesítés során kiemelten fontos az oltás, a beavatkozás hatékonyságának nyomon követése (pl. szénhidrogén bontó mikrobák számának és összetételének alakulása, a talajlégzés aktivitása, a szénhidrogén-tartalom mennyiségi és minőségi változása), hogy az esetleges pótlólagos intézkedéseket - kiemelten a közeg újraoltását - el lehessen végezni.

### 13. Szakirodalom

Mahro, B.; Schaefer, G. (1998): Bioverfügbarkeit als limitierender Faktor des mikrobiellen Abbaus von PAK im Boden – Ursachen des Problems und Lösungsstrategien. (Bioavailability as the limiting factor of microbial degradation of PAHs in soil – causes of the problems and strategies of solution) altlasten spektrum (3/98), 127-134.

Wiedemeier, T.H., Rifai, H.S.; Wilson, J.T.; Newell, C. (1999): *Natural Attenuation of fuelsand chlorinated solvents in the subsurface*. Wiley, New York.

LfUG (Hrsg.) (1999): Laborative Vorversuche im Rahmen der Sanierungsuntersuchungen (Batch- und Säulentests). Materialien zur Altlastenbehandlung, (Preliminary laboratory tests in the framework of remediation investigations (batch and column tests) Materials for remediation of contaminated sites) Landesamt für Umwelt und Geologie, Dresden.

Klein, J. (Hrsg.) (1992): Labormethoden zur Beurteilung der biologischen Bodensanierung, (Laboratory techniques for assessing biological soil remediation) Dechema, Frankfurt am Main.

Mann, V.; Klein, J.; Pfeifer, F.; Sinder, C.; Nitsche, V.; Hempel, D.C. (1995): Bioreaktorverfahren zur Reinigung feinkörniger, mit PAK kontaminierter Böden. (Bioreactor technique for purifying fine-grained soils contaminated with PAHs) TerraTech (1/95), 69-72.

Edel, H.-G.; Weber, W.; Hutschenreuter, O. (1997): Das BioAirlift-Verfahren – in situ-Sanierung des Militärstandortes Wallsbüll. (The bioairlift technique – in situ remediation of the military site Wallsbuehl) In: Kongress Grundwassersanierung 1997. Rechtliche und naturwissenschaftliche Fragen, Großprojekte, Fallbeispiele, E. Schmidt Verlag, Berlin, 195-205.

### 14. Rövidítések jegyzéke

ADNT	amino-dinitro-toluol
AH	aromás szénhidrogének
BTEX	benzol, toluol, etil-benzol, xilén
CA	klóretán
CP	klórfenol
CTE	robbanóanyag gyártáshoz kapcsolódó vegyületek
DANT	dinitro-aminotoluol
DCA	diklór-etán
DCB	diklór-benzol
cDCE	cisz-diklór-etilén
DCM	diklór-metán
DOC	oldott szerves szén
DANPL	nagy sűrűségű nem vizes fázisú folyadék
ETC	robbanóanyag gyártáshoz kapcsolódó vegyületek
HCB	hexaklór-benzol
HCH	hexaklór-ciklohexán
HDPE	nagy sűrűségű polietilén
HRC	hidrogén fejlesztő vegyület
ISRT	<i>in situ</i> respirációs vizsgálat
IRZ	<i>in situ</i> reaktív zóna
LAB	lineáris alkilbenzolok
LNAPL	kis sűrűségű nem vizes fázisú folyadék
MCB	monoklór-benzol
MNA	monitorozott természetes lebomlás
MTBE	tercier metil-butiléter
NT	nitro-toluidin
ORC	oxigén fejlesztő vegyület
PAH	policiklusos aromás szénhidrogének
PCB	poliklórozott bifenilek
PCE	tetraklór-etilén
PCDD	poliklórozott dibenzo-p-dioxinok
PCDF	poliklórozott dibenzofuránok
PCP	polikloroprén
PH	policiklusos szénhidrogének
TAT	triaminotoluol
TCA	triklór-etán
TCB	triklór-benzol
TCE	triklór-etilén
TNT	trinitrotoluol
VER	vákuummal segített kitermelés
VEW	vákuum kipárolgató kút
VOC	illékony szerves vegyületek