

Kontaminace podzemní vody chlorovanými ethyleny

Ing. Lenka Trlicová

Diplomová práce
2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Iméno a příjmení: Ing. Lenka Trlíková
Osobní číslo: T170035
Studijní program: N2B08 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor: Inženýrství ochrany životního prostředí
Forma studia: kombinovaná

Téma práce: Kontaminace podzemní vody chlorovanými ethyleny

Zásady pro vypracování

1. Vyprecujte literární rešerši na téma znečištění podzemní vody chlorovanými alifatickými uhlovodíky.
2. Pokuste se nalézt lokalitu v minulosti kontaminovanou těmito látkami a získat vzorky takové podzemní vody.
3. Metodou PURGE and TRAP stanovte ve vzorcích koncentrace vybraných chlorovaných ethylenů, především cis-dichlorethylenu (DCE), trichlorethylenu (TCE) a perchlorethylenu (PCE).
4. Nalezené hodnoty těchto látek porovnejte s indikátory znečištění podzemní vody dle Metodického pokynu Ministerstva životního prostředí 2013.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tiskárenská/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. Kuchovsky T.: Migrace a biodegradace chlorovaných ethylenů v horninovém prostředí. *Podzemná voda* 2001,7 (1), s. 45–55.

2. Metodický program MŽP: Indikátory znečištění, MŽP 2013.

3. Tobiszewski M., Namiesnik J.: Abiotic degradation of chlorinated ethanes and ethenes in water. *Environmental Science and Pollution Research (online)*. 2012, 19(6), 1994–2006.

4. Vědecké zdroje zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedeucl diplomové práce:

Ing. Marie Dvořáčková, Ph.D.

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce:

1. února 2019

Termín odevzdání diplomové práce:

17. května 2019

Ve Zlíně dne 1. února 2019

LS.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

prof. Mgr. Marek Kouřný, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 15.5.2019

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užití-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užit či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihledne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá tématem znečištění podzemních vod chlorovanými uhlovodíky v reálných podmínkách na území České republiky. Ve vzorcích podzemních vod byly stanovovány chlorované uhlovodíky metodou Purge and Trap na plynovém chromatografu s detektorem ECD a FID. V lokalitách, které byly v minulosti znečištěny chlorovanými ethyleny, byly odebrány vzorky podzemních vod, které potvrdily jejich dlouhodobé setrvání v životním prostředí.

Klíčová slova: podzemní vody, chlorované ethyleny, ekologická zátěž, Purge and Trap, plynová chromatografie

ABSTRACT

This master's thesis deals with groundwater contamination by chlorinated ethylenes in real conditions in the Czech Republic areas. Chlorinated hydrocarbons were determined in the samples by Purge and Trap method. Gas chromatography with ECD and FID detectors was used in the analysis phase. Long term occurrence in environment was confirmed by groundwater sampling at selected locations.

Keywords: groundwater, chlorinated ethylenes, environmental contamination, Purge and Trap, gas chromatography

Poděkování za odborné vedení práce, vstřícný přístup a množství investovaného času patří
vedoucí diplomové práce Ing. Marii Dvořáčkové Ph.D.

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG
jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 VODA	13
1.1 POVRCHOVÁ A PODZEMNÍ VODA.....	13
1.2 PITNÁ VODA NA ÚZEMÍ ČR.....	15
1.3 ZNEČIŠTUJÍCÍ LÁTKY VE VODÁCH.....	16
1.3.1 Toxické látky ve vodách	18
2 VYBRANÉ CHLOROVANÉ UHLOVODÍKY	21
2.1 TETRACHLORETHYLEN	22
2.1.1 Klasifikace nebezpečnosti	22
2.1.2 Použití látky v praxi	23
2.1.3 Dopad na životní prostředí	23
2.2 TRICHLORETHYLEN	24
2.2.1 Klasifikace nebezpečnosti	24
2.2.2 Použití látky v praxi	25
2.2.3 Dopad na životní prostředí	25
2.3 1,1 DICHLORETHYLEN.....	26
2.3.1 Klasifikace nebezpečnosti	26
2.3.2 Dopad na životní prostředí	26
2.3.3 Použití látky v praxi	26
2.4 1,2 DICHLORETHYLEN.....	26
2.4.1 Klasifikace nebezpečnosti	27
2.4.2 Použití látky v praxi	27
2.4.3 Dopad na životní prostředí	27
2.5 CHLORETHYLEN	27
2.5.1 Klasifikace nebezpečnosti	28
2.5.2 Použití látky v praxi	28
2.5.3 Dopad na životní prostředí	28
2.6 REDUKČNÍ PROCES CHLOROVANÝCH ETHYLENŮ	28
2.7 MONITOROVÁNÍ CHLOROVANÝCH LÁTEK V PODZEMNÍCH VODÁCH	31
3 KONTAMINACE CHLOROVANÝMI ETHYLENY	33
3.1 KONTAMINACE PODZEMNÍCH VOD CHLOROVANÝMI ETHYLENY	35
4 SANACE CHLOROVANÝCH UHLOVODÍKŮ	39

4.1	NEDESTRUKTIVNÍ METODY.....	40
4.2	DESTRUKTIVNÍ METODY – BIOLOGICKÁ DEGRADACE	41
4.3	DESTRUKTIVNÍ METODY – FOTOKATALYTICKÁ OXIDACE	42
4.4	DESTRUKTIVNÍ METODY – FENTONOVA OXIDACE	42
4.5	DESTRUKTIVNÍ METODA – REDUKČNÍ METODY	43
4.6	SROVNÁNÍ SANAČNÍCH METOD.....	44
4.7	POSTSANAČNÍ MONITORING	45
5	EKOLOGICKÁ ZÁTĚŽE.....	46
5.1	STARÁ EKOLOGICKÁ ZÁTĚŽ.....	46
5.2	EVIDENCE STARÝCH EKOLOGICKÝCH ZÁTĚŽÍ	47
5.3	NOVÁ EKOLOGICKÁ ZÁTĚŽ.....	48
6	CÍLE A PŘÍNOSY DIPLOMOVÉ PRÁCE	49
II	PRAKTICKÁ ČÁST	50
7	MATERIÁLY A METODY MĚŘENÍ.....	51
7.1	MATERIÁLY	51
7.2	VYBAVENÍ K ODBĚRU VZORKŮ.....	51
7.3	METODY MĚŘENÍ.....	51
7.3.1	Metodika měření na koncentrátoru TEKMAR LSC 2000	52
7.3.2	Metodika měření plynovým chromatografem HEWLETT PACKARD 5890 SERIES II.....	53
7.3.3	Metodika integrátoru HEWLETT PACKARD 3396 SERIES II.....	53
7.3.4	Chromatogram z integrátoru HEWLETT PACKARD 3396 SERIES II	54
7.3.5	Příprava vody neobsahující těkavé organické látky	55
7.3.6	Kalibrační křivky pro chlorované ethyleny.....	55
7.4	ODBĚR VZORKŮ Z VRTŮ	59
7.5	ODBĚR VZORKŮ STUDNIČNÍCH VOD V DOMÁCNOSTECH	60
8	VÝSLEDKY A DISKUSE	61
8.1	VRTY VE VYBRANÉ SPOLEČNOSTI.....	61
8.1.1	Informace ke kontaminaci ve vybrané společnosti	61
8.1.2	Stanovení koncentrace chlorovaných ethylenů v podzemních vodách ve vybrané společnosti 13.11.2018	62
8.1.3	Stanovení koncentrace chlorovaných ethylenů v podzemních vodách ve vybrané společnosti 4.2.2019	64
8.1.4	Výsledky analýz vzorků chlorovaných uhlovodíků od certifikované laboratoře.....	68
8.1.5	Vyhodnocení kontaminace u vrtů ve vybrané společnosti.....	68
8.2	STUDNIČNÍ VODA BRUMOV-BYLNICE.....	69
8.2.1	Informace ke kontaminaci a historická data Brumov-Bylnice.....	69
8.2.2	Stanovení koncentrace chlorovaných ethylenů ve studničních vodách v oblasti Brumov-Bylnice	70
8.2.3	Vyhodnocení kontaminace ve sledované oblasti Brumov-Bylnice.....	74

8.3	STUDNIČNÍ VODA VSETÍN.....	77
8.3.1	Informace ke kontaminaci a historická data Vsetín	77
8.3.2	Stanovení koncentrace chlorovaných ethylenů ve studničních vodách v oblasti Vsetínsko	77
8.3.3	Vyhodnocení kontaminace ve sledované oblasti Vsetín.....	79
	ZÁVĚR	82
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	84
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	94
	SEZNAM OBRÁZKŮ	95
	SEZNAM TABULEK.....	97
	SEZNAM PŘÍLOH.....	98

ÚVOD

O kontaminaci životního prostředí se v současné době naneštěstí dovídáme téměř denně. Tyto informace jsou nám zprostředkovávané médií, vycházejí nové a nové výzkumy na tuto problematiku. Provádějí se podrobnější lokální zkoumání především vod, ovzduší a půd. Čím dál více si opět začíná společnost uvědomovat význam vody na planetě a její vzácnost. Začínáme se radovat z dříve běžné věci v naší republice, a to čistoty vody. Kvalita vody bez znečišťujících látek už není samozřejmostí. V práci byla vyhrazena pozornost úzké skupině chemických látek a sice chlorovaným ethylenům v podzemních vodách. Tyto látky ve vodách bylo populární sledovat především v 90. letech. Tento fenomén byl úzce spjatý s podzemními vodami v blízkosti státních podniků přecházející do soukromého vlastnictví. S tím se pojí další specifikace této práce, a to zaměření na podzemní vody v blízkosti ekologických zátěží. Literatura od různých autorů upozorňuje na nebezpečí chlorovaných ethylenů na lidský organismus, negativní vliv na životní prostředí a organismy v nich žijících. Bylo otištěno mnoho publikací s alarmujícími informacemi týkající se znepokojivých dat, které dokládají znečištění chlorovanými uhlovodíky v nezanedbatelné míře po celém světě.

Teoretická část obsahuje podklady a informace úzce spojené s praktickou částí. Věnuje se tématu vody, jejímu dělení, možnostech výskytu znečišťujících látek ve vodě obsažených a kvalitativním požadavkům na podzemní vody a pitné vody se stanovenými limitními hodnotami pro chlorované ethyleny. V práci je představeno všech šest chlorovaných ethylenů s informacemi o jejich nebezpečnosti, použití látek v praxi, dopad na životní prostředí a redukčním procesu chlorovaných ethylenů, kterému v životním prostředí podléhají. Díky praktickému zaměření této práce je specifikováno chování chlorovaných ethylenů v případě kontaminace v prostředí, možnosti jejich monitorování a dostupné sanační technologie. Dále je rozveden pojem ekologická zátěž.

Hlavní pozornost v praktické části je věnována stanovení množství chlorovaných ethylenů v reálných vzorcích. Byly odebrány a analyzovány vzorky v areálu vybrané výrobní společnosti, kde došlo v minulosti ke kontaminaci a sanaci podzemních vod. Vzorky studničních vod ze soukromých studničních zdrojů vod byly odebrány v oblasti Brumov-Bylnice, kde bylo možné srovnat hodnoty koncentrací chlorovaných uhlovodíků s daty měřeními ve stejné oblasti před 23 lety. Jako třetí odběrové místo byla vytipována nová, dříve neanalyzovaná oblast na Vsetíně.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 VODA

Voda je považována za strategickou surovinu na planetě. Velmi důležité je množství čisté sladké vody, především vody pitné, kterou lidé používají k osobní spotřebě ať už ke konzumaci přímé nebo využití v průmyslu, zemědělství a rekreaci. S rostoucím počtem lidské populace se čím dál častěji váže pojem „plýtvání pitnou vodou“ s rostoucí tendencí omezovat spotřebu a nakládat s vodou hospodárně. Je mnoho míst na světě, kde trpí nedostatkem nezávadných vod. Většina Evropanů se tento problém netýká. Evropská legislativa obsahuje mnoho zákonů s cílem trvale udržitelného hospodaření s vodou a ochranou vodních ekosystémů nevyjímaje potlačování chorob související s vodou. (Polášková, 2011, s.147-150)

Voda je považována jako základ pro veškerý organický život. Zelinka (2013) upozorňuje na obrovský význam vody v hospodářském prostředí. Současně také varuje, že porostou nároky na zlepšování stavu vody po kvalitativní, kvantitativní stránce a ochraně pitných vod.

Kovář (2012) popisuje vodu jako jeden z transportních mechanismů společně s větrem, živočichy a člověkem. Vodu rozděluje do dvou kategorií na povrchovou a podzemní vodu, které dynamicky přenášejí minerální živiny, plody, semena, hmyz nebo toxické látky.

1.1 Povrchová a podzemní voda

Krásný (2012) ve své knize představuje dělení vod dle vztahu k zemskému povrchu na základní dvě skupiny povrchové a podzemní (podpovrchové) vody. Toto označení je používané, i přesto že je zavádějící. Jedná se o jednu vodu, která se může objevovat jak na povrchu, tak v podzemí. Skutečnost, kde se voda nachází je ovlivněna přírodními nebo uměle vytvořenými podmínkami lidské činnosti.

Podle legislativy České republiky, konkrétně dle zákona č. 254/2001 Sb. Zákon o vodách označován také jako vodní zákon popisuje:

„Povrchovými vodami jsou vody přirozeně se vyskytující na zemském povrchu; tento charakter neztrácejí, protékají-li přechodně zakrytými úseky, přirozenými dutinami pod zemským povrchem nebo v nadzemních vedeních.“ (Česko, 2001)

Otázce povrchové vody se ve své knize věnuje Polášková (2011), která uvádí využití povrchových vod k lidské činnosti a upozorňuje na vysokou krajinnotvornou hodnotu povrchových vod.

K problematice povrchových vod Krásný (2012) dodává, že i přes komplikace označování vod, ve vodních tocích a nádržích na území České republiky se skutečně jedná o vodu povrchovou, která přitéká k vodním tokům po zemském povrchu při deštích nebo tání sněhu. V období zvýšeného množství srážek nebo na konci zimních období je procentuální zastoupení povrchové vody většinové, i přesto se nejedná výlučně o povrchovou vodu, protože k vodním tokům a nádržím se stahuje také voda podzemní. V období chudých na srážky se podíl podzemní vody na celkovému odtoku významně zvyšuje vůči podílu povrchových vod. Podle legislativy České republiky, konkrétně dle zákona č. 254/2001 Sb. Zákon o vodách, který je označován také jako vodní zákon popisuje:

„Podzemními vodami jsou vody přirozeně se vyskytující pod zemským povrchem v pásmu nasycení v přímém styku s horninami; za podzemní vody se považují též vody protékající podzemními drenážními systémy a vody ve studních“ (Česko, 2001)

Dle Krásného (2012) podzemní voda v hydrogeologických kolektorech zůstává odlišnou dobou. Podzemní voda se pohybuje, proudí nebo prolíná podzemní horninou. Rychlost proudění je ve většině případů malá a závislá na propustnosti sedimentu. V propustných sedimentech jako jsou písky a štěrky dosahuje proudění podzemních vod několik desítek metrů za den. Největších rychlostí lze zaznamenat při průtoku krasovými kanály, které dosahují rychlostí srovnatelné s pohybem v povrchových tocích. Problematice studia podzemních vod se věnuje hydrogeologie, což je interdisciplinární obor, který čerpá z poznatků geologie a hydrogeologie, fyziky, chemie, biologie a dalších oborů.

Gravitace zásadně ovlivňuje, zda se vodní tok objevuje na povrchu nebo pod povrchem. V období velkého množství úhrnu srážek, nebo tání sněhu povrchová voda obvykle teče laterálně a souběžně s blízkým hlavním podzemním tokem. Vodní masy sebou mohou unášet minerální živiny, malé organismy a substance z povrchového smyvu. (Kovář, 2012)

Podzemní voda se dle horninového prostředí dělí:

- **Průlinová voda** proudí v nezpevněných, nesoudržných horninách např. štěrkopísky, štěrky, zvětralé žuly. Výskyt vody je většinou velmi nízko pod povrchem. Často spojený s horší jakostí vody a náchylností ke znečištění, z důvodu blízkosti toku s povrchovou vodou.
- **Průlinová-puklinová voda** proudí v průlinách nebo puklinách pod terénem v oblasti pevných porézních horninách typu křídových nebo pískovcových. Velmi rozšířená

v severních a východních Čechách. Svojí kvalitou se řadí mezi podzemní vody s nejvyšší jakostí, díky pomalému toku ve velké hloubce přes horninové prostředí přispívá k jejímu čištění a obohacení o minerály.

- **Puklinová voda** protéká pevnými neporézními horninami, které v minulosti „pukly“, především žulovými masivy. Často bývá puklinový kolektor propojen s nadložním mělkým průlinovým kolektorem.
- **Prameny** představují pouhým okem pozorovatelné vývěry podzemní vody na povrch. Podléhají sezónním výkyvům, mění se teplota, vydatnost i jakost vod. (Zelinka, 2013)

1.2 Pitná voda na území ČR

V Česku je odhadován odběr vody k použití za účelem pitné vody z 53 % vody povrchové s významným podílem vody podzemní a zbylých 47 % připadá přímému odběru vod podzemních. V řadě Evropských zemích je poměr podzemní vody většinový. U podzemní vody ve srovnání s povrchovou vodou se předpokládá její menší zranitelnost způsobené znečištěním. K problematice ochrany vodních zdrojů a jejich trvale udržitelného využívání je přistupováno komplexně, tedy povrchové a podzemní vody jsou řešeny společně jako jeden celek. (Krásný, 2012)

U kvalitních zdrojů podzemních vod je výhodou jejich minerální složení, které jsou pro lidské tělo žádoucí. Na rozdíl od vod povrchových, které jsou často o takové látky ochuzeny. Podzemní vody vynikají svou kvalitou a čistotou, proto mnohdy nemusí být využívána ani chlorace vody. Všeobecně lze podzemní vodu vnímat jako kvalitnější než vodu povrchovou, kvůli vysoké samočisticí schopnosti horninového prostředí, přes které voda prochází. (Zelinka, 2013)

Vyhláška č. 252/2004 Sb. se věnuje hygienickým požadavkům na pitnou vodu a vykonávání kontrol u pitných vod. Vyhláška obsahuje příslušné předpisy Evropské unie. Důležitou součástí vyhlášky jsou stanovené hygienické limity mikrobiologické, biologické, fyzikální, chemické a organoleptické ukazatele pitné vody. (Česko, 2004)

Tabulka 1 Vybrané ukazatele a jejich limitní hodnoty v pitné vodě (Česko, 2004)

Chlorovaný ethylen	Limit [$\mu\text{g/l}$]	Typ limitu
chlorethylen (VC)	0,5	NMH
tetrachlorethylen (PCE)	10	NMH
trichlorethylen (TCE)	10	NMH
tetrachlorethen + trichlorethen	10	

Tabulka 1 znázorňuje přehled limitních hodnot vybraných látek související s tématem diplomové práce. Zkratka NMH představuje nejvyšší mezní hodnotu. V posledním řádku je zachycena doplňující poznámka týkající se koncentrace součtu tetrachlorethylenu a trichlorethylenu, kterých má být méně než 10 $\mu\text{g/l}$.

Herčík (2004) dodává, že adsorbovatelné organiky vázané halogeny (AOX) jsou mezinárodně uznávaným parametrem, který patří v současné době mezi nejsledovanější látky ve vodě. Obecně se tyto látky dají považovat za toxické pro vodní organismy, schopné bioakumulace s různou mírou toxicity pro člověka.

1.3 Znečišťující látky ve vodách

O znečišťujících látkách píše Herčík (2004), který informuje, že znečišťující látky se dostávají do životního prostředí díky lidské činnosti, ale také jako následky přírodních jevů. Za znečišťující látku se obecně považují látky kapalné, plynné i tuhé, které po chemické nebo fyzikální změně nebo po spolupůsobení jiných látek negativně ovlivňují životní prostředí, které vede k poškození zdraví nejen lidí, ale i ostatních organismů. Znečišťující látky mohou být děleny podle chemického složení na sloučeniny síry, dusíku, kyslíku, uhlíku, halogenových a ostatních prvků, které se dále dělí na anorganické nebo organické sloučeniny.

Kovář (2012) upozorňuje na vývoj náhledu lidí k problematice znečišťování prostředí. V počátcích byly za znečišťující látky považovány především suspendované částice jako saze, smog, oxid siřičitý v ovzduší. S rozmachem dopravních prostředků a průmyslu se počet znečištění rozrostl kvůli přibývajícím problémům s toxickými chemikáliemi. Až v 60. letech našeho století se začalo na polutantní látky nahlížet jako na mezinárodní problém, do té doby byly vnímané jako lokální problém.

Na území evropských zemí je jako významný zdroj znečištění povrchových a podzemních zdrojů vod poukazováno na kontaminaci způsobenou odpadními vodami z průmyslu, ale také zbytky léčiv ve vodách, chemické havárie z průmyslové výroby například při transportu chemických látek a pohonných hmot. Významnou roli hrají splachy ze zemědělství obsahující dusíkaté pesticidy (např. triaziny). Ve vodách se nacházejí i specifické organické látky významnou skupinou jsou BTEX (benzen, toluen, etylbenzen, xylen), halogenované ethyleny, chlorbenzeny, polycyklické aromatické uhlovodíky a další látky přibývají na seznam zákonem limitovaných nečistot. (Polášková, 2011)

O primárním a sekundárním znečištění povrchových vod píše Herčík (2004).

- Obecně je **primární znečištění** způsobeno látkami přítomnými v odpadní vodě nebo změnou některých vlastností látek. Konkrétně se může jednat o kontaminaci inertními materiály (půda, kaolin), organickými látkami přirozenými (huminové látky, splašky) nebo antropogenního původu (ropné produkty, pesticidy, detergenty). Znečištění se týká také anorganických látek, které ovlivňují především solnost vody. Sekundárně mohou měnit pH vody nebo mohou být toxické (sloučeniny Hg, Pb, As a další). Kontaminace bakteriemi především mikroorganismů a radioaktivní znečištění.
- **Sekundární znečištění** se projevuje rozvojem některých organismů při přísunu pro ně vhodných látek. Známým příkladem je eutrofizace vodních nádrží neboli vodní květ, který je vyvolaný přemnoženými řasami, sinicemi a rozsivkami.

Další kritéria dělení znečištění vod doplňuje Polášková (2011) to podle rozměru zdroje znečištění na **bodové znečištění vod** pocházející z průmyslu, kanalizace, havárií. **Plošné znečištění** (zemědělství, ovzduší). Z pohledu času se rozlišují **krátkodobé zdroje znečištění** (havárie) nebo **dlouhodobé zdroje znečištění** (působení zemědělství, vypouštění odpadních a splaškových vod), které mohou působit značné ekologické škody při nízké intenzitě.

Jakostní třídy upravuje technická norma ČSN ISO 75 7221 (2017), která zahrnuje kvalitu především tekoucích povrchových vod. Zařazení předchází posouzení dle vybraných a specifikovaných ukazatelů, které jsou dané technickou normou. Posuzuje se kyslíkový režim – množství rozpuštěného kyslíku pomocí ukazatele BSK₅ a CHSK, chemické a fyzikální vlastnosti, množství některých chemických látek i těžké kovy, biologické, mikrobiologické stanovení a radioaktivita ve vodě.

Tabulka 2 Jakostní třídy povrchových vod (ČSN ISO 75 7221, 2017)

Třída	I	II	III	IV	V
Jakost vody	velmi čistá	čistá	znečištěná	silně znečištěná	velmi silně znečištěná
Stupeň využití	neomezené	většinové	za speciálních podmínek	omezené	žádné
Uplatnění	vodárenství, potravinářství, průmysl vyžadující pitnou vodu, koupaliště, chov lososovitých ryb	vodárenství, vodní sporty, chov ryb, průmyslová voda	vodárenství s víceúrovňovou technologií úpravy, průmyslová voda	specifické využití s omezenými účely	nehodí se většinou pro žádný účel
Význam	krajinotvorná hodnota	krajinotvorná hodnota	krajinotvorná hodnota		

Zařazení probíhá do 5 tříd, kterým jsou přiřazeny slovní hodnocení od velmi čisté vody po velmi znečištěné vody a příklady vhodného využití. Vliv krajinyhodnoty představuje, zda napomáhá k zachování stávajících přírodních hodnot v krajině.

1.3.1 Toxické látky ve vodách

Fargašová (2008) označuje toxické látky jako chemické látky s nepříznivými účinky na živé organismy. Toxicita je schopnost chemických látek negativně působit na živé organismy. Toxicita pozorované chemické látky nemusí být prokázána na lidské zdraví, to ale nevylučuje, že se neprojevuje toxicky na jiné organismy. U toxicity je nejdůležitější dávka, která je charakterizována smrtící dávkou (LD – dosis letalis), tedy schopnost pozorované chemické látky způsobit poškození organismu, nejčastěji pozorované na souboru zvířat. U toxicity chemických látek rozlišujeme – akutní, subchronickou, chronickou, vývojovou, terminální a samoreplikovatelnou toxicitu.

Herčík (2004) zmiňuje kromě teratogenních a embryotoxických vlastností látek také karcinogenní a mutagenní. Genotoxické látky postihují genetický materiál buněk. Blíže ke karcinogenitě uvádí, že se jedná o látky s karcinogenním účinkem neboli mohou vyvolat nádoro-

rové bujení. Látky se dělí do skupin s prokazatelným karcinogenním účinkem a látky s podezřelými účinky. Na rozdíl od toxických látek se stanovuje limitní množství ve výši společensky přijatelného rizika. U karcinogenních látek i jediná molekula může vyvolat nádorové bujení. V současné době je kvantifikováno riziko karcinogenních látek jako vztah mezi dávkou látky (mg/kg/den) vůči odpovědi (počtu rakovinových onemocnění). Faktor je označován jako ILCR (Individual Lifetime Cancer Risk – individuální celoživotní riziko rakoviny). Karcinogenní účinky jsou prokázány např. u vinylchloridu, chromu (šestimocné formy), niklu, olova, zinku a dalších.

Anděl (2011, s. 111-121) definoval toxikant, jako produkt vytvořený antropogenní činností, který se do životního prostředí dostává různými cestami. Za základní kritérium se považuje úmyslnost šíření látek do prostředí. Záměrná aplikace nebo neúmyslný únik. Toxikanty se transportují také pomocí vodního média. Pohyb toxikantů je ovlivněn.

- **Koncentrací toxikantu** ve vodách hraje roli velikost zdroje, režim provozu a vzdálenost od místa hodnocení. Nárazové, vysoké hodnoty koncentrací často indukují uhynulé organismy především ryby, které havárii nepřežijí
- **Proudění vody** a její fyzikálně chemické faktory. Zásadní rozdíl je v rychlosti průtoku vody (vody tekoucí nebo stojaté), ta totiž ovlivňuje čas zdržení látky a chemické reakce toxikantu, ale také míru sedimentace nerozpuštěných látek unášených vodou.
- **Kontakt se suchozemskými ekosystémy** první cesta expozice je při čerpání povrchových vod za účelem zavlažování zemědělských půd, kdy je zvýšené riziko přenosu toxikantu z vod do potravy člověka. Druhou možností jsou povodně, velkým nebezpečím zdrojů toxikantů jsou skládky, skladiště chemikálií v průmyslu i zemědělských areálech, kam se voda může mimořádně při povodních dostat. Při povodních dochází k transportu a přenosu toxikantů a sedimentů i ze dna řek, které se usazují na povrchu zaplavených půd, to může vést k snadnějšímu uvolňování látek do ovzduší. Šíření toxikantů během povodní dochází ke globálnímu rozptýlování kontaminace do prostředí. Třetí cestou znečištění povrchových vod dochází při splachu toxikantů dešťovými srážkami, které odnášejí mnoho perzistentních organických látek, které ohrožují expozici vodních organismů.

Herčík (2004) se domnívá, že k velkému znečištění povrchových vod přispívá absence čištění městských odpadních vod u mnohých obcí.

Dle Zelinky (2013) je největší zdrojem znečištění podzemních vod splach povrchu terénu především v oblastech kompostů, hnojišť, umělých hnojiv, ropných látek a skládek odpadů.

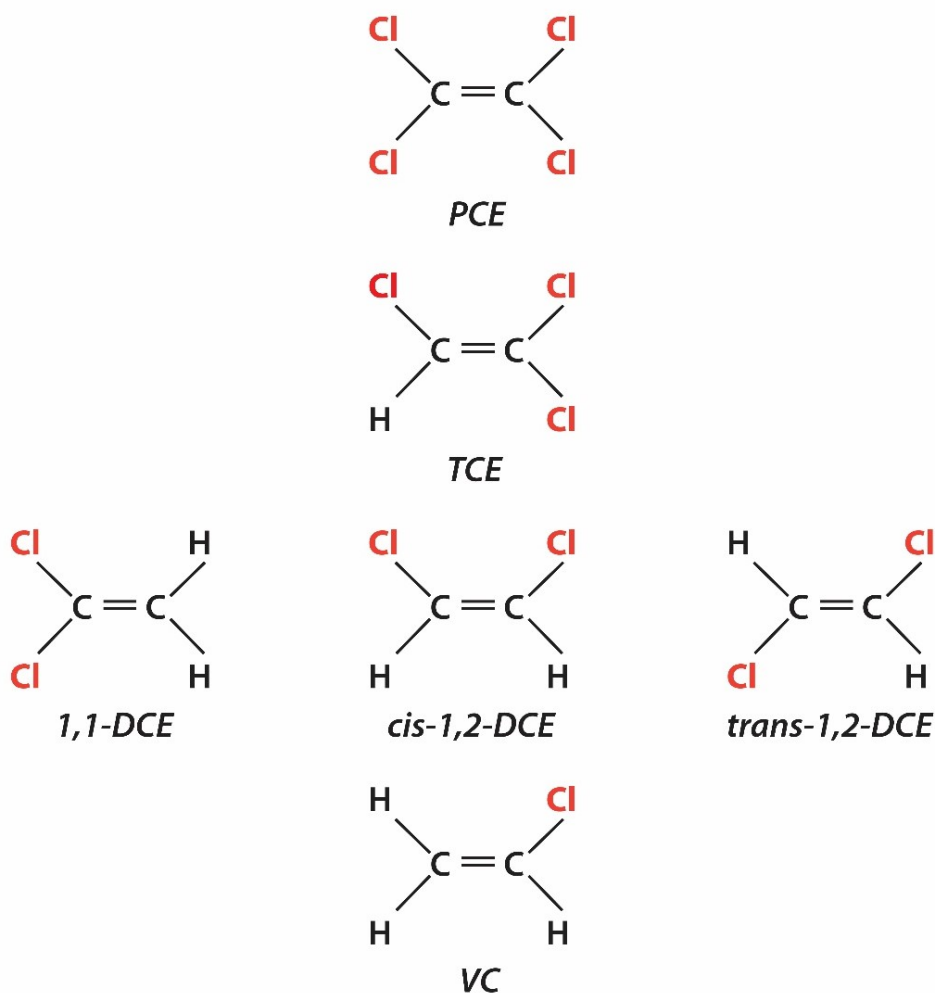
Ministerstvo životního prostředí (2013) vydalo metodický pokyn na téma indikátory znečištění, ve kterém stanovuje limitní množství chemických látek v zemině, půdním vzduchu a podzemní vodě. Tento manuál se věnuje limitům kovů, uhlovodíků, pesticidů, a řadě dalších látek. Následující tabulka představuje látky, kterým je v této diplomové práci věnována pozornost.

Tabulka 3 Limitní koncentrace vybraných látek v podzemní vodě (MŽP, 2013)

Chlorovaný ethylen	Limit [µg/l]
1,1-dichlorethylen (1,1-DCE)	260,0
cis-1,2-dichlorethylen (cis-1,2-DCE)	28,0
trans-1,2-dichlorethylen (trans-1,2-DCE)	86,0
trichlorethylen (TCE)	0,44
tetrachlorethylen (PCE)	9,7
chlourethylen (VC)	0,015

2 VYBRANÉ CHLOROVANÉ UHLOVODÍKY

Chlorované ethyleny spadají do skupiny organických chlorovaných uhlovodíků. Jsou typické spojením uhlíků dvojnou vazbou s různým počtem atomů chlóru. Příkladem chlorovaných ethylenů je tetrachlorethylen běžně znám pod názvem perchlorethylen se zkratkou PCE se čtyřmi vázanými chlory. Trichlorethylen (TCE) obsahuje tři chlorované substituenty. Dichlorethylen má více podob, kvůli odlišnému prostorovému uspořádání a navázání chlóru se od sebe liší. Monochlorovaný druh ethyleny je chlorethylen, u kterého je využíván název vinylchlorid se zkratkou (VC). (Ward a Stroo, 2010)



Obrázek 1 Chemické struktury chlorovaných ethylenů (Ward a Stroo, 2010)

Tabulka 4 Fyzikálně chemické vlastnosti vybraných chlorovaných etylenů při 25 °C (Mackay et al. 2006)

Látka	Zkratka	Vzorec	Molární hmotnost (g mol ⁻¹)	Hustota (g cm ⁻³)	Rozpustnost ve vodě (g L ⁻¹)	Parciální tlak páry (kPa)	Bod varu(°C)	Henryho zákon konstanta K _H (x 10 ⁻³ atm.m ³ /mol)
tetrachlorethylen	PCE	C ₂ Cl ₄	165,8	1,63	0,15	2,41	121,1	26,3
trichlorethylen	TCE	C ₂ HCl ₃	131,4	1,46	1,1	9,87	87,2	11,7
cis-1,2-dichlorethylen	cDCE	C ₂ H ₂ Cl ₂	96,9	1,28	3,5	27	60,2	7,4
trans-1,2-dichlorethylen	tDCE	C ₂ H ₂ Cl ₂	96,9	1,26	6,26	44	48,5	9,38
1,1-dichlorethylen	1,1 DCE	C ₂ H ₂ Cl ₂	96,9	1,22	3,34	80,3	32	23,0
chllorethylen	VC	C ₂ H ₃ Cl	62,5	0,91	2,76	353,8	-13,4	79,2

Tabulka zahrnuje název látky, zkratku, vzorec a základní fyzikálně-chemické vlastnosti jako molární hmotnost, hustota, rozpustnost ve vodě, parciální tlak páry, bod varu a to při teplotě 25 °C.

2.1 Tetrachlorethylen

Tetrachlorethylen (Perchlorethylen – PCE) je chemická látka vyráběná lidskou činností, v současné době neexistují důkazy o přirozeném výskytu PCE v přírodě. Jedná se o bezbarvou kapalinu s nasládnou vůní. Spadá do skupiny halogenových těkavých organických látek. Za běžné teploty a tlaku se jedná o látku nehořlavou. Vzhledem k přítomnosti čtyř atomů chloru ve své struktuře je těžší než voda (1,6 g.cm⁻³). (environmentalpollutioncenters© 2017b). Rozpustnost ve vodě při 20 °C je uvedena v Tabulce 4, dále je mísitelný s alkoholem, etherem, chloroformem, benzenem. (penta, © 2019)

Další užívané názvy jsou perchlorethylen, ethylentetrachlorid, tetralex, perchlor. Užívané zkratky pro tuto chemickou látku jsou PCE, PER, PERK. (irz © 2019b)

2.1.1 Klasifikace nebezpečnosti

V případě přímého styku s pokožkou nebo očima dochází k jejich podráždění. U kůže se projevuje zdrsnění nebo rozpraskání. Při přímé expozici hrozí nebezpečí vstřebání PCE do těla. Spadá do kategorie podezření na karcinogenní účinky. Mutagenita oproti TCE není

prokázána. Byla prokázána toxicita na centrální nervový systém, játra a ledviny. Může způsobovat ospalost nebo závratě. Jedná se o látku toxickou pro vodní organismy, která může vyvolat dlouhodobě nepříznivé účinky. (penta, © 2019)

Tabulka 5 PCE klasifikace nebezpečnosti (echa© 2019b)

Tetrachlorethylen PCE			
Riziková kategorie	Kód rizikové kategorie	Kód rizikového prohlášení	Rizikové prohlášení
Žiravost/dráždivost kůže	2	H315	Dráždí kůži
Vážné poškození očí	2	H319	Způsobuje vážné podráždění očí
Přecitlivělost kůže	1B	H317	Může vyvolat alergickou kožní reakci
Karcinogenita	2	H351	Podezření na vyvolání rakoviny
Toxicita pro specifické cílové orgány - jednorázová expozice	STOT SE 3	H336	Může způsobit ospalost nebo závratě
Nebezpečný pro vodní prostředí - chronický	2	H411	Toxický pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky

2.1.2 Použití látky v praxi

V průmyslu je využíván jako čisticí prostředek k rozpouštění organického nežádoucího znečištění např. maziva, oleje nebo znečištění oděvů. V malém množství je obsažen ve spotřebních produktech, jako jsou leštidla na boty, inkousty do tiskáren, silikonová maziva. Ve stopových množstvích se používá při regeneraci katalyzátorů v rafineriích ropy nebo čištění kinofilmů. Díky svému bodu varu našel uplatnění v oblasti destilace, ale také jako extrakční činidlo pro tuky, pryskyřice oleje a vosky. V současné době i přes snahu chemického průmyslu nebyla nalezena adekvátní náhrada se stejnými vlastnostmi. (irz © 2019b; environmentalpollutioncenters© 2017b)

2.1.3 Dopad na životní prostředí

PCE je problematickou znečišťující látkou, která se v přírodě přirozeně nevyskytuje. Veškeré nálezy jsou přisuzovány kontaminaci lidskou činností. Částečně má tendenci se vypařovat ať z půdy nebo vodního prostředí. Ve vzduchu PCE oxiduje s poločasem rozpadu 96 dnů. V případě kontaminace půdy PCE pod vlivem gravitace má tendenci se pohybovat směrem dolů. Rychlost transportu je dána propustností povrchu. V případě výskytu v podzemních vodách se pohybuje na dně díky jeho vyšší hustotě. Část PCE se rozpouští, dokud

nedosáhne svého limitu rozpustnosti, část je odnášena proudem podzemní vody nebo sorbována do půdních částic. Prokazuje toxicitu na vodní organismy a vykazuje špatnou biologickou odbouratelnost. (environmentalpollutioncenters, © 2017b)

2.2 Trichlorethylen

Trichlorethylen (TCE) je bezbarvá, viskóznější kapalina, řazená mezi těkavé látky. Je nehořlavý a má sladký zápach. V tekutém stavu se rychle odpařuje do vzduchu. Je mírně hořlavý s bodem vzplanutí při 32 °C a samozápalná teplota je 410 °C. TCE je málo rozpustný ve vodě (Tabulka 4), také v organických rozpouštědlech např. etheru, chloroformu, acetonu. (atsdr, © 2015; irz ©2019a)

TCE bylo označováno více chemickými názvy jako 1,1,2-trichlorethylen, 1,1,-dichloro-2-chloroethylen, acetylen trichlorid, ethylen trichlorid a mnoha běžným názvy, s kterými bylo možné se setkat nejen v průmyslu např. algylen, alka-tri, ethylen trichlorethylen a celou řadou dalších pojmenování. (Doherty, 2000)

2.2.1 Klasifikace nebezpečnosti

Lidé vystavení vysokým hladinám TCE se mohou potýkat s bolestí hlavy, ospalostí, podráždění očí, nosu a kůže. U látky TCE je nejvážnější podezření na možnost vyvolání rakoviny. Na základě rizikové kategorie 1B byla tato možnost prokázána na zvířatech. V současné době nebyla stanovena dávka TCE, u které by mohlo být vyloučené riziko rakoviny. Dalším rizikem je podezření na genetické poškození. Při dlouhodobém vystavení vysokým hladinám TCE obsažené v pitné vodě může dojít k poškození jater, ledvin, imunitního systému a nervového systému. Z pohledu na vodní prostředí je škodlivý pro vodní organismy s dlouhodobými účinky. (echa© 2019a; environmentalpollutioncenters, © 2017a)

Vliv TCE na zdraví závisí na faktoru jako je dávka, délka trvání a způsob vystavení látce. Také vystavení jiným chemikáliím, věku, pohlaví, stravě, životnímu stylu a zdravotnímu stavu na těchto všech okolnostech závisí možné poškození organismu. (atsdr, © 2015)

Tabulka 6 TCE klasifikace nebezpečnosti (echa, © 2019a)

Trichlorethylen TCE			
Riziková kategorie	Kód rizikové kategorie	Kód rizikového prohlášení	Rizikové prohlášení
Žiravost/dráždivost kůže	2	H315	Dráždí kůži
Vážné poškození očí	2	H319	Způsobuje vážné podráždění očí
Přecitlivělost kůže	1B	H317	Může vyvolat alergickou kožní reakci
Karcinogenita	1B	H350	Může vyvolat rakovinu
Mutagenita v zárodečných buňkách	2	H341	Podezření na genetické poškození
Toxicita pro specifické cílové orgány - jednorázová expozice	STOT SE 3	H336	Může způsobit ospalost nebo závratě
Nebezpečný pro vodní prostředí - chronický	3	H412	Škodlivý pro vodní organismy, s dlouhodobými účinky

2.2.2 Použití látky v praxi

Oblíbenost získal díky mnoha pozitivním vlastnostem, kterými disponuje. TCE vyniká ve schopnosti kvalitního, efektivního odmašťování a čištění především od tuků, mastnot i vosků. Vyžití našel také jako rozpouštědlo pro široké spektrum přírodních i syntetických látek. Komerčně byl TCE využíván jako chladivo v nízkoteplotních podmínkách. TCE byl používán v kovoprůmyslu, elektrotechnickém, chemické, automobilovém i textilním a obuvnickém průmyslu. TCE byl součástí tiskových barev, elastomerů, průmyslových barev a odstraňovačů, mazadlech, lepidel a pesticidech. V minulosti byl TCE využíván i v potravinářství, konkrétně se používal jako vykuřovací prostředek, nebo přímo v kontaktu s potravinou např. při extrakci pro rostlinné oleje, odstraňování kofeinu z kávy. V 70. letech dvacátého století bylo používání TCE potlačeno pro jeho podezření na negativní zdravotní účinky na lidské zdraví. (Doherty, 2000)

2.2.3 Dopad na životní prostředí

TCE v povrchových vodách má tendenci se odpařit do ovzduší. Právě uvolňování z vod do ovzduší hraje významný proces jeho odstraňování z vodného prostředí. TCE snadno reaguje s OH[·] radiály v atmosféře s poločasem rozpadu 1 týden. Hlavními produkty této reakce jsou formylchlorid a fosgen, také může reagovat s atomy chrómu, kdy může vznikat produkt např. kyselina trichloroctová. TCE nepřispívá významnou měrou k tvorbě nízkého stupně ozonu, ani zásadně nepoškozuje ozonovou vrstvu. V případě že dojde ke kontaktu s půdou

má nízkou až střední tendenci se sorbovat na částice, ve kterých zůstává po relativně dlouhý čas. Díky jeho nízké sorpci na částice se očekává, že je v půdách snadno mobilní. Vykazuje nízkou bioakumulaci v rybách. (echa© 2019a; irz ©2019a)

2.3 1,1 Dichlorethylen

1,1 Dichlorethylen (1,1 DCE) váže dva atomy chloru. Jedná se o bezbarvou kapalinu se sladkým zápachem, vytvořenou antropogenní činností. 1,1 dichlorethylen je vyráběn průmyslově. (Merck, 2019)

Ve vodě je jeho rozpustnost omezená, naopak v acetonu, ethanolu, diethyletheru rozpustnost vykazuje. Dalšími užívanými názvy jsou 1,1 – dichloroethene, vinylidene chloride, vinylidene dichloride (U.S. EPA, 2002)

2.3.1 Klasifikace nebezpečnosti

1,1 DCE je klasifikován jako extrémně hořlavá kapalina i jeho páry. Zdraví škodlivá látka při vdechování. Podezření na karcinogenní účinky. (Merck, 2019)

2.3.2 Dopad na životní prostředí

1,1 DCE je do prostředí uvolňována během výroby i během využívání produktů i následně při rozkladu produktů PVDC. V kontaktu s vodou se jedná o nerozpustnou látku. (U.S. EPA, 2002)

2.3.3 Použití látky v praxi

Využíván především k výrobě polyvinylidenchloridových polymerů (PVDC), které se používají v potravinářském průmyslu k balení potravin jako litý extrudovaný film. Vlákna PVDC jsou využívány v textilním průmyslu, k čalounění nábytku, textilních závěsů i u venkovního nábytku. V automobilovém průmyslu PVDC vlákna jsou využívána k čalounění interiéru. (U.S. EPA, 2002)

2.4 1,2 Dichlorethylen

Existují dva isomery označovány jako 1,2 DCE a to cis – isomer a trans – isomer Obrázek 1. jejich odlišnost spočívá v rozdílném navázání dvou atomů chloru, což vede k odlišným

fyzikálním a chemickým vlastnostem. Obě látky jsou vysoce hořlavé jejich páry mohou explodovat (U.S. EPA, 2010)

2.4.1 Klasifikace nebezpečnosti

Obě látky vykazují nebezpečí při vdechování a nebezpečí pro vodní organismy s dlouhodobými účinky. Trans-DCE navíc způsobuje ospalost nebo závratě a dále způsobuje vážné podráždění očí. (Echa; 2019c; Merck 2019)

1,2 DCE je toxický isomer. Ve srovnání s 1,1 DCE vykazuje slabší potenciální sklon k depresi centrálního nervového systému, kdy dochází ke snížení neurologické funkce. I v oblasti poškození jater vykazuje 1,1 DCE silnější toxicitu. (U.S. EPA, 2010)

2.4.2 Použití látky v praxi

1,2 DCE je dlouhodobě využíván jako rozpouštědlo vosků, pryskyřice, acetylcelulózy. K extrakci kaučuku nebo k chlazení v podobě chladicí kapaliny. V současné době je využíván jako odmašťovací činidlo, nebo jako součást přípravku určeného k čištění elektronických komponent. (NIH, 2019)

2.4.3 Dopad na životní prostředí

Cis-DCE společně s trans-DCE se do prostředí dostává uvolňováním z průmyslových emisí, vyplavováním ze skládek nebo odpařováním z odpadních vod. Velké riziko hrozí v případě kontaminace podzemní vody. Tyto látky se v podzemních vodách mohou nacházet také jako důsledek anaerobního odbourávání chlórovaných chemikálií jako TCE a PCE. (U.S. EPA, 2010)

Ve vzduchu je odhadovaný poločas rozpadu cis-DCE a trans-DCE na 12–5 dnů. Při kontaminaci půdy dochází k vyluhování látek do povrchových, podzemních vod. (U.S. EPA, 2002)

2.5 Chlorethylen

Nejvyužívanější název je vinylchlorid se zkratkou VC. Mezi chlorovanými ethyleny je jedinou látkou v plynné formě za normálních podmínek. Jedná se o syntetickou, bezbarvou a nasládlé vonící sloučeninu. Řazen mezi těkavé sloučeniny s nepříznivým vlivem na lidský organismus. (arnika ©, 2014)

Vysoce hořlavý plyn, u kterého během hoření vzniká oxid uhličitý a kyselina chlorovodíková. Ve srovnání se vzduchem je těžší. Ve vodě je jeho rozpustnost omezená, rozpustnější je v organických rozpouštědlech. (irz ©, 2019c)

2.5.1 Klasifikace nebezpečnosti

Chlorethylen se řadí mezi hořlavé plyny a chemicky nestálé plyny. V oblasti nebezpečí na lidské zdraví je chlorethylen řazen mezi (1A) karcinogen, který může vyvolat rakovinu u lidí. (echa, 2019d)

Chlorethylen je velmi rychle přenášen do krevního oběhu, kde postihuje játra, ve kterých dochází k přeměně na jiné sloučeniny a putuje dál krevním oběhem. V těle zůstává zhruba jeden den po expozici a následně je vyloučen močí. Při vdechování se dostávají pocity málnosti a ospalosti. Při dlouhodobé expozici byly na lidech pozorovány poškození na játrech, nervovém a imunitním systému. Expozice VC je především inhalací, pokožkou není tak významná. (arnika ©, 2014)

2.5.2 Použití látky v praxi

Chlorethylen je v současné době využíván k širokému spektru plastových produktů vyráběných především z polyvinylchloridu nebo kopolymeru vinylchloridu. V chemickém průmyslu jsou z něj vyráběny chlorovaná rozpouštědla. (irz ©, 2019c)

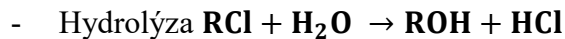
2.5.3 Dopad na životní prostředí

Chlorethylen se vyskytuje v plynné podobě v atmosféře s poločasem rozpadu přibližně 2 dny, kde reaguje s hydroxylovými radiály. Podílí se na tvorbě přízemního ozónu. V půdě, sedimentech i vodě rychle těká do ovzduší. Nejvyšší koncentrace vinylchloridu je v oblasti továren produkující PVC nebo v blízkosti skládek, z kterých se uvolňuje. V menší míře vzniká jako meziprodukt při rozkladu jiných chlorovaných antropogenních chemikálií. V současné době nebyla prokázána bioakumulace. (arnika ©, 2014)

2.6 Redukční proces chlorovaných ethylenů

Mezi významné redukční procesy chlorovaných ethylenů patří hydrolýza, hydrogenolýza a dichloroeliminace. Rychlost samotné degradace se odvíjí od redoxních podmínek podzemní nebo povrchové vody. (Tobiszewski a Namieśnik, 2012)

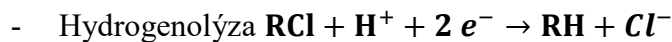
Tobiszewski a Namieśnik, (2012) uvádějí následující chemické reakce:



V přírodních podmínkách je proces hydrolyzy výrazně pomalý



Dochází k eliminaci dvou atomů chloru a přenosu dvou elektronů především za methanogenních podmínek nebo částečně aerobních podmínek. Výsledné reakční produkty jsou méně nasycené alifatické uhlovodíky a dva chloridové ionty. U dichloroeliminace je rozlišována β eliminace a α eliminace. U β eliminace dochází k odstranění atomů chlóru ze dvou různých atomů uhlíku. V případě α eliminace jsou atomy chlóru odstraněny z jednoho atomu uhlíku.



Mohn a Tiedje (1992) hydrogenolýza neboli redukční dechlorace je proces, v kterém je halogen nahrazen atomem vodíku. Zároveň dochází k předání dvou elektronů.

K primární **redukční dechloraci** dochází u chlorovaných sloučenin s 3 nebo 4 atomy chloru. Během redukční dechlorace slouží chlorovaná sloučenina jako akceptor elektronu a atom chloru je postupně odstraňován z jádrové molekuly uhlíku, pomocí mikrobů, kterým uhlík slouží jako zdroj potravy. U chlorovaných sloučenin s 1 nebo 2 atomy chloru je rychlost degradace většinou pomalejší než u chlórovanějších sloučenin. Při redukční dechloraci dochází k částečné dechloraci a tvorbě tzv. meziproduktů jako je cis-DCE nebo chlorethylen. Kompletní redukční dechlorace produkuje ethen, ethan, methan nebo CO_2 .

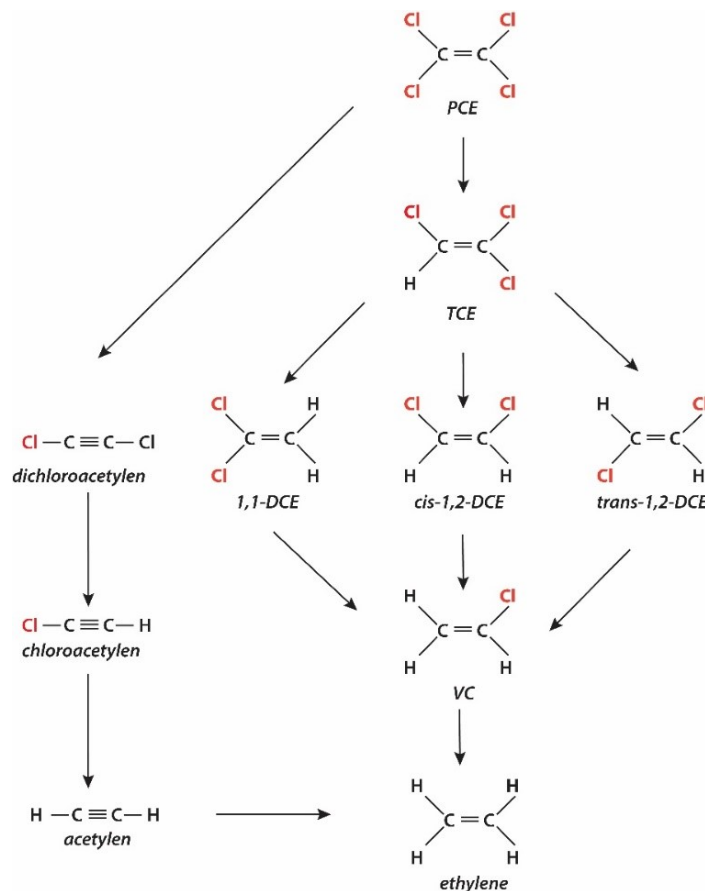
Oxidace nebyla u PCE prokázána ani se nepředpokládá, že by docházelo k mikrobiální oxidaci TCE v přirozeném prostředí. Oxidaci v aerobních i anaerobních podmínkách podléhají především méně chlorované sloučeniny jako cis-DCE a chlorethylen. (WDNR,2014)

Scheutz et al. (2010) také udává, že u chlorovaných rozpouštědel dochází k dechloraci formou od $\text{PCE} \rightarrow \text{TCE} \rightarrow \text{DCE} \rightarrow \text{VC} \rightarrow \text{ethen} \rightarrow \text{ethan}$ s převahou pro cis-DCE.

Pankow a Cherry (1996) píší, že pravděpodobně redukční reakce (hydrogenolýza a dihalogenizace) převažují při transformaci halogenových uhlovodíků v prostředí podzemních vod. Epoxidaci shledávají jako nevýznamnější u TCE. Při epoxidaci dochází k přidání kyslíku přes vazbu $\text{C}=\text{C}$. Halogenovaný epoxid je reaktivní, produkuje halogenované aldehydy a další jiné produkty. Jejich účinek je ve vodném prostředí krátkodobý.

Redukční dechlorace byla prováděna za laboratorních i přírodních podmínek přímo v lokalitách obsahující chlorované ethyleny. Při ideálních podmínkách může docházet k rozkladu PCE až na ethylen nebo vinylchlorid. Rozklad byl zaznamenán i v přítomnosti ropných látek a masných kyselin. (Hinchee, Semprini a ONG, 1994, 277-287)

Chapman et al. (2007) ve své práci uvádí, že v přírodních podmínkách je proces redukce chlorovaných ethylenů závislá na současných podmínkách prostředí. Rychlost snížení kontaminovaného místa může být minimální, tedy vykazovat konstantní hodnoty po dlouhou dobu.



Obrázek 2 Redukční proces chlorovaných ethylenů v anaerobních podmínkách (Tobiszewski a Namieśnik, 2012)

Redukční proces chlorovaných ethylenů Obrázek 2 ukazuje redukci vycházející z PCE až po ethylen. Během procesu probíhá také redukce PCE přes dichloracetylen, chloroacetylen, acetylen až po ethylen. Do procesu také mohou vstupovat chlorované ethanoly, které se mohou redukovat na chlorované ethyleny nebo dochází k redukci na chlorované ethanoly s ubývajícím množstvím molekul navázaných chlorů. (Tobiszewski a Namieśnik, 2012)

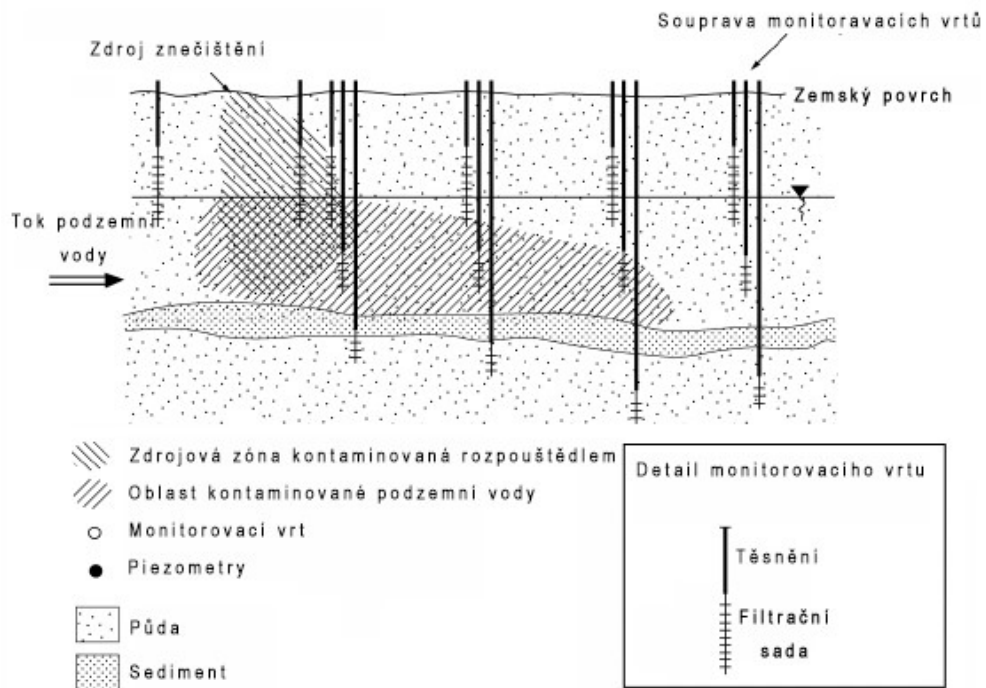
2.7 Monitorování chlorovaných látek v podzemních vodách

Vše se odvíjí od dané situace a konkrétních potřeb kontaminovaného místa. Před samotným monitorováním a vytvářením monitorovacích vrtů, je potřeba zjistit co nejvíce informací o kontaminované lokalitě. Potřebné informace jsou také o průtoku podzemní vody ve sledovaném hydrologickém systému, infiltrace dešťových/sněhových srážek, změny výšky povrchových vod. U monitoringu se klade důraz na rozsah získaných informací, musí být co nejpodrobnější jedině tak je možné dosáhnout vyhovujícího umístění vrtů k detekci vertikálního a současně horizontálního pohybu znečištění ve tvaru oblaku, který se šíří prostředím.

K potřebám sledování znečištění ve vertikálním směru se využívají hlubinné monitorovací vrty, které by měly poskytovat reprezentativní vzorky podzemní vody. V případě horizontálního pozorování je nejdůležitější umístění po směru toku podzemní vody od místa kontaminace ve vhodné vzdálenosti. Vzdálenost vrtů je volena dle rychlosti pohybu podzemní vody, tak aby bylo možné znečištění kontrolovat průběžně v čase s přiměřeným časovým odstupem např. 1-2 roky, v případě velmi propustných útvarů se doporučuje 3-6 měsíců. Důraz se při umísťování vrtů klade na komplexní pochopení sledované lokality se zaměřením na směr a rychlost průtoku podzemní vody, typ podloží, pohyb kontaminujících látek. (WDNR, 2014)

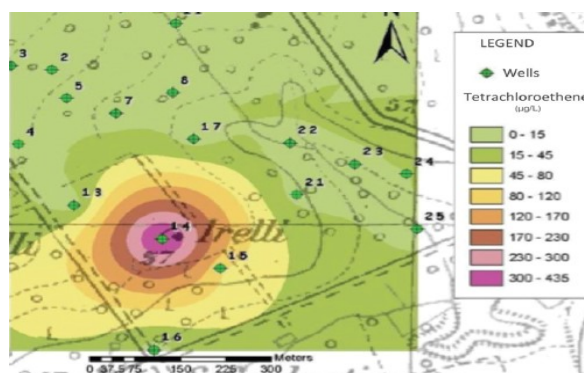
Primárně je zapotřebí zjistit distribuci kontaminantů v podzemních vodách. Důležité je stanovit a vyhodnotit velikost, polohu a chování kontaminačního mraku. K tomu může být využito monitorování středové osy oblaku nebo stanovit dráhu průtoku, tok hmoty kontaminantů prostřednictvím monitorovacích studní, které jsou instalovány kolmo k dráze průtoku. (Rivett a Thornton, 2008)

Černík (2010) představuje maloprůměrové vrty, které se hodí pro zjišťování rozsahu kontaminace, ale následně také pro sanační nebo monitorovací činnost. U odebíraných vzorků z vrtů je kladen důraz na kvalitu a zároveň na kvantitu kontaminace. Složitější projekce nastává při stanovení vertikálního znečištění, a tedy také hloubky vrtu. Zapotřebí je znalost geologické povahy vrtaného jádra a stanovení zvodnělé horizonty, pravděpodobné tektonické linie, rozsah vodních kolektorů. V případě nepropustných puklinových prostředí je zapotřebí přesného stanovení, zda jsou pukliny propojené nebo se jedná o samostatné kolektory, tato informace napoví o šíření kontaminace v podzemních vodách. Samotné vrtné práce probíhají v pořadí lokalizace vrtu, vlastní hloubení vrtu, odběr vzorků.



Obrázek 3 Umístění monitorovacích vrtů (WDNR, 2014)

K modelaci a stanovení kontaminace v reálných prostorech slouží specializované softwary, které dále využívají speciálních modelů. Cílem je nalézt model, který poskytuje velkou shodu mezi reálně naměřenými hodnotami. Snahou je namodelovat co nejpřesněji daný stav lokality. Výsledným produktem softwaru je vytvoření modelové mapy, která zobrazuje dle barevných pásem množství sledované látky v prostoru a šíření látky v prostředí od místa znečištění. (Matteucci, Ercole a Gallo, 2015)



Obrázek 4 Mapa šíření PCE v prostředí (Matteucci, Ercole a Gallo, 2015)

Mapa barevně vizualizuje koncentraci tetrachlorethylenu v µg/l. Zelená barva značí nejmenší koncentraci naopak tmavě růžová je nevyšší koncentrace. Tmavě zelené body označují monitorovací vrtvy.

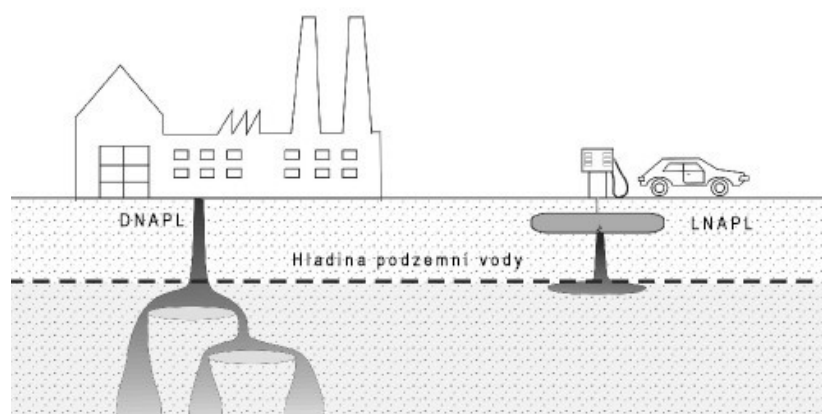
3 KONTAMINACE CHLOROVANÝMI ETHYLENY

Pankow a Cherry (1996) uvádějí pojem DNAPL (dense non-aqueous phase liquid) jako tzv. husté nemísitelné kapaliny naopak LNAPL jsou vysvětlovány jako tzv. lehké nemísitelné kapaliny. Pojem „nevodné“ může být zavádějící, protože organické kapaliny neexistují zcela odděleně. Jejich stabilita ve vodném prostředí nastává až po dosažení limitní hodnoty nasycení látkou pro danou kapalinu. Z toho vyplývá, že z pohledu organické kapaliny je část rozpuštěná v nevodné fázi, až následně dochází k jejich další nemísitelnosti.

Huling a Weaver (1991) dodávají k pojmu NAPL, že bývá překládán jako „tekutina bezvodné fáze“ na základně fyzikálního rozhraní mezi směsí a vodou, jsou kapaliny děleny na husté (DNAPL) a lehké (LNAPL). Do skupiny DNAPL spadají kapaliny, které mají větší hustotu než voda. LNAPL lehké nevodné kapaliny s menší hustotou než voda, spadají zde například paliva, oleje, benzen, toluen a další. Mezi časté DNAPL kontaminanty patří chlorovaná rozpouštědla.

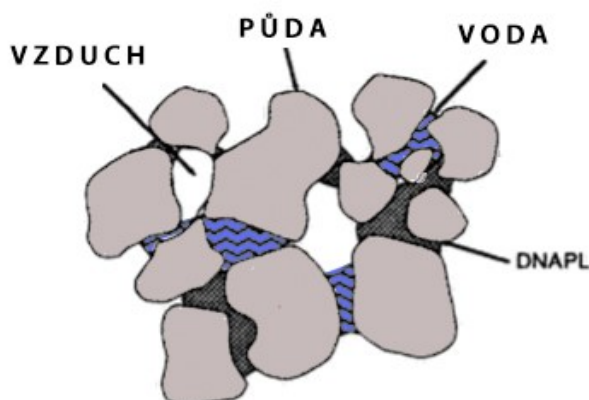
Mezi DNAPL halogenovaná rozpouštědla patří tetrachlorethylen (PCE), trichlorethylen (TCE). Do skupiny NAPL jsou řazené těkavé látky jako vinylchlorid nebo chlorethan. Kontaminanty chlorovaných uhlovodíků vstupují do životního prostředí v podobě LNAPL nebo DNAPL a dále migrují přes půdu, podzemní vody a sedimenty. (McCaulou a Huling, 1995)

Rozdílné chování LNAPL a DNAPL vysvětluje následující Obrázek 5, který v levé části zachycuje DNAPL. Příkladem mohou být chlorované látky, které se dostávají přes saturovanou zónu do podzemní vody, až se zachytí na nepropustném podloží. Oproti tomu v pravé části obrázku je vyobrazen příklad LNAPL, které díky nižší hustotě než voda jsou drženy na hladině podzemních vod. (old.vscht, © 2019)



Obrázek 5 Rozdílný průnik NAPL a DNAPL (old.vscht, © 2019)

U kontaminací chlorovanými ethyleny je zapotřebí vyšetřit zdroj, objem kontaminující látky a způsob úniku do prostředí. Hledání příčin na místě znečištění usnadňuje následné stanovení chování kontaminantů v podpovrchové vrstvě a jeho přenos. Chlorované uhlovodíky mohou do prostředí vstupovat jako NAPL (nevodná fáze kapaliny), rozpuštěné ve vodě nebo v podobě páry. Ke stanovení míry kontaminace je zapotřebí znalost časového hlediska, zda se jednalo o jednorázovou kontaminaci nebo časově delší období. Na základě těchto zjištění je možné provést nápravná řešení vedoucí k odstranění kontaminace. (WDNR, 2014; Kuchovský, 2001)

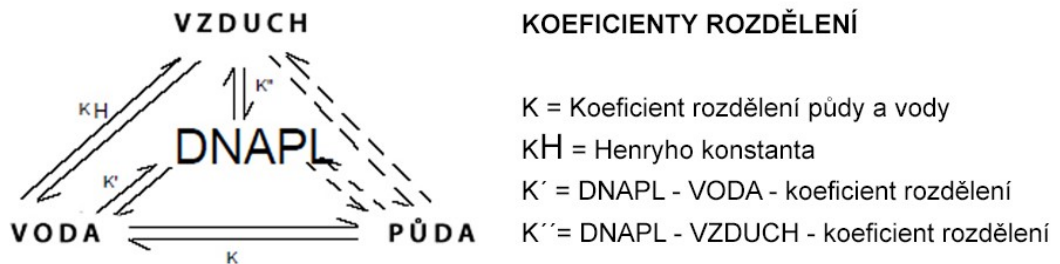


Obrázek 6 Čtyřfázový systém rozdělení DNAPL
nenасыcená zóna (Huling a Weaver, 1991)

Huling a Weaver (1991) popisují kontaminaci u chlorovaných ethylenů jako je TCE v podobě DNAPL jako dělení do komplexního čtyřfázového systému. Tento systém popisuje výskyt a rozdělení kontaminantu ve čtyřech fázích, a to v podobě:

- VZDUCH (výpary) – **vzdušná fáze**
- PŮDA /VODNÍ KÁMEN – **pevná fáze**
- VODA (částečné rozpuštění ve vodě) – **kapalná fáze**
- DNAPL (nemísitelná hustá fáze) – **bezvodná fáze**

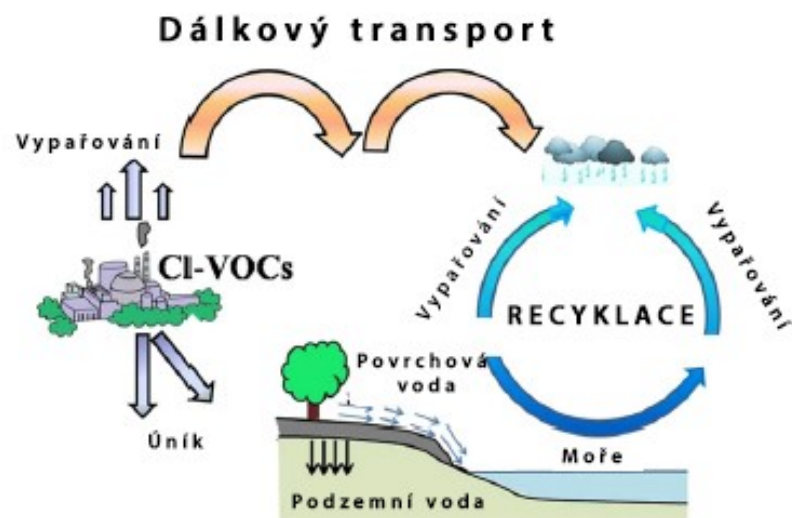
DNAPL vykazují tendenci migrovat na nejnižší možnou propustnou oblast nebo vrstvu prostředím. Pro každou fázi se stanovuje rozdělovací koeficient Obrázek 7, který slouží k empirickému rozdělení mezi jednotlivé fáze kontaminantu. Znalost dělení mezi jednotlivé fáze a poměr je závislý na podmínkách lokality, vlastnosti půdy, kontaminované látky a čase.



Obrázek 7 Rozdělovací koeficienty pro čtyřfázový systém rozdělení DNAPL v nenasycené zóně (Huling a Weaver, 1991)

3.1 Kontaminace podzemních vod chlorovanými ethyleny

Chlorované těkavé uhlovodíky (Cl – VOCs) jsou látky, mezi které patří chlorované ethyleny, které prokazují silnou biologickou odolnost rozkladu v životním prostředí. Hlavní cestou chlorovaných uhlovodíků do prostředí je prostřednictvím emise z výroby, uvolňování z produktů, nesprávná metoda skladování a likvidace chemických látek. Obecný cyklus chlorovaných uhlovodíků je znázorněn na Obrázku 8, kde je vstup označen jako únik nebo emise. Emise chlorovaných látek a jejich transport je ovlivněn geografickým rozložením, zdrojem, schopností degradace a sezónností. Grafické znázornění ukazuje, že se jedná nejen o lokální kontaminaci prostředí, ale také přenos škodlivých látek na velké vzdálenosti, a tím se zvětšuje oblast znečištění. (Scheutz et al., 2011; Siegrist et al., 2001)



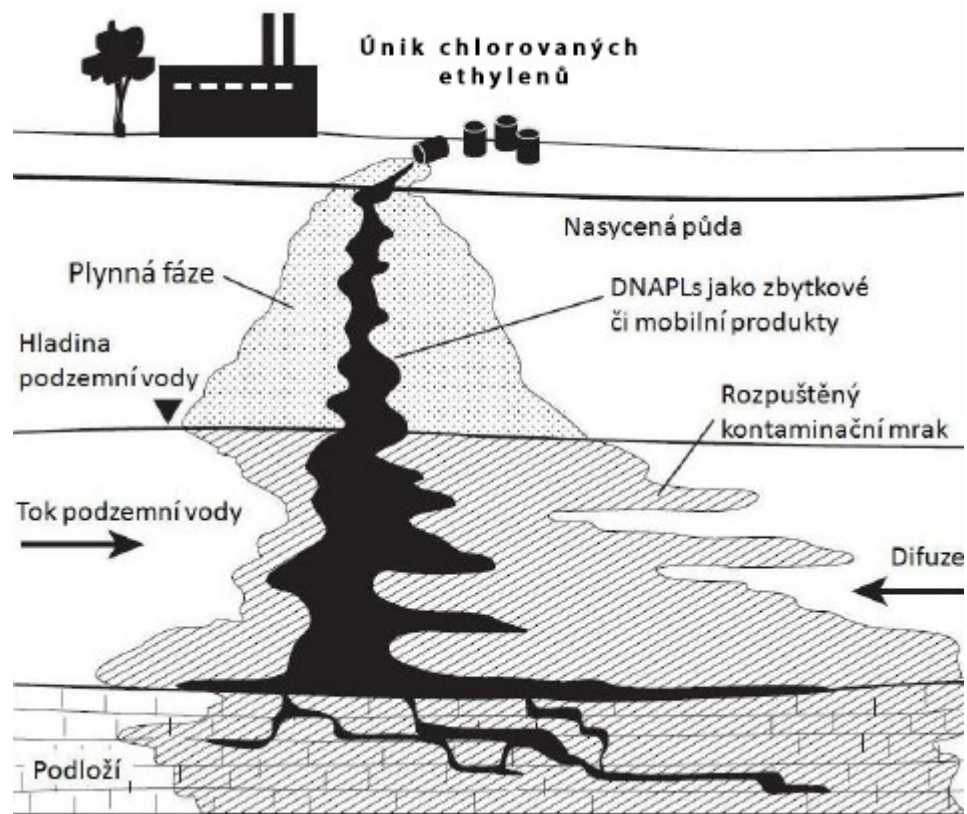
Obrázek 8 Schéma chování chlorovaných těkavých uhlovodíků v prostředí (Huang et al., 2014)

Obrázek 9 znázorňuje chlorované ethyleny v podobě DNAPL, které vstoupí do prostředí jako kontaminující látka prostupují přes půdu, kde jsou částečně sorbovány na půdní částice. V půdních částicích jsou uloženy chlorovaná rozpouštědla v podobě „**zbytkových NAPL**“. DNAPL prostupuje prostředím hlouběji, v případě kontaktu s podzemní vodou se pohybuje pod vodním tokem nebo klesá do velkých hloubek, kde vytváří „bazény“. Na povrchu s velkou propustností se drží „**mobilní NAPL**“.

Zbytkové a mobilní NAPL představují velkou hrozbu, díky tomu, že při jejich postupném uvolňování jsou dlouhodobými zdroji kontaminace podzemních vod. Rozsah kontaminace se odvíjí od velikosti úniku látek, ne vždy musí dosáhnout až do oblasti podzemních vod.

Chlorovaná rozpouštědla jsou zdrojem kontaminovaných par, které se pohybují a jsou potenciální hrozbou znečištění mělkých podzemních vod. (WDNR, 2014)

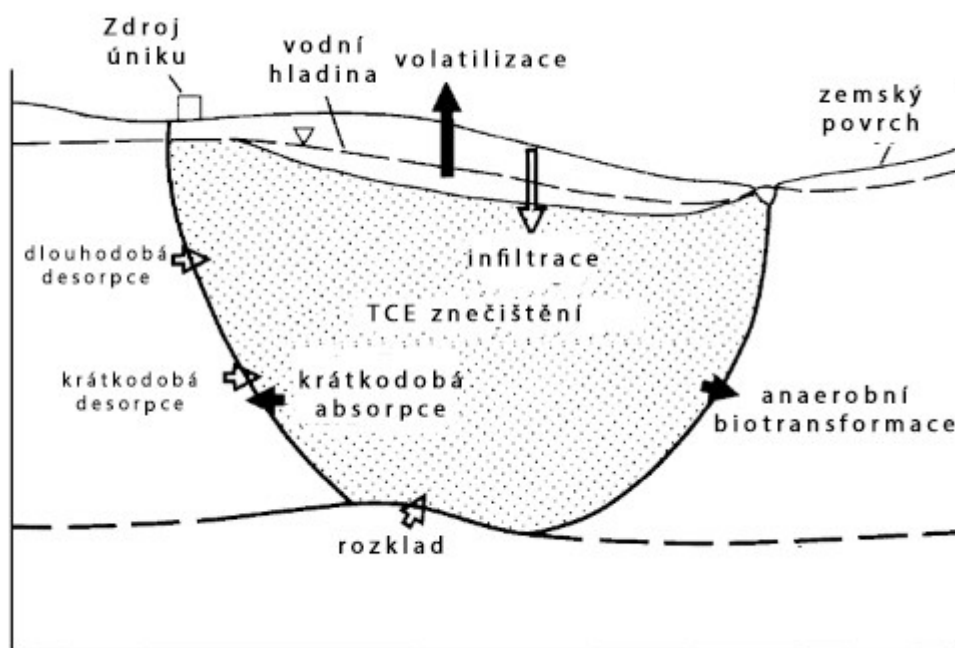
Riley et al. (2010) upozorňuje na změny koncentrace chlorovaných ethylenů způsobené jejich uvolňováním ze spodních sedimentů, na které mohly být sorbovány.



Obrázek 9 Kontaminace podzemní vody chlorovanými ethyleny (WDNR, 2014)

Na příkladu TCE uvádí U.S. EPA (1992), že se trichlorethylen pohybuje primárně směrem vertikálním, do okamžiku, než narazí na nepropustnou vrstvu. Pak se směr jeho šíření mění na horizontální pohyb i v případě protisměru přírodnímu toku podzemních vod. Byla prokázána tendence trichlorethylenu se shlukovat do bazénů.

Koncepční model představen U.S. EPA (1995) ukazuje celkový pohled na migraci při úniku TCE do oblaku u konkrétní studie Obrázek 10. TCE se vyskytovalo v podobě kapalné fáze tedy částečně rozpuštěné ve vodě, dále bylo sorbováno na pevné části a v plynné podobě. Transport TCE byl ovlivněn fyzikálními, chemickými, a biologickými procesy v místě kontaminace. TCE částečně podléhalo **anaerobní biotransformaci**, důkazem biotransformačního procesu byly nálezy cis-DCE a chlorethylenu ve vzorcích. TCE bylo **postupně uvolňováno z kapalného do plynného skupenství**, to závisí na molekulární difuzi. Posledním případem byla sorpce TCE na sedimenty v oblasti nenasycenými zónami. Následná postupná desorpce kontaminovaných sedimentů byla prokázána průběžným měřením. Postupná desorpce vykazuje malou rychlost, ale je považována jako dlouhodobý zdroj kontaminace.



Obrázek 10 Konceptní model transportu TCE v systému podzemních vod (U.S. EPA, 1995)

4 SANACE CHLOROVANÝCH UHLOVODÍKŮ

Chlorované ethyleny se staly znečišťujícími látkami v nezanedbatelném množství. Významnými kontaminanty z této skupiny látek se řadí tetrachlorethylen (PCE), trichlorethylene (TCE) a chlorethylen (VC). (Ward a Stroo, 2010)

Tobiszewski a Namieśnik (2012) konstatují, že chlorované ethyleny se řadí mezi organické látky, které jsou nejčastěji detekovány jako kontaminanty vod. Díky jejím fyzikálně-chemickým vlastnostem, mohou kontaminovat prostředí po celá staletí.

Primárními znečišťujícími látkami mezi chlorovanými ethyleny jsou vnímány vyšší chlorované ethyleny – tetrachlorethylen a trichlorethylen, u kterých dochází k úniku do životního prostředí. Za sekundární znečišťující látky jsou považovány menší chlorované ethyleny jako dichlorethylene a chlorethylen, které vznikají redukčními přeměnami z PCE a TCE zprostředkovaně anaerobními bakteriemi. (Mattes, Alexander a Coleman, 2010)

Potvrzenou běžně se vyskytující existenci chlorovaných uhlovodíků v životním prostředí, je motivací ke vzniku a vývoji několika druhů metod sanací. Sanace dle Obrázku 11 jsou dělené do dvou základních skupin na nedestruktivní metody a destruktivní metody. Vhodnost jednotlivých metod musí být posouzena jako komplexní řešení kontaminované oblasti s ohledem na míru znečištění prostředí a použitelnost metody pro danou lokalitu. Mnohé metody jsou zpracovány pouze jako laboratorní experimenty bez aplikace do reálného prostředí. (Huang et al., 2014)

Sanační technologie pro Cl-VOCs			
Nedestruktivní metody	Destruktivní metody		
		Tepelné spalování a metody přirozené degradace	Pokročilé oxidační procesy (AOPs)
Provzdušňování	Tepelné spalování	Ozonizace	Katalytická hydrodechlorace
	Aerobní/anaerobní	Fotokatalytická oxidace	Elektrochemická redukce
Adsorpce	Biologická degradace	Fentonova oxidace	Nulově valentní kov/ Bimetalová redukce
	Fytoremediace	Elektrochemická oxidace	

Obrázek 11 Přehled sanačních technologií Cl – VOCs (Huang et al., 2014)

Nedestruktivní metody vykazují rychlou účinnost odstraňování. V případě adsorpce poskytují regeneraci znečišťujících látek a jejich opětovné použití. (Yang et al., 2009).

V oblasti **fytořemediace, biodegradace**, jsou chlorované uhlovodíky odstraňovány přímo na místě kontaminace. Nevýhodou může být časová náročnost. (Grostern a Edwards, 2006)

Skupina **pokročilých oxidačních procesů** (AOPs) vykazuje vysokou míru účinnosti odstraňování, na druhou stranu vznikají meziprodukty, jejichž eliminace vykazují vysoké náklady (Lin et al., 2003).

V poslední oblasti **redukční metody** jsou vnímány jako potenciální oblast, která by zasloužila rozvoj pro svoje pozitivní účinky v odstraňování emisí těkavých chlorovaných uhlovodíků. Kombinací různých metod, vznikají hybridní procesy, které mohou být zajímavou příležitostí a současně směrem pro snižování chlorovaných ethylenů. (Farrell et al., 2000)

4.1 Nedestruktivní metody

Adsorpce našla uplatnění v oblasti odstraňování trichlorethylenu a tetrachlorethylenu při sanaci kontaminovaných vod těmito látkami. Adsorpce na granulované aktivní uhlí bylo zařazeno mezi nejlepší dostupné techniky (BAT). Adsorpční jednotky jsou přizpůsobené konkrétním podmínkám. Důležitý je sorbent, jeho výkon, který může být ovlivněn více interakcemi mezi sloučeninami a adsorpční kapacitou. (Erto, Lancia a Musmarra, 2011)

Yang et al. (2009) se zmiňuje o metodě adsorpce chlorovaných látek jako o možnosti, dodatečného ošetření při sanaci z vod nebo jako alternativa.

Adsorpce na aktivní uhlí si našla oblibu kvůli vysoké schopnosti adsorpce způsobené velkou kapacitou a nízkými náklady. Jednou z nevýhod je nemožnost úplné regenerace. U látek TCE a PCE byla zkoušena adsorpce na zeolit s vysokým obsahem oxidu křemičitého, kde TCE vykazovalo vyšší adsorpční kapacitu ve srovnání s PCE v laboratorních podmínkách. (Bertrand et al., 2005)

V případě nedestruktivních metod Li et al., (2012) shledává výhodu v jednoduchosti a opakovaném použití v případě využití aktivního uhlí. Negativem v tomto případě je, že se nejedná o účinné definitivní odstranění chlorovaných ethylenů během sanačního procesu. Jedná se o pouhé zachycení škodlivých látek, které musí být po vytěžení následně likvidovány.

Provzdušňování se týká odstraňování kontaminace sorbované na půdní částice. Provzdušňovací technika odplyňuje PCE, TCE a odstraňuje znečištění. (Kempton, Davis a Olsen, 1992)

4.2 Destruktivní metody – biologická degradace

S odstupem času bylo zjištěno, že výskyt méně chlorovaných ethylenů jako vinylchlorid (VC) a cis-1,2-dichlorethylen (cis-DCE) v podzemních vodách je následkem neúplné anaerobní redukční dechlorace z vyšších chlorovaných ethylenů. Odstranění znečištění je možné přímo v podzemních vodách na místě s využitím aerobních mikroorganismů. Tento způsob vykazuje výsledky obdobné fyzikálním a chemickým přístupům za příznivých nákladů. Bakterie využívající ke svému růstu VC se běžně v prostředí vyskytují a významně se podílejí na jeho přirozeném útlumu. Bakterie asimilující cDCE jsou v přírodních podmínkách vzácné až ojedinělé. Bakterie účastnící se na rozkladu chlorovaného ethylenu lze rozdělit do čtyř skupin na základě metabolismu – anaerobní redukční dechlorace, anaerobní oxidace, aerobní kometabolismus, aerobní asimilace. (Mattes, Alexander a Coleman, 2010)

Autoři Grostern a Edwards (2005) shledávají využití bioremediace s využitím anaerobních procesů in situ jako lákavou oblast. Upozorňují na hlubší zkoumání znečištění nejen chlorovaných ethylenů ale také ethanů, které se jako kontaminanty v prostředí vyskytují. Řešení shledávají ve směsných kulturách dechloračních mikroorganismů.

V oblasti bioremediace se vyskytují pokusy o odstranění tzv. „kombinovaného znečištění“, tedy znečištění více látkami než jednou, které jsou v reálných podmínkách více časté. Studie se opírají o možnost využití společného výskytu běžných polutantů, které mohou být využity jako růstový substrát pro mikroorganismy. Laboratorní výzkum byl prováděn například v kombinaci odstranění trichlorethylenu (TCE) s benzínem nebo TCE společně s fenolem. (Li et al., 2014)

Hopkins, Semprini a McCarty (1993) popisuje také úspěšný experiment in situ s cílem kometabolizovat trans-dichlorethylen (trans-DCE), cis-dichlorethylen (cis-DCE) a trichlorethylen společně s využitím fenolu.

Existuje nejedna laboratorní studie bioremediace a testování odlišných kultur mikroorganismů k odstranění chlorovaných ethylenů. Některé byly vyzkoušeny jako pilotní studie a úspěšně prokázaly dekontaminaci podzemní vody. Dechlorační kultury KB-1 v případě upravených podmínek vykazují dechloraci tetrachlorethylenu (PCE) až na ethen i v terén-

ních podmínkách. Pozitivní výsledky byly dosaženy u pilotní testovací oblasti, kde organismy obsažené v kultuře KB-1 přispěli k podněcování dechlorace ve prospěch nejen cis-dichlorethylenu (cDCE) ale i ethanu. (Major et al., 2002)

Odlišný pohled poskytuje Němeček et al. (2018), který považuje reduktivní dechloraci jako pomalý proces ve srovnání s jinými technologiemi sloužící k čištění kontaminovaných podzemních vod chlorovanými ethyleny. Ve své studii nabízí řešení v podobě zvýšení teploty z běžné teploty 12-13 °C podzemní vody na 20–30 °C. Tato teplotní změna zvyšuje kinetickou účinnost mikrobiálního metabolismu a tím rychleji odstraňuje chlorované znečištění i v podmínkách in situ.

4.3 Destruktivní metody – fotokatalytická oxidace

UV ozařování je neinvazivní technika, která dokáže odstraňovat chlorované ethyleny z podzemních vod. UV fotolýza se prokázala účinná při sanaci podzemních vod se zaměřením na tetrachlorethylen (PCE) a trichlorethylen (TCE). Sníženou účinností vykazuje pro cis-dichlorethylen a chlorethylen. Při procesu vzniká i méně obvyklý transformační produkt, a sice trans-dichlorethylen. (Hofman-Caris et al., 2017)

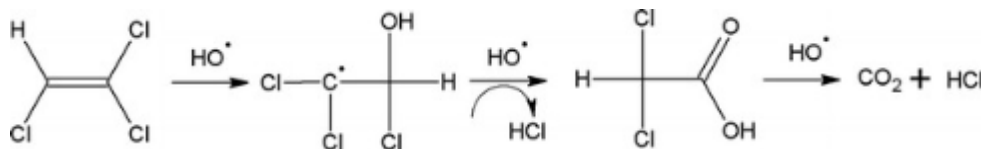
Fotokatalytický proces je možné využít k odstranění perzistentního organického znečištění, díky pokročilé technologii oxidace. Tato metoda je nízkonákladová, ekologická s „nulovým“ odpadem. V současné době jsou nevýhodou technické překážky s regenerací částic katalyzátoru po úpravě vody. Na to reaguje rozvoj ve výzkumu a vývoji fotokatalyzátorů, fotoreaktorů, modelování fotooxidace a fotokatalytických membránových reaktorů. (Chong et al., 2010)

Grzechulska-Damszel et al. (2014) ve své práci zmiňují úspěšnost fotokatalytického rozkladu tetrachlorethylenu (PCE) a trichlorethylenu (TCE) ve vodě při velmi nízkých koncentracích (15 µg/dm³). Dle výzkumu byl fotokatalytický proces účinnější nad oxidem titaničitým. Metoda by mohla být praktikována příležitostně s malou koncentrací PCE a TCE.

4.4 Destruktivní metody – Fentonova oxidace

Fentonovo činidlo obsahuje směs železných solí a peroxidu vodíku, kde při reakci vznikají hydroxylové a hydroperoxylové radikály, které jsou schopné oxidovat chlorované ethyleny.

Trichlorethylen je oxidován hydroxylovou skupinou přes kyselinu dichloroctovou. Vzhledem k dvojité vazbě ve struktuře, kterou ethyleny mají, dochází k snadné oxidaci pomocí hydroxylovým zbytkům. (Tobiszewski a Namieśnik, 2012)



Obrázek 12 TCE oxidace pomocí hydroxylového radikálu (Tobiszewski a Namieśnik, 2012)

Použití metody in situ podle Che a Lee (2011) je omezení na straně vzniku srážení železa ve formě hydroxidu železa. Řešením by mohlo být využití komplexu železa.

Teel et al. (2001) upozorňuje na skutečnost, že na mnohých místech není nutné přidávat železo, protože některé minerály obsahují železo, které dokáže reagovat s peroxidem vodíku za vzniku hydroxylového radikálu.

Dolinová et al. (2016) považuje Fentonovu oxidaci za nejběžněji využívanou metodu vedoucí k odstranění chlorovaných ethylenů.

Černík (2010) považuje jako méně agresivní oxidační metodu ve srovnání s peroxidem vodíku nebo ozonem přidání manganistanu draselného, který je účinný oxidant dvojné vazby C=C jako je u chlorovaných ethylenů. Při reakci dochází k přímé oxidaci.

4.5 Destruktivní metoda – redukční metody

Elektrochemické reduktivní dechlorace poslední dobou získaly na oblibě při aplikaci snižování chlorovaných organických sloučenin. Katalytická hydrodechlorace je vhodná při sanaci podzemních vod a ovzduší chlorovanými uhlovodíky. Zařízení se skládá z katalytické náplně, reaktoru a zdroje vodíku. Podstatnou roli hraje katalyzátor, jako vhodný materiál se ukázalo palladium mezi ostatními ušlechtilými kovy. Náklady této metody také zvyšuje potřeba externího zdroje vodíku. (Farrell et al., 2000; Sonoyama a Sakata, 1999; Li a Farrell, 2001; Isse et al., 2008)

Pro redukční zásahy platí, že se používají činidla se schopností uvolňovat do prostředí elektrony. Mezi často aplikovaná redukční činidla patří dithioničitan sodný $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, polysulfid vápníku, hydrogensulfid sodný NaHS, elementární železo v podobě špon nebo nanočástic. Nanoželezo efektivně působí při odstraňování chlorovaných ethylenů. Nanoželezo je aplikováno do horninového prostředí v podobě vodné suspenze. Nanočástice železa lze opatřit

na povrchu chemickými látkami a tím zamezit jeho shlukování a zvýšit výtěžnost sanované látky. (Černík, 2010)

4.6 Srovnání sanačních metod

Huang et al. (2014) konstatuje jednoduchý přehled srovnání jednotlivých technologií z pohledu náročnosti na potřebné zařízení pro úspěšnou sanaci, což úzce souvisí s náklady na likvidaci znečištění. Rozdíly jsou také v účinnosti. Účinnost se u jednotlivých technologií pohybuje ve vysokých hodnotách jako 96 % v případě provzdušňování vzduchem, ale také 99 % účinnost vykazuje oblast tepelného spalování, fyto remediacce, elektrochemická oxidaci. Mnohé technologie dosahují 100 % účinnosti jako katalytická hydrodechlorace, Fentonová oxidace, fotokatalytická oxidace, ozonizace nebo také bioremediace. Jako každá mince má svůj rub a líc i zde platí, že účinnost může být vysoká, ale mohou vznikat mezi produkty, které je potřeba následně odstranit, nebo jsou pro životní prostředí horší než původně likvidovaná látka. Účinnost je také ovlivněna podmínkami, které v případě laboratorních pokusů je možné nastavit ideálně, ale v praxi nastávají komplikace nebo více náklady. Dalším faktorem je, že chlorované ethyleny podléhají dechloraci, a proto se v místě znečištění nemusí objevovat pouze jeden druh chlorovaného ethylenu, ale více druhů a pak je potřeba technologie s univerzálnějším použitím.

U sanačních procesů in site je potřeba velmi dobře stanovit ekonomické aspekty projektu. V případě sanačních úkolů hraje velkou neznámou reálná velikost znečištění. Při posuzování ekonomické efektivity je možné využít poměrový ukazatel ekonomické účinnosti výstup/vstup vyjádřený v peněžních jednotkách. Druhým ukazatelem by mělo být stanovení sanačních výstupů množství odstraněného kontaminantu ve fyzických jednotkách např. u chlorovaných ethylenů stanovení výtěžnosti v kilogramech. Důraz by měl být kladen na modelaci potenciálně použitelných technologií v dané lokalitě a srovnání více možností. Pouze tak je možné nalézt nejlepší postup s nejvyšší mírou efektivity vynaložených nákladů. Nelze stanovit obecnou nejefektivnější metodu a tu aplikovat v každé situaci. U sanačních prací je potřeba postupovat individuálně a zahrnout veškeré náklady, které budou vynaloženy. (Černík, 2010)

4.7 Postsanační monitoring

Ministerstvo životního prostředí (2007) ve své metodické příručce popisuje obecný postup pro odstranění kontaminace in situ:

Přípravné terénní průzkumné práce (hydrogeologický, geofyzikální průzkum, zjištění znečištění) → **Přípravné laboratorní zkoušky** (výběr vhodné metody, činidla) → **Pilotní pokus/poloprovozní zkouška** (ověření v reálných podmínkách v menším rozsahu) → **Průběžné vyhodnocování** (hodnocení účinnosti sanace průběžně v čase sanace) → **Opakovaná provozní aplikace** (v případě překračování limitních hodnot kontaminantu v prostředí – prodloužení doby sanace) → **POSTSANAČNÍ monitoring** (následná kontrola po provedení sanace)

Sledování koncentrací chlorovaných ethylenů v podzemní vodě je komplikovaný, protože se jedná o těkavé látky podléhající změnám fyzikálně-chemických parametrů. Z těchto důvodů je postsanační monitoring doporučován 2 až 3krát do roka u všech přítomných chlorovaných ethylenů.

Černík (2010) považuje u postsanačního monitoringu jako prioritu dokázat udržitelnost cílových parametrů dosažených po sanaci kontaminované oblasti. Při postsanačním monitoringu probíhá stanovení vrtů, ve kterých bude monitoring probíhat, tak aby bylo dosaženo zachycení objektivního podávání výsledků o stavu sledované lokality.

Ministerstvo životního prostředí (2011) postsanační monitoring si jako cíl klade průkazné dokládání plnění sanačních limitů. Prováděn by měl být v monitorovacích vrtech na výstupu proudění podzemní vody z předmětné lokality.

FNM ČR a MŽP (2004) doplňuje k činnosti postsanačního monitoringu, že se jedná o součást sanačního projektu. U postsanačního monitoringu musí být navržen způsob, rozsah a perioda monitoringu s výpisem sledovaných látek. Při úspěšném splnění pravidelného předepsaného monitoringu s dosažením limitů po ukončení sanačního zásahu, následuje předložení závěrečné zprávy, která s kladnými stanovisky od příslušných úřadů je projednána. Česká inspekce životního prostředí (ČIŽP) po obdržení kladného rozhodnutí zahajuje příjmací řízení.

5 EKOLOGICKÁ ZÁTĚŽE

Konkrétní definice pro pojem ekologická zátěž není zákonem v současné době stanovena. Za ekologickou zátěž nejsou považovány všechny lokality, kde byla nalézána nějaká znečišťující látka. Za ekologickou zátěž je prohlášena lokalita nebo okolí, kde je prokázána nadlimitní kontaminace znečišťující látky, která může ohrozit lidské zdraví nebo životní prostředí. U ekologických zátěží jsou stanovené tři základní kategorie.

První kategorií označovanou pod písmenem A představuje aktuální kontaminaci, u které je potvrzená existující riziková kontaminace a vyžaduje nápravná opatření.

Druhou kategorií je P, jako potenciální kontaminace, která je specifická tím, že kontaminace není potvrzená nebo je nedostatečně zmapovaná. Často je potřeba doložit nezbytná data, která by dokládala rozsah a míru kontaminace a její následné posouzení.

Třetí kategorie N, neriziková kategorie. Za nerizikové kontaminace mohou být prohlášeny lokality, které po průzkumu nevykazují znečištění. Ekologické zátěže jsou dle časového měřítka dělené na staré a nové ekologické zátěže. (Čermák, 2016)

Ekologická zátěž nabývá podoby samotného zdroje znečištění a okolí, do kterého se šíří – horniny, zeminy, půdy, povrchové vody, podzemní vody, ale také organismy, které přicházejí s látkou do styku a mohou být negativně ovlivněny. Za ekologickou zátěž je považováno i profesní onemocnění, tedy vliv na zdraví lidí a změna jejich zdraví vykazující úzkou souvislost s pracovním prostředím. (Niklas, 2012)

S pojmem ekologické zátěže úzce souvisí ekologická újma, která je definována zákonem č. 167/2008 Sb. *Ekologická újma je nepříznivá měřitelná změna přírodního zdroje nebo měřitelné zhoršení jeho funkcí, které se může projevit přímo nebo nepřímo; jedná se o změnu na chráněných druzích volně žijících živočichů, rostlin nebo přírodních stanovištích, podzemních a povrchových vodách včetně minerálních přírodních léčivých zdrojů a znečištění půdy.* (Česko, 2008)

5.1 Stará ekologická zátěž

Česká inspekce životního prostředí (ČIŽP) definovala pojem stará ekologická zátěž jako místo, které zahrnuje kontaminovanou lokalitu včetně podzemní vody, zeminy, skládky, stavební konstrukce, kde byl prokázán závadný stav, který byl způsoben státními podniky v období před privatizací. Ke kontaminaci došlo používáním nešetrných, ale v té době většinou

nezakázaných technologií a chemických látek. Staré zátěže jsou dělené do dvou vln, které se liší přístupem k nápravným opatřením vedoucí k odstranění znečištění.

- **První vlna** privatizace a společnosti privatizované veřejnou soutěží nebo dražbou, byla poskytována sleva z kupní ceny.
- **Druhá vlna** přišla jako reakce na první vlnu, u které v nejednom případě cena nákladů na odstranění ekologických škod překročila cenu privatizovaného majetku. V této vlně byly uzavírané ekologické smlouvy mezi nabyvatelem privatizovaného majetku a Fondem národního majetku České republiky (FNM ČR). Po úspěšném ukončení sanačních prací mohl být státní majetek převeden na jiné osoby. (ČIZP, © 2004)

Čermák (2006) se zmiňuje o řazení mezi staré ekologické zátěže škody, které vznikly během působení sovětských vojsk na území České republiky. Dále škody, za které jsou odpovědné státní podniky během jejich činnosti před privatizací a neznámí/zaniklí původci kontaminace.

Niklas (2012) ve své práci upozorňuje, že díky chybějící právní definici k pojmu stará ekologická zátěž, může docházet k odlišným specifikacím pojmu pro odlišné účely, to by mohlo mít vliv na stanovení povinností a práv k odstranění znečištění. Existuje mnoho úhlů pohledu na dělení ekologických zátěží. Základní dělení je dle časové osy a vývoje dějin na území ČR, dle velikosti zátěže (od zanedbatelné velikosti po velmi velké znečištění v rozloze nad 10 000 m²). Kritérium rychlosti šíření znečištění, příčiny vzniku (neodvratitelné, nahodilé, řízené/plánované), odstranitelnost zátěže. Velké komplikace jsou způsobené také neexistencí objektivního kritéria škodlivosti látek vyskytující na starých ekologických zátěžích, který by umožnil racionální rozdělování financí na odstraňování znečištění. Taková evidence by pomohla k efektivnímu přerozdělování peněz potřebných k privilegování zátěží způsobené látkami s velkým rizikem a negativním dopadem na prostředí.

5.2 Evidence starých ekologických zátěží

Ministerstvo životního prostředí vytvořilo jednotný Systém evidence kontaminovaných míst (SEKM). Databáze navazuje na předchůdce Systému evidence starých ekologických zátěží (SES EZ). SEKM databáze představuje ucelený, jednotný a přehledný seznam kontaminovaných lokalit. SEKM je po registraci přístupná veřejnosti, lze hledat dle lokalit a zjistit

podrobné informace. Systém obsahuje také záložku statistika, která zachycuje počet evidovaných lokalit, látek, vzorků a celkový počet lokalit v různých stádiích rozpracovanosti. Poslední záložkou jsou práva, která poskytuje informace pro veřejnost o fyzických a právnických osobách, které editují oblasti nebo lokality. Cílem SEKM je vytvoření kontinuálního sběru dat v jednotné databázi. Software je určen pro všechny subjekty, kteří potřebují zjistit informace o lokalitách, které jsou kontaminované nebo potenciálně kontaminované, stav jejich průzkumu, informace o sanaci, hodnocení rizikovosti, informace o znečišťujících látkách na dané lokalitě. (SEKM, © 2009)

5.3 Nová ekologická zátěž

Mezi nové ekologické zátěže lze zařadit zátěže, které vznikají v současné době. Vymezení z časové pohledu představují období po privatizaci podniků. S ohledem na časové určení se hovoří také o budoucích zátěžích, tento pojem zaštiťuje zátěže, které vznikají během budování nových staveb i provozů, i přes řádné provedení posouzení vlivů na životní prostředí. Do skupiny budoucích zátěží mohou nově spadnout i zátěže, které nemusí v budoucnu splňovat zprísněné limitní podmínky. (Niklas, 2012)

Nové zátěže nebo tzv. dlouhodobé havárie jsou zátěže vzniklé později po privatizaci. U nových ekologických zátěží platí princip – znečišťovatel platí vzniknou škodu. Původce znečištění má povinnost odstranit znečištění na vlastní náklady. V případě neplnění této povinnosti je mu uloženo příslušným orgánem ochrany životního prostředí provedení nápravného opatření, ve kterém je přesně specifikován typ nápravy a termín dosažení nápravy. (Čermák, 2016)

U nově vzniklých ekologických zátěží je přednostně uplatňována kompenzace a odstranění ze strany původce, pokud ovšem není znám nebo to z jiných důvodů není možné, pak pomoc zaštiťuje Státní fond životního prostředí ČR prostřednictvím administrovaných dotací. (Geuss a Kůse, 2016)

6 CÍLE A PŘÍNOSY DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem práce je nalézt lokalitu, která byla v minulosti kontaminována chlorovanými uhlovodíky. Tuto skutečnost ověřit odběrem vzorků podzemních vod v blízkosti předpokládaného zdroje ekologické zátěže. Ve vzorcích podzemní vody stanovit metodou Purge and Trap koncentraci rozpuštěných chlorovaných ethylenů se zaměřením na tetrachlorethylen (PCE), trichlorethylen (TCE) a cis-1,2-dichlorethylen. Stanovené koncentrace, pokud je možné, porovnat s indikátory znečištění podzemních vod dle Metodického pokynu Ministerstva životního prostředí.

Přínosem diplomové práce je analýza reálných lokalit a posouzení výskytu chlorovaných ethylenů v životním prostředí na území České republiky. U lokalit, ve kterých monitorování chlorovaných ethylenů v minulosti proběhlo se naskytuje jedinečná příležitost srovnat hodnoty s aktuálně stanovenými koncentracemi v rámci diplomové práce.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 MATERIÁLY A METODY MĚŘENÍ

7.1 Materiály

Zakoupený standard od společnosti Absolute Standards, Inc. s obsahem 6 komponentů s deklarovanou koncentrací 200 [$\mu\text{g}/\text{ml}$]. Objem standartu činil 1 ml a obsahoval 5 chlorovaných ethylenů a jeden chlorovaný ethan. Jednalo se o látky tetrachlorethylen (PCE), trichlorethylen (TCE), cis-1,2-dichlorethylen (cis-1,2-DCE), trans-1,2-dichlorethylen (trans-1,2-DCE), 1,1-dichlorethylen (1,1-DCE) a 1,2-dichlorethan (1,2-DCA).

Standard byl uchováván ve vialce s ventilkem mininert ON/OFF s plynotěsným septem v mrazicím boxu.

7.2 Vybavení k odběru vzorků

Vzorky byly odebírány do vialek z čirého skla opatřené šroubovacím širokým hrdlem o objemu 40ml. Použity byly plastové uzávěry s otvorem, doplněné o silikonové septa opatřené z jedné strany inertní vrstvou teflonu proti ztrátě těkavých látek.

7.3 Metody měření

Proces analýzy probíhal na třech vzájemně provázaných zařízeních. Analyzovaný roztok vstupuje do koncentrátoru TEKMAR LSC 2000, který je propojen s plynovým chromatografem HEWLETT PACKARD 5890. Následné vyhodnocení a poskytnutí chromatogramu je zajištěno integrátorem HEWLETT PACKARD 3396. Tyto zařízení a jejich konkrétní nastavení bude dále popsáno. U všech experimentálních pokusů byly nastavené hodnoty neměnné.



Obrázek 13 Koncentrátor s plynovou chromatografií a integrátorem

7.3.1 Metodika měření na koncentrátoru TEKMAR LSC 2000

Do koncentrátoru TEKMAR LSC 2000 byly dávkovány vzorky pomocí dávkovače Hamilton 5 ml nebo o objemu 1 ml. Ke zkoncentrování sledovaných chlorovaných ethylenů byla použita metoda Purge and Trap, při které dochází k extrakci pomocí stripování inertním plynem (dusíkem). Ten působí na matici, z které se uvolňují těkavé látky a ty jsou následně zachyceny na trapu (trubice naplněná sorbetem). Po následném zahřátí trapu se zkoncentrovaný vzorek uvolňuje do plynového chromatografu k detekci jednotlivých látek. (ČSN EN ISO 15680)

TEKMAR LSC 2000 je automatické zařízení opatřené mikroprocesorem, díky kterému prochází průběžně jednotlivými kroky. Inertní plyn – dusík je použit nejen k stripování, ale také jako nosný plyn.

Předdefinované kroky operačního systému kondenzátoru jsou:

STANDBY (35 °C) ustálení počátečních podmínek

PURGE READY režim pro dávkování vzorku

PURGE (11 minut) dochází k vytěsnění těkavých látek z matrice vzorku pomocí inertního plynu (dusíku). Inertní plyn prochází stripovací nádobkou se vzorkem, kde dochází k vytěsnění přítomné těkavé látky, která je dále zachycena na sorbent v trapu. Zachycené těkavé látky se v trapu koncentrují, zatímco inertní plyn prochází bez zadržení z přístroje. Současně nosný plyn prochází šesticestným ventilem koncentrátoru do plynové chromatografie. Při použití průtoku 40ml/min a době stripování 11 min je použitý objem inertního plynu 440 ml.

DRY PURGE (3-4 minuty) probíhá sušení, cílem je pomocí inertního plynu, který prochází trapem odstranit zkondenzovanou vodu.

DESORB READY signalizační krok, který oznamuje připravenost k zaslání vzorku do plynové chromatografie.

DESORB PREHEAT (245 °C) dílčí krok sloužící k následné desorpci, dochází k předeřtí trapu.

DESORB (4 minuty; 250 °C) Trap je vyhřát na teplotu 250 °C, která desorbuje zachycené látky na sorbentu. Vzorek je vypuzen do plynového chromatografu. Zkoncentrovaný vzorek je vypuzen opačným směrem proudění inertního plynu než při zachycení látek na sorbent, to probíhá díky šesticestnému ventilu.

BAKE (5 minuty; 260 °C) vypékání trapu má za cíl odstranit potenciální zbytky vzorku a vody. Zbytky organických látek jsou odváděny ven.

7.3.2 Metodika měření plynovým chromatografem HEWLETT PACKARD 5890 SERIES II

Plynový chromatograf (GC) HEWLETT PACKARD 5890 SERIES II. je vybaven kapilární kolonou QUADREX se stacionární fází (Methyl Pehynyl Cyanopropyl Silicone) s délkou 30 m, vnitřní průměr 530 µm a tloušťkou filmu 3 µm, detektorem elektronového záchyty (ECD) a plamenoionizačním detektorem (FID).

Nastavené parametry pro GC: OVEN TEMP 35 °C; INIT VALUE 35 °C; INIT TIME 10 min; RATE 4 DEG/min; FINAL TEMP 150 °C, FINAL VALUE 150; FINAL TIME 5,00; INJ A TEMP OFF; INJ B TEMP OFF; DET A TEMP ON 230 °C; DET B TEMP 250 °C; DET A (FID) ON; DET B (ECD) ON.

Nastavení plynového chromatografu proběhlo v souladu s normami ČSN EN ISO 15680 a ČSN EN ISO 10301.

7.3.3 Metodika integrátoru HEWLETT PACKARD 3396 SERIES II

Signál z detektorů FID i ECD byly vyhodnocovány integrátorem HEWLETT PACKARD 3396 SERIES II, který poskytuje chromatografický záznam na papírovém nosiči. Chromatogram obsahuje grafické znázornění píků, které jsou přiřazeny sledovaným látkám dle retenčního času. Součástí je také report, který vyjadřuje kvantitativní množství detekovaných látek tzv. plochu.

Nastavené parametry pro integrátor:

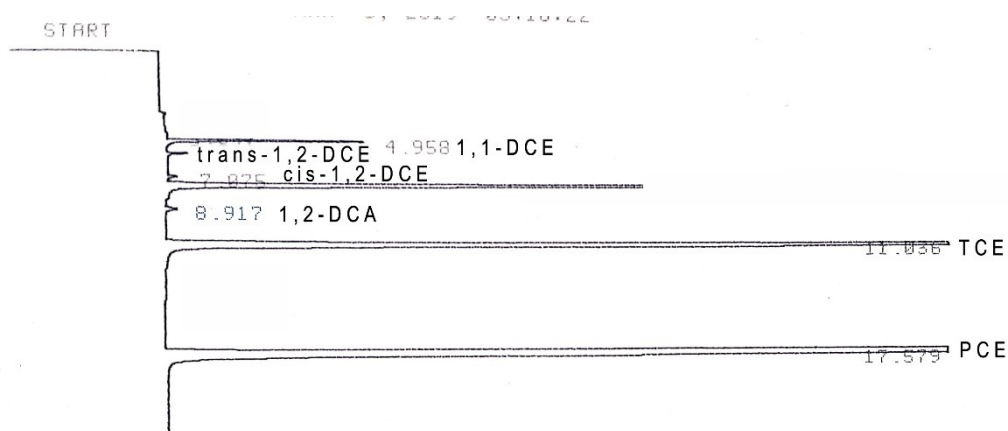
[ZERO]	5	- nastavení pozice chromatografické základní linie na papír
[ATT 2]	7;2	- nastavení citlivosti pro ECD 7, FID 2
[CHT SP]	0.3	- definice rychlosti papíru pro zapisovač
[AR REJ]	100	- definice minimální plochy pro záznam píků
[THRSH]	2	- definice minimální šířky pro detekci píků
[PK WD]	0.04	- nastavení očekávané šířky píků a hodnota optimální pro kvantifikaci

7.3.4 Chromatogram z integrátoru HEWLETT PACKARD 3396 SERIES II

Na Obrázku 14 je ukázka chromatogramu z integrátoru HP 3396 SERIES II z ECD detektoru pro směsný standart. Chromatogram poskytuje informaci, v jakém čase byla látka detekována a jaké množství. Konkrétní kvantitativní údaje k detekovaným látkám jsou v podobě reportu.

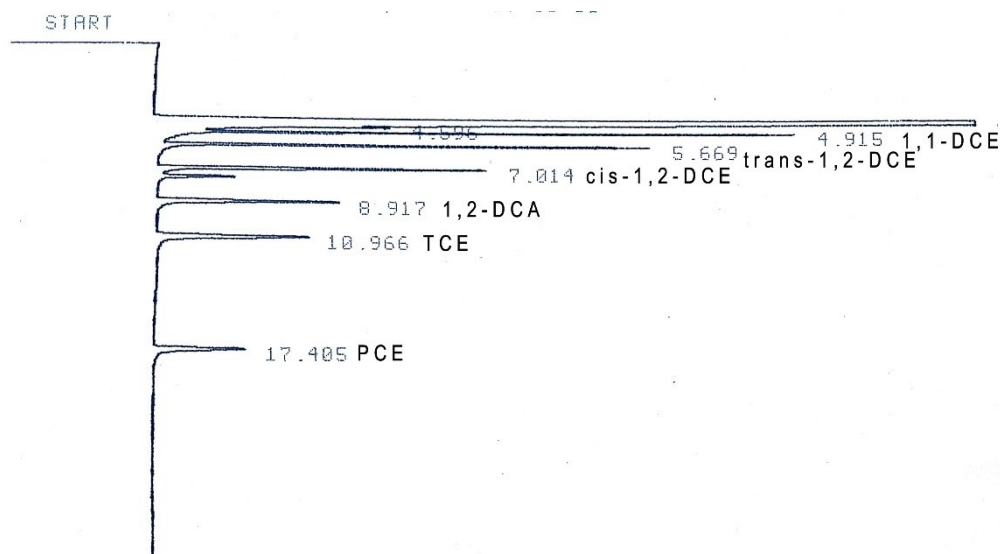
K retenčním časům byly přiřazené odpovídající chlorované uhlovodíky, které směsný standart obsahoval.

1,1 DCE	- 4,9 min
trans-1,2 – DCE	- 5,6 min
cis-1,2-DCE	- 7,0 min
1,2-DCA	- 8,9 min
TCE	- 11,0 min
PCE	- 17,5 min



Obrázek 14 Chromatogram směsného standardu z detektoru ECD

Obdobný chromatogram byl získán také z integrátoru HP 3396 SERIES II z FID detektoru pro směsný standart na Obrázku 15. Chromatogram v případě provozu obou detektorů musel být vyvoláván příkazem (*AN_Q).



Obrázek 15 Chromatogram směsného standardu z detektoru FID

7.3.5 Příprava vody neobsahující těkavé organické látky

K přípravě laboratorní vody, za účelem dosažení nejvyšší čistoty používané vody během experimentů bylo uplatněno zařízení AQUA OSMOTIC 02. Zařízení je vybaveno mechanickou filtrací, uhlíkovým filtrem, demineralizací (reverzní osmózou) a dočištění iontoměnič (směs anexu a katexu).

Takto čerstvě upravená voda byla používána, protože neobsahovala chlorované látky nebo jiné těkavé látky, které by mohly být vidět v chromatografických záznamech.

7.3.6 Kalibrační křivky pro chlorované ethyleny

Kalibrační křivky byly vytvořeny pro chlorované ethyleny konkrétně tetrachlorethylen, trichlorethylen, cis-1,2-dichlorethylen, trans-1,2-dichlorethylen, 1,1 dichlorethylen. Směsný standard o počáteční koncentraci 200 [$\mu\text{g}/\text{ml}$] byl přidáván v odlišném objemovém množství ($V = 0,1 \mu\text{l}$, $0,2 \mu\text{l}$, $0,5 \mu\text{l}$, $0,8 \mu\text{l}$, $1 \mu\text{l}$, $1,4 \mu\text{l}$, $2 \mu\text{l}$) pomocí dávkovače Hamilton o objemu $1 \mu\text{l}$ a $2 \mu\text{l}$ do objemu 5ml vody prosté těkavých látek viz 6.3.5. Dávkovaným objemům roztoků odpovídá koncentrace (4; 8; 20; 32; 40; 52; 80 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) chlorovaných ethylenů.

Pro nižší koncentrace byl směsný standard o počáteční koncentraci 200 [$\mu\text{g}/\text{ml}$] ředěn s methanolem (CH_3OH). Do vialky s ventilkem mininert ON/OFF s plynotěsným septem bylo napipetován 1 ml methanolu s přidáním $10 \mu\text{l}$ směsného standardu. Výsledná koncentrace 2 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Do 5 ml vody prosté těkavých látek bylo přidáváno odlišné množství ($V = 0,1 \mu\text{l}$, 1

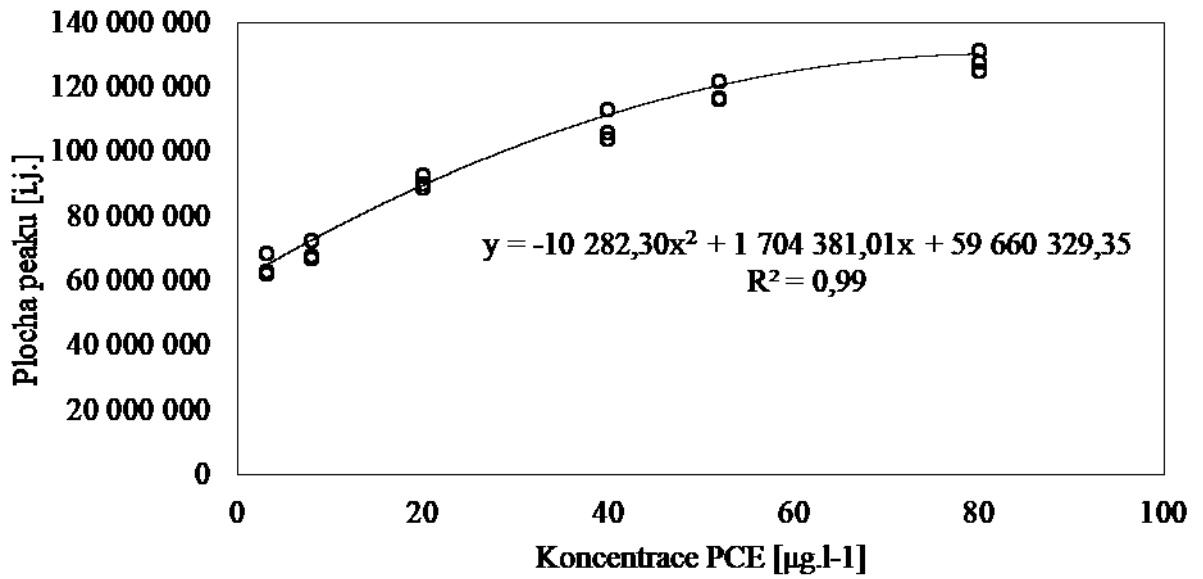
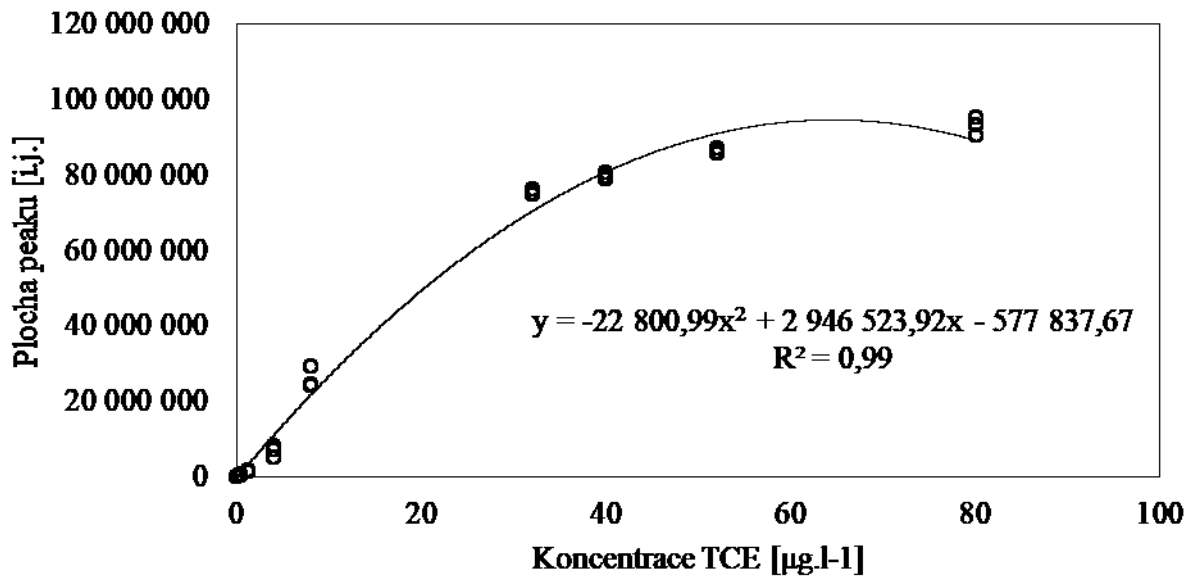
μl , 3 μl , 8 μl) ředěného směšného standardu. Dávkovaným objemům roztoků odpovídá koncentrace (0,04; 0,4; 1,2; 3,2 $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$) chlorovaných ethylenů.

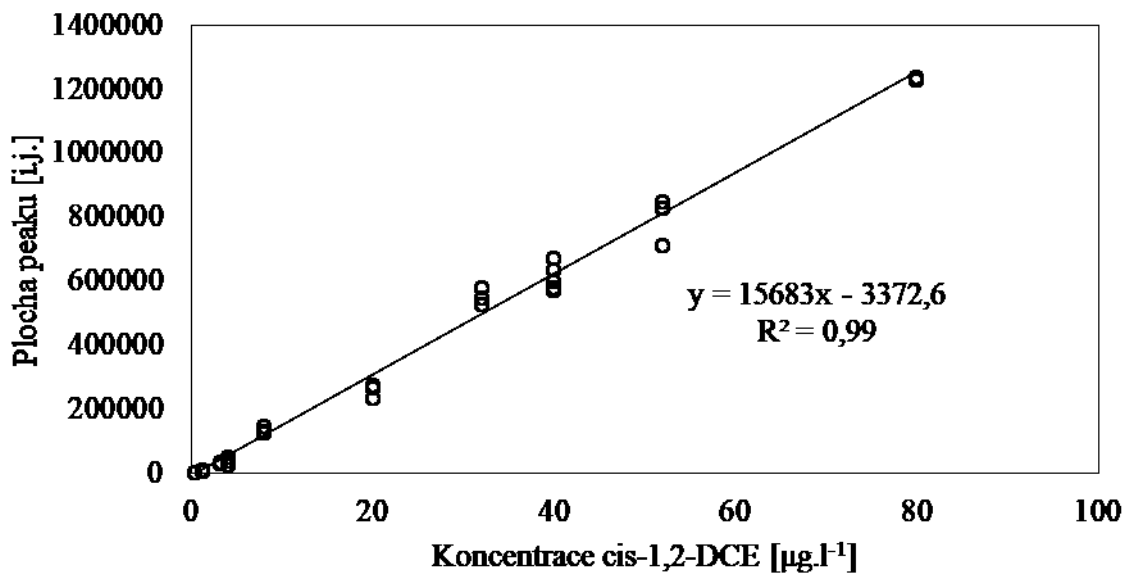
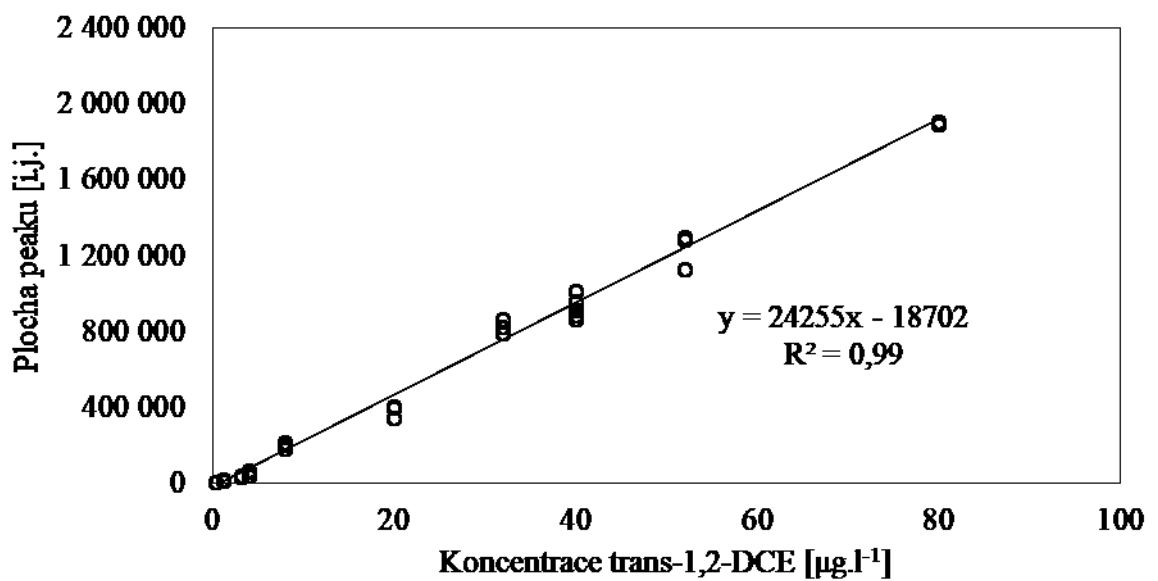
Měření probíhalo minimálně tři krát pro každou koncentraci. Z takto naměřených dat byly vytvořené kalibrační křivky pro jednotlivé chlorované ethyleny. Kalibrační křivky znázorňují závislost plochy píků na koncentraci, na základě zkonstruovaných kalibračních křivek byly stanoveny koncentrace v reálných odebraných vzorcích.

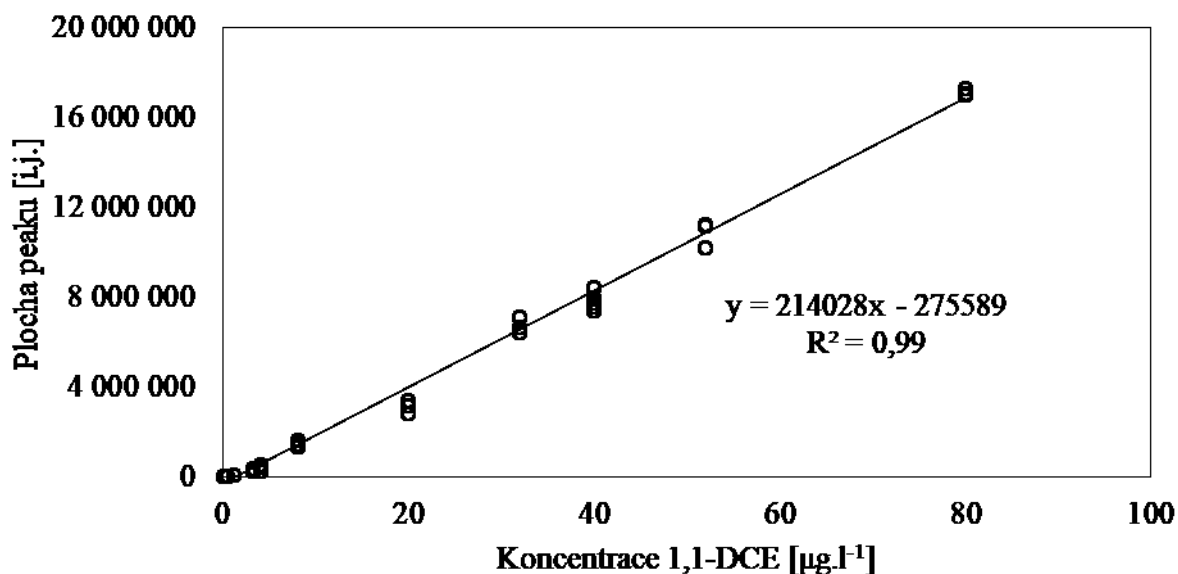
Tabulka 7 Rovnice kalibračních křivek pro chlorované uhlovodíky z ECD detektoru

Chlorovaný ethylen	Koncentrace	Rovnice	R^2
PCE	0,04 - 3,2 [$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]	$y = 19\,638\,333,27x + 589\,817,99$	0,99
PCE	3,2 - 80 [$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]	$y = -10\,282,30x^2 + 1\,704\,381,01x + 59\,660\,329,35$	0,99
TCE	0,04 - 4 [$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]	$y = 1\,804\,377,85x - 108\,246,27$	1,00
TCE	0,04 - 80 [$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]	$y = -22\,800,99x^2 + 2\,946\,523,92x - 577\,837,67$	0,99
cis-1,2-DCE	0,04 - 80 [$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]	$y = 15683x - 3372,6$	0,99
trans-1,2-DCE	0,04 - 80 [$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]	$y = 24255x - 18702$	0,99
1,1-DCE	0,04 - 80 [$\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]	$y = 214028x - 275589$	0,99

Pro tetrachlorethylen (PCE) a trichlorethylen (TCE) byly stanoveny dvě kalibrační křivky lineární kalibrační křivka, pro jejich počáteční lineární průběh, který se od určitého bodu s nárůstem koncentrace mění v nelineární.

Obrázek 16 Kalibrační křivka pro PCE - koncentrace 3,2-80 [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]Obrázek 17 Kalibrační křivka pro TCE - koncentrace 0,04-80 [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]

Obrázek 18 Kalibrační křivka pro cis-1,2-DCE - koncentrace 0,04-80 [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]Obrázek 19 Kalibrační křivka pro trans-1,2-DCE - koncentrace 0,04-80 [$\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$]



Obrázek 20 Kalibrační křivka pro 1,1-DCE - koncentrace 0,04-80 [$\mu\text{g.l}^{-1}$]

Z detektoru FID byly pro jednotlivé chlorované uhlovodíky vytvořené kalibrační křivky. Mez detekce na FID detektorem byl pro DCE od 4 [$\mu\text{g.l}^{-1}$]. Pro PCE a TCE od 8 [$\mu\text{g.l}^{-1}$]. Rovnice kalibračních křivek a hodnoty spolehlivosti jsou v Tabulce 8. Grafické znázornění není přiloženo.

Tabulka 8 Rovnice kalibračních křivek pro chlorované uhlovodíky z FID detektoru

Chlorovaný ethylen	Koncentrace	Rovnice	R^2
PCE	8 - 80 [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	$y = 1413,4x - 3662,2$	0,99
TCE	8 - 80 [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	$y = 1580,1x + 2857,4$	0,98
cis-1,2-DCE	4 - 80 [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	$y = 2016,8x - 2914$	0,99
trans-1,2,DCE	4 - 80 [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	$y = 1864,9x - 2575,2$	0,99
1,1-DCE	4 - 80 [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	$y = 1750,8x - 3067,9$	0,99

7.4 Odběr vzorků z vrtů

Odběr vzorků z vrtu na pozemcích vybrané výrobní společnosti probíhalo za účasti odborné hydrogeologické společnosti. Před samotným odběrem byla změřena úroveň hladiny pod-

zemní vody. Odběr byl prováděn motorovým ponorným čerpadlem určeným pro vrty, opatřené výpustí pro odebírání vzorků. Na počátku čerpání podzemní vody byla změřena počáteční hodnota pH a hodnota vodivosti. Po ustálení těchto hodnot docházelo k odebrání vzorků do skleněných 40 ml vialek opatřené septy.

Tabulka 9 Údaje z terénního měření ve vybrané společnosti

	h_{ε}	H_0	H_1	S	pH_p	pH_u	χ_p [$\mu S/cm$]	χ_u [$\mu S/cm$]	Q l/s	t min	V_0 l	V_{ε} l	V_{ε}/V_0
Vrt 1	4,3	2,51	2,8	0,29	7,27	7,07	2150	1190	0,47	26	272	733	2,7
Vrt 2	5,5	2,77	3,69	0,92	7,84	7,14	320	1190	0,47	36	369	1015	2,8
Vrt 3	6,3	3,12	3,67	0,55	7,27	7,1	1130	1100	0,47	49	513	1382	2,7
Vrt 4	5,6	3,12	3,41	0,29	7,43	7,1	1120	1060	0,48	10	99	288	2,9

h_{ε} - hloubka umístění sacího koše čerpadla ve vrtu (od odměrného bodu)

H_0, H_1 - úroveň hladiny podzemních vod ve vrtu před čerpáním a na konci čerpání

pH_p, pH_u - pH_p počáteční, pH_u pH ustálená hodnota odčerpané vody

χ_p, χ_u - počáteční a ustálená hodnota vodivosti odčerpávané vody [$\mu S/cm$]

Q - vydatnost čerpání [l/s]

t - doba čerpání [min]

V_0 - objem vody ve vrtu

V_{ε} - objem vody odčerpané z vrtu

7.5 Odběr vzorků studničních vod v domácnostech

Odběr vody v domácnostech se zaměřením na lokality v blízkosti starých ekologických záležitostí. Byla vytipována oblast Brumov – Bylnice, ve které v roce 1996 byly prokázány nadlimitní hodnoty tetrachlorethylenu, trichlorethylenu a 1,2-dichlorethylenu. Druhou oblastí Vsetínsko se jedná o první analýzu podzemních vod se zaměřením na chlorované ethyleny.

Odběr vzorků z vodovodního potrubí napojené na studniční zdroj vody bylo provedeno jednotně. Byl zajištěn odtok vody po dobu 10 minut. Studená voda odebrána do skleněné vialky o objemu 40ml až po povrch, uzavřená neprodyšným septem a plastovým víčkem. Tímto způsobem je zamezeno vytěkání organický látek do plynné fáze a následný únik po otevření nádoby. Dle normy ČSN EN ISO 5667-3 (2019), byly vzorky zakoncentrovány 3,2 mg pentahydrátu thiosíranu sodného.

8 VÝSLEDKY A DISKUSE

8.1 Vrtý ve vybrané společnosti

8.1.1 Informace ke kontaminaci ve vybrané společnosti

Výrobní společnost, s kterou spolupráce probíhala, si nepřeje zveřejnění jejího názvu, proto bude používáno spojení „vybraná společnost“.

Kontaminace sledovanými chlorovanými uhlovodíky byla na pozemcích vybrané společnosti potvrzená v letech 1992-1993 po provedení hydrogeologického průzkumu. Výsledkem průzkumu byly zjištěny čtyři lokální místa, které prokazovaly znečištění chlorovanými uhlovodíky. Během průzkumu byla na pozemcích vybudována síť s celkovým počtem 35 vrtů, které sloužily jako pozorovací vrtý, dříve také jako sanační hydrogeologické vrtý. Na vybraných vrtech probíhá odběr vzorků dodnes.

Sanační práce byly zahájeny v roce 1997 v druhé polovině roku. V tomto roce byla zvolena sanační metoda venting půdního vzduchu, která probíhala cca 3 měsíce. Po uplynutí této doby byl venting nahrazen sanací podzemních vod se zaměřením na chlorované uhlovodíky.

V letech 1997–2007 probíhala sanace podzemních vod. Byla použita technologie stripování se zachytáváním chlorovaných uhlovodíků na aktivní uhlí s následnou likvidací.

V průběhu roku 1999 bylo zjištěno v jiné části pozemku společnosti lokální znečištění podzemních vod ropnými látkami řádově jednotky mg/l pro nepolární extrahovatelné látky (NEL). Od roku 2005–2007 probíhala sanace ropných látek s minoritním podílem chlorovaných uhlovodíků.

2007-2009 probíhalo pravidelné postsanační monitorování v rozsahu 1krát měsíčně monitorování kvality vody z čerpacích vrtů a 3krát za rok monitorování sítě vybraných pozorovacích vrtů.

V současné době probíhá postsanační monitorování vybraných pozorovacích vrtů 4krát do roka, dle předem stanoveného harmonogramu se zaměřením na stanovení koncentrace chlorovaných uhlovodíků a ropných látek (NEL).

Sanační práce probíhaly na základě rozhodnutí České inspekce životního prostředí (ČIŽP) a okresního úřadu – referátu životního prostředí. Sanační práce byly zabezpečovány odbornými hydrogeologickými společnostmi. Na průběh sanací dohlížela ČIŽP a místní vodoprávní úřad.

Sanační práce byly ukončeny po stabilizaci a dosažení stanovených limitů a po odsouhlasení ČIŽP.

Používání chlorovaných rozpouštědel jako PCE a TCE bylo preventivně ukončeno v roce 1991.

8.1.2 Stanovení koncentrace chlorovaných ethylenů v podzemních vodách ve vybrané společnosti 13.11.2018

První odběr vzorků probíhal 13.11.2018 u jednoho vrtu s označením VRT 4. Vzorek byl odebrán odbornou hydrogeologickou společností. Odebrány byly tři vzorky vody do vialky o objemu 40ml.

Stanovení chlorovaných ethylenů v odebraných vzorcích probíhalo ve výše uvedeném zařízení kapitola 6.3 metodou purge and trap. Do koncentrátoru Tekmar LSC 2000 bylo dávkováno 5 ml vzorku.

Proměřen byl obsah jedné vialky v den odběru, měření proběhlo dvakrát. Na základě detekce vysoké hladiny signálu u PCE a TCE, bylo rozhodnuto o snížení dávkování vzorku do koncentrátoru Tekmar LSC 2000 v objemu 1 ml. Následná měření probíhala v objemu 1 ml u každého vzorku podzemní vody 2krát.

Pro stanovení koncentrace chlorovaných uhlovodíků ve vzorcích byl připraven vlastní zásobní roztok směšného standardu obsahující PCE a TCE v methanolu. Nejprve byl připraven zásobní roztok o koncentraci PCE 266,5 mg/l a TCE 235,5 mg/l. Dávkování do stroje probíhalo v objemech 5 ml vody prosté těkavých látek s přidáním (0,3 µl, 0,5 µl, 1 µl) směšného standardu nejméně ve 3 opakování.

Následně byl zásobní roztok zředěn 10krát. Tím byl získán standard o koncentraci PCE 26,65 mg/l a TCE 23,55 mg/l. Dávkován do stroje v objemu 5 ml prosté vody s přidáním (0,3 µl; 0,2 µl; 0,1 µl) směšného standardu nejméně ve třech opakování.

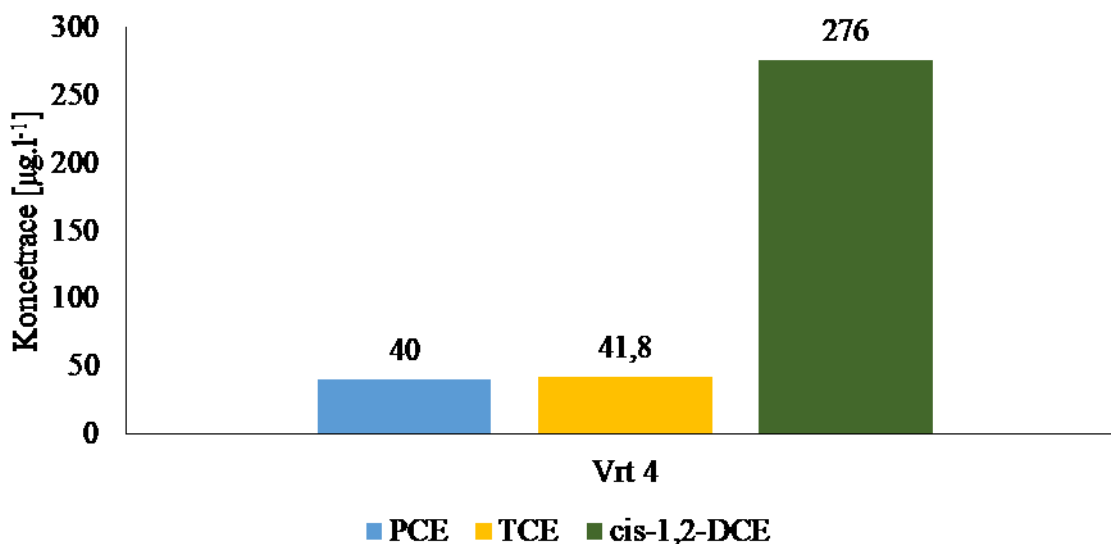
Dílčím cílem bylo vytvoření standardu odpovídající limitním hodnotám pro podzemní vody. Byl vytvořen nový zásobní roztok o koncentraci PCE - 4530 mg/l a TCE 160 mg/l, ten byl

zředěn (100x; 10x) na výslednou koncentraci PCE 4,53 mg/l a TCE 0,16 mg/l. Dávkován v objemu 5 ml prosté vody s přidáním (0,1 μ l, 0,2 μ l) směšného standardu.

Tabulka 10 Rovnice kalibrací pro připravované směšné standardy pro PCE a TCE

Chlorovaný ethylen	Koncentrace	Rovnice	R ²
PCE	0,53 - 26,65 [μ g.l ⁻¹]	$y = 4\,678\,860,31 \ln(x) + 89\,679\,090,74$	0,76
PCE	0,47 - 23,55 [μ g.l ⁻¹]	$y = 5\,822\,242,03 \ln(x) + 60\,641\,052,75$	0,63

Pro odběr podzemní vody ze dne 13.11.2018 byla ve vzorku podzemní vody s označením VRT 4 stanovena koncentrace chlorovaných ethylenů: PCE – 40 μ g/l, TCE 41,8 μ g/l, cis-1,2-DCE 276 μ g/l.



Obrázek 21 Koncentrace chlorovaných ethylenů u VRTU 4 ve vzorcích odebraných dne 13.11.2019

Hodnota pro PCE byla vzhledem k špatné reprodukovatelnosti odhadnuta a lze říct, že se může pohybovat v rozmezí od 20 do 80 μ g/l.

Tyto hodnoty koncentrací PCE, TCE a cis-1,2-DCE byly na základě telefonického jednání s vybranou společností podobné s hodnotami stanovené certifikovanou laboratoří.

Vzhledem k tomu, že detektor ECD vykazoval pro PCE málo reprodukovatelné odezvy, bylo rozhodnuto provést servis zařízení. Během ledna 2019 byl proveden servis plynového chromatografu HEWLETT PACKARD 5890 SERIES II. Kolona plynového chromatografu byla

připojena na ECD a současně FID detektor, detektor ECD byl vyčištěn. Od společnosti Labicom s.r.o. Olomouc, byl zakoupen směsný standard společnosti Absolute Standards, Inc. s obsahem 6 komponentů s deklarovanou koncentrací 200 [$\mu\text{g}/\text{ml}$].

8.1.3 Stanovení koncentrace chlorovaných ethylenů v podzemních vodách ve vybrané společnosti 4.2.2019

Druhý odběr vzorků probíhal na pozemcích vybrané výrobní společnosti dne 4.2.2019 ze čtyř vrtů. Konkrétní informace k odběru obsahuje Tabulka 9. Vzorky byly po odebrání uchovány po celou dobu v 5 °C. Analýza vzorků proběhla do 24 hodin od odběru.

Vzorky podzemních vod mají označení VRT 1, VRT 2, VRT 3, VRT 4. Vždy byly odebrány 3 vialky podzemní vody z každého vrtu v objemu 40ml.

Měření koncentrace chlorovaných uhlovodíků probíhalo pro každý vzorek 3krát v objemu 5 ml z poprvé otevřeného vzorku. Pouze u VRTU 4 probíhalo měření v objemu 1 ml pro vykazující vysokou kontaminaci. K detekci chlorovaných uhlovodíků byly použity dva detektory – detektor elektronového záchytu (ECD) a plamenoionizační detektor (FID).

Tabulka 11 a 12 zobrazuje průměrné odezvy signálu z ECD detektoru doplněné výpočtem směrodatné odchylky průměru u detekovaných chlorovaných uhlovodíků. Hodnoty odpovídají množství v 5 ml až na VRT 4 u kterého se jedná o množství 1ml.

Tabulka 11 Naměřené průměrné hodnoty signálu z ECD detektoru pro DCE

NÁZEV	cis-1,2-DCE	<i>s.odch.σ</i>	trans-1,2-DCE	<i>s.odch.σ</i>	1,1-DCE	<i>s.odch.σ</i>
Vrt 1	28 747	1 374	3 629	364	434 622	12 491
Vrt 2	216 487	2 996	17 721	98	1 959 853	22 997
Vrt 3	258 333	1 518	11 076	879	33 188	3 036
Vrt 4	1 333 149 *	34 232	11 900 *	924	82 268 *	3 060

* dávkovaný objem vzorku 1ml

Tabulka 12 Naměřené průměrné hodnoty signálu z ECD detektoru pro PCE a TCE

NÁZEV	PCE	<i>s.odch.σ</i>	TCE	<i>s.odch.σ</i>
Vrt 1	3 968 934	174 667	1 128 355	35 168
Vrt 2	9 592 024	476 405	1 494 211	34 377
Vrt 3	13 647 120	850 499	3 849 311	81 656
Vrt 4	104 171 477 *	1 683 714	80 833 835 *	531 547

* dávkovaný objem vzorku 1ml

Hodnoty naměřené z FID detektoru sloužily jako kontrolní ověření pro vypočítané koncentrace z ECD detektoru. U některých látek včetně vrtu VRT 1 nebylo kvantifikováno množství z důvodu nastavení meze detekce. Všechny hodnoty v Tabulce 13 odpovídají 5 ml ve vzorku. Jedná se o průměr ze tří měření.

Tabulka 13 Naměřené průměrné hodnoty signálu z FID detektoru

NÁZEV	PCE	TCE	cis-1,2-DCE	trans-1,2-DCE	1,1-DCE
Vrt 2		7 209	58 216	12 140	
Vrt 3		92 131	58 534	39 222	
Vrt 4	232 085	363 775	1 293 265	6 792	4 400

Pro výpočet koncentrací se vycházelo z hodnot z ECD detektoru, pro jejich úplnost u všech sledovaných chlorovaných ethylenů. Hodnoty z FID detektoru sloužily jako kontrolní srovnání vypočítaných koncentrací.

Tabulka 14 Koncentrace chlorovaných ethylenů ve vybrané společnosti [$\mu\text{g.l}^{-1}$] ve vzorcích odebraných dne 4.2.2019

NÁZEV	PCE	TCE	cis-1,2-DCE	trans-1,2-DCE	1,1-DCE
Vrt 1	0,2	0,7	2,0	0,9	3,3
Vrt 2	0,5	0,9	14,0	1,5	10,4
Vrt 3	0,7	2,2	16,7	1,2	1,4
Vrt 4	162,4	197,6	425,2	3,2	3,2

Lineární PCE (pro VRT 1)

$$y = 19\,638\,333,27x + 589\,817,99$$

$$x_1 = (3\,968\,934 - 589\,817,99) / 19\,638\,333,27 = 0,2 \text{ } [\mu\text{g.l}^{-1}]$$

Nelineární PCE (pro VRT 4)

$$y = -10\,282,30 x^2 + 1\,704\,381,01x + 59\,660\,329,35$$

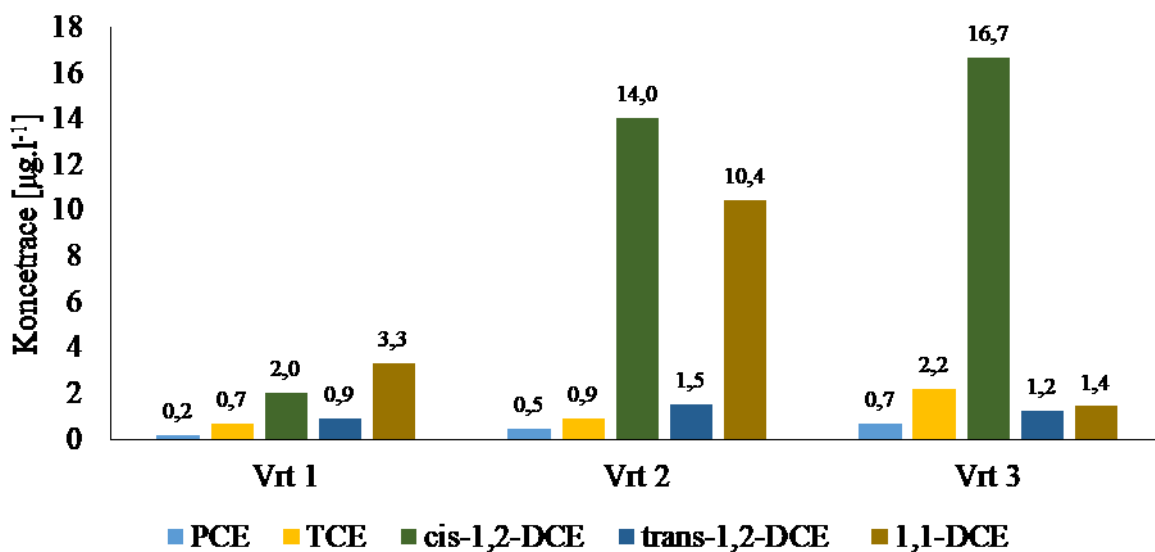
$$-10\,282,30 x^2 + 1\,704\,381,01x - 44\,511\,148$$

$$\sqrt{D} = \sqrt{1704381^2 - (4 * (-10\,282,30) * (-44\,511\,148))} = 1\,036\,439,42$$

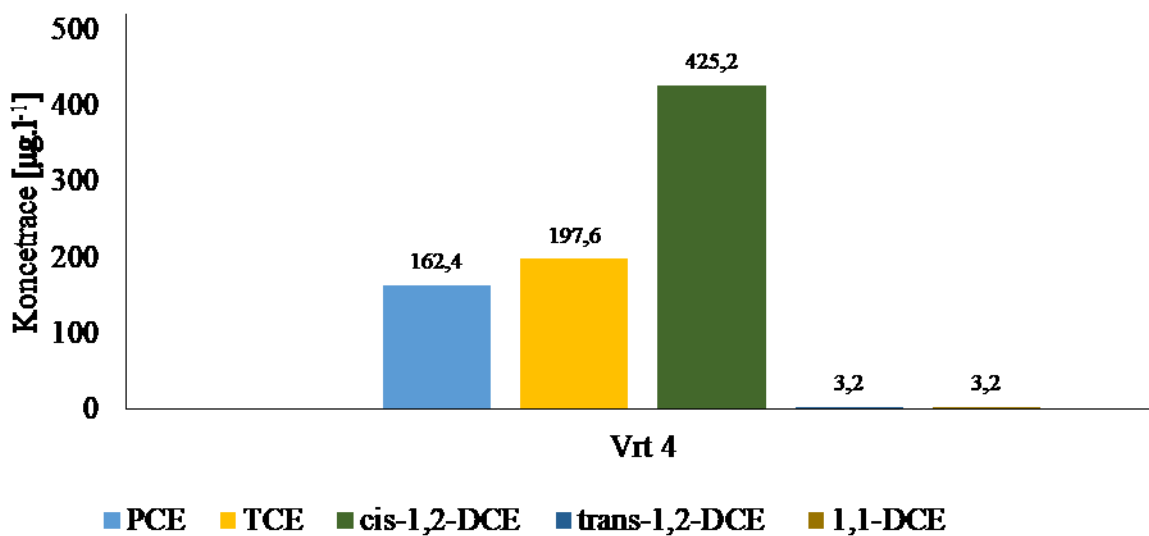
$$x_1 = \frac{-1\,704\,381 + 1\,036\,439,42}{4 * (-10\,282,3)} = 32,48 * 5 = 162,40 \text{ } [\mu\text{g.l}^{-1}]$$

Výsledky uvedené v Tabulce 14 byly pro lineární rovnice řešeny stejně jako pro lineární PCE s přiřazením konkrétní rovnice počítané látky.

Výpočet nelineární TCE probíhalo stejně jako je uvedený příklad pro nelineární PCE se změnou rovnicí odpovídající nelineárnímu TCE.

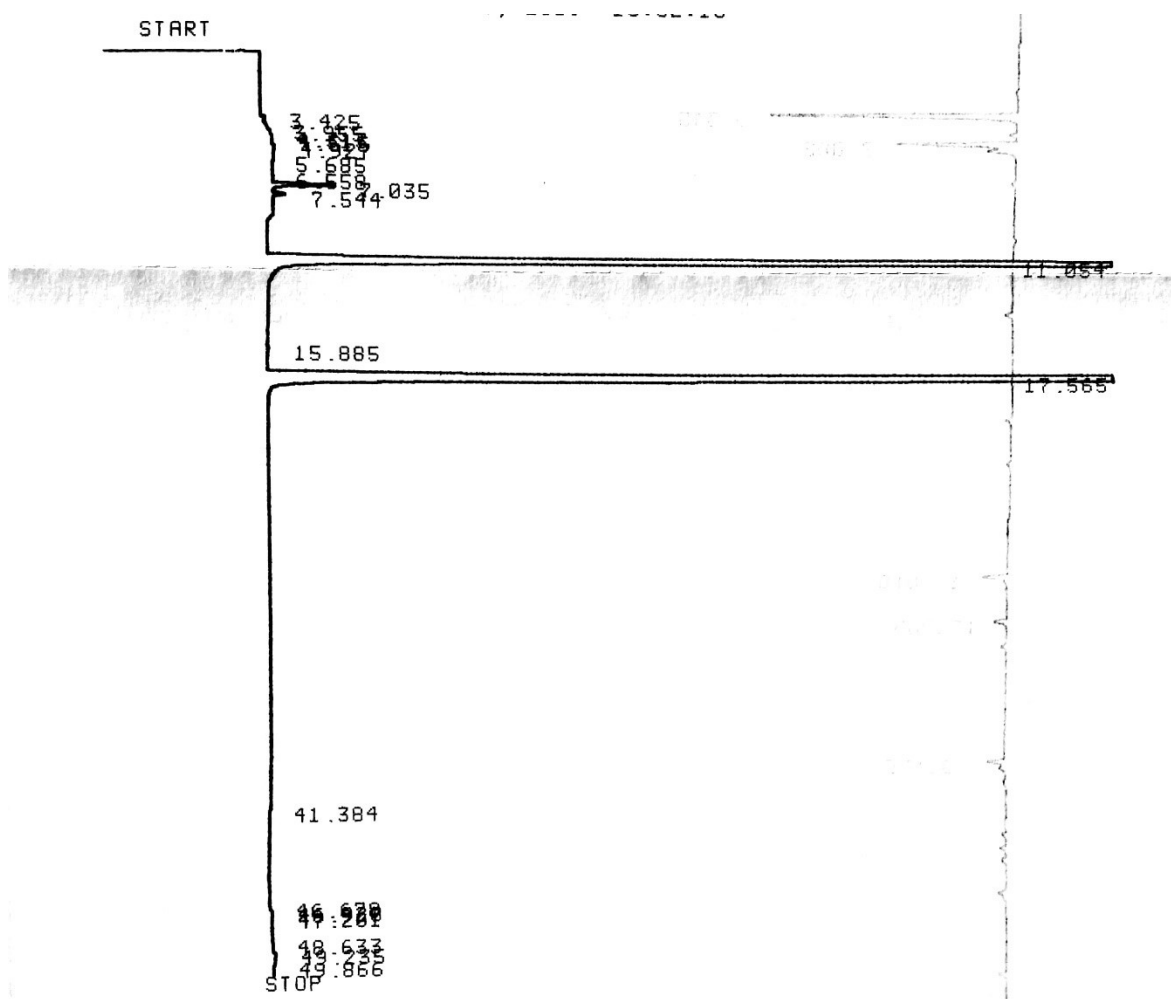


Obrázek 22 Koncentrace chlorovaných ethylenů u méně kontaminovaných vrtů ve vzorcích odebraných dne 4.2.2019



Obrázek 23 Koncentrace chlorovaných ethylenů u VRTU 4 ve vzorcích odebraných dne 4.2.2019

Chromatogram z ECD detektoru pro VRT 4 zachycuje Obrázek 24. Výrazný pík je v čase 11.054 – TCE a čase 17.565 – PCE.



Obrázek 24 Chromatografický záznam analýzy vzorku VRTU 4 (1 ml) ve vzorcích odebraných dne 4.2.2019

8.1.4 Výsledky analýz vzorků chlorovaných uhlovodíků od certifikované laboratoře

Vybraná společnost provádí pravidelné laboratorní měření se smluvenou certifikovanou laboratoří. Odběr proběhl ve stejnou dobu 13.11.2018 a 4.2.2019 stejně jako vzorky pro diplomovou práci. Nejdříve byly odebrány vzorky pro certifikovanou laboratoř a následně pro potřeby diplomové práce. Odtok vody z vrtu probíhal nepřerušovaně po celou dobu i během odběru vzorků. 1,2 DCE byly stanoveny jako suma tedy součet cis-1,2-DCE s trans-1,2-DCE. Výsledky stanovené akreditovanou laboratoří byly v souladu s výše stanovenými koncentracemi v rámci diplomové práce.

8.1.5 Vyhodnocení kontaminace u vrtů ve vybrané společnosti

Kvantitativní a kvalitativní analýza se zaměřením na chlorované ethyleny probíhala u čtyř odlišných vrtů ve vybrané společnosti, kdy jeden vrt s označením VRT 4 byl analyzován

dvakrát. Společnost detekovala kontaminaci chlorovanými ethyleny v letech 1992-1993. Sanaci se věnovala celkem 10 let s obměnami různých technologií, kdy v posledních letech byla účinnost sanace minimální.

Odběry podzemní vody a následná analýza koncentrace chlorovaných ethylenů probíhala ve dvou odlišných termínech. První odběr proběhl 13.11.2018 a druhý odběr 4.2.2019. Díky tomu, že byly provedeny dva odběry, můžeme srovnat hodnoty koncentrací v čase. Jednalo se o odlišné období podzim a následné jaro, které má vliv na množství podzemních vod a následné mísení látek v nich obsažených. Z naměřených a stanovených hodnot můžeme tvrdit, že VRT 4 vykazuje neustálené hodnoty. Naměřené hodnoty ze dne 13.11. 2018 PCE – 40 µg/l; TCE – 41,8 µg/l; cis-1,2-DCE – 276,12 µg/l jsou nižší ve srovnání s měření ze dne 4.2.2019 PCE – 162,4 µg/l; TCE – 197,6 µg/l a cis-1,2-DCE – 425,2 µg/l.

Hodnoty stanovené pro cis-1,2-DCE ukazují na starou ekologickou zátěž, kde pravděpodobně probíhá dechlorace formou od PCE → TCE → DCE → VC → ethen → ethan s převahou pro cis-DCE, jak uvádějí literární zdroje.

Porovnání s indikátory znečištění pro podzemní vody dle Metodického pokynu MŽP bude na přání vybrané společnosti nezveřejněno. Limity pro podzemní vody jsou v Tabulce 3.

8.2 Studniční voda Brumov-Bylnice

Oblast Brumov-Bylnice byla vybrána díky historickým datům, prokazující kontaminaci chlorovaných ethylenů. Cílem je srovnání historických dat kontaminací a chování chlorovaných uhlovodíků po více než 20 letech. V databázi Systému evidence kontaminovaných míst (SEKM) pro území Brumov-Bylnice nebyla dohledána žádná zmínka.

8.2.1 Informace ke kontaminaci a historická data Brumov-Bylnice

Historická data ohledně kontaminace v oblasti Brumov-Bylnice z dostupných zdrojů jsou minimální. Dochovány jsou údaje z měření z roku 1996, které byly stanoveny na FT VUT Brno se sídlem ve Zlíně (dnes FT UTB Zlín) v laboratořích dnešního ústavu inženýrství ochrany životního prostředí. Měřeno bylo 27 studničních vzorků při rodinných domech a u všech byl prokázán výskyt třech sledovaných chlorovaných uhlovodíků (tetrachlorethylen, trichlorethylen a 1,2-dichlorethylen). Koncentrace PCE byly naměřeny v rozmezí 0,9 - 307,7 µg.l⁻¹, TCE 1,4 – 110,5 µg.l⁻¹ a 1,1-DCE 2,0 - 346,5 µg.l⁻¹ Úplný přehled koncentrací 27 studničních vod, které byly měřeny v roce 1996 je přiložen v Příloze PI.

V současné době byla nalezená zmínka v Městském zpravodaji Brumov-Bylnice, Svatý Štěpán, Sidonie týkající se výslovného nepoužívání podzemních vod ve studnách, u kterých v roce 1996 byl prokázán výskyt chlorovaných ethylenů a to za účelem pitné nebo užitkové vody. (Správní rada, 2008)

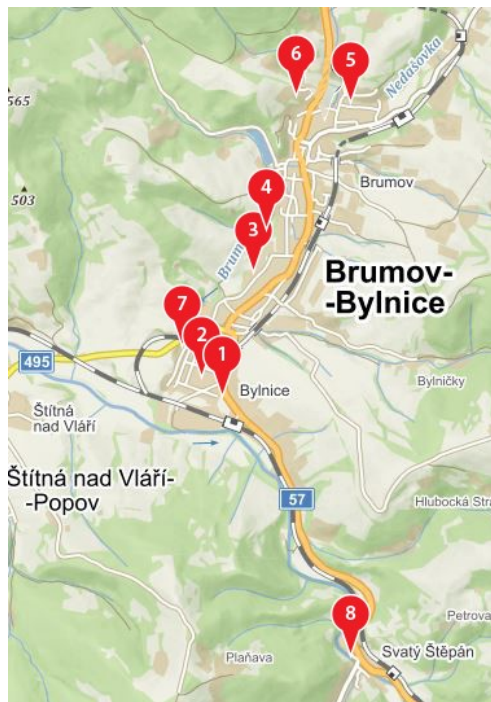
Tabulka 15 Historické koncentrace chlorovaných ethylenů ve studničních vodách Brumov-Bylnice shodné s pozorovanými studnami [$\mu\text{g.l}^{-1}$]

NÁZEV	PCE	TCE	1,1-DCE
Bylnice 3	63,90	15,10	43,30
BB1	0,70	<0,5	
Svatý Štěpán	309,00	27,90	

V Tabulce 15 jsou koncentrace chlorovaných ethylenů studničních vod, které byly po 23 letech změřeny v rámci této diplomové práce a mohou sloužit jako srovnání minulosti se současnou situací.

8.2.2 Stanovení koncentrace chlorovaných ethylenů ve studničních vodách v oblasti Brumov-Bylnice

Celkem bylo 8 odběrových míst. Odběr studničních vod proběhl 24.3.2019. Dva vzorky jsou z oblasti Brumov. Dva vzorky pocházejí z oblasti Brumov-Bylnice. Tři vzorky pocházejí z oblasti Bylnice. Poslední vzorek pochází z obce Svatý Štěpán. Vzorky byly odebírané po proudu řeky Brumovka. V případě Svatý Štěpán se jedná o soutok řeky Brumovka s řekou Vlára, která je přítokem do řeky Váh na území Slovenské republiky.



Obrázek 25 Místa odběru Brumov-Bylnice

Vzorky byly uchovávané při teplotě 5 °C do doby měření. Měření probíhalo dvakrát vždy z poprvé otevřené vialky. U dvou vzorků Brumov1 a Brumov2 byly poskytnuty vzorky jen po jedné vialce i u těchto vzorků probíhalo měření dvakrát. Do koncentrátoru Tekmar LSC 2000 bylo dávkováno 5 ml pomocí dávkovače Hamilton.

Tabulka 16 Označení pro vzorky z oblasti Brumov-Bylnice

Číslo vzorku	1	2	7	3	4	6	5	8
Označení vzorku dle místa odběru	Bylnice 1	Bylnice 2	Bylnice 3	BB1	BB2	Brumov1	Brumov2	Svatý Štěpán (SŠ)

Vzorky byly pojmenovány, dle dělení mapy na oblasti po proudu řeky - Brumov, Brumov-Bylnice (BB), Bylnice a obec Svatý Štěpán (SŠ).

Tabulka 17 Naměřené průměrné hodnoty signálu z ECD detektoru

NÁZEV	PCE	<i>s.odch.σ</i>	TCE	<i>s.odch.σ</i>	1,1-DCE	<i>s.odch.σ</i>
Bylnice 1	86 807 424	3 329 280	145 660	19 645		
Bylnice 2	100 503 800	1 276 280	225 417	21 630		
Bylnice 3	89 647 968	1 505 312	1 284 176	55 998	6 108	561
BB 1	6 012 759	632 653	131 021	346	5 591	3 875
BB 2	6 052 616	31 461	130 817	1 060	6 291	310
Brumov1	2 150 945	424 469	48 996	1 370	5 911	759
Brumov2	311 735	10 992	19 072	102	6 193	520
SŠ1	82 549 888 *	2 011 584	1 661 353	5 677	5 108	1 366

* dávkovaný objem vzorku 1ml

Průměrné naměřené hodnoty signálu z ECD detektoru v Tabulce 17 byly doplněny o směrodatnou odchylku průměru.

Ve vzorcích byly detekovány tři chlorované ethyleny – tetrachloretyhlen, trichlorethylen, 1,1-dichlorethylen. Všechny vzorky byly do zařízení dávkovány v objemu 5 ml. Výjimku tvoří vzorek SŠ1 v případě PCE, který odpovídá signálu o objemu 1 ml.

Pod mezí detekce u FID detektoru byly vzorky BB1, BB2, Brumov 2, Brumov 1. U vzorků Bylnice 1, Bylnice 2, Bylnice 3, SŠ1 byl detekován tetrachlorethylen. Všechny data odpovídají dávkování 5ml studniční vody.

Tabulka 18 Naměřené průměrné hodnoty signálu z FID detektoru

Chlorovaný ethylen	Bylnice 1	Bylnice 2	Bylnice 3	SŠ1
PCE	26 880	35 853	17 448	107 943

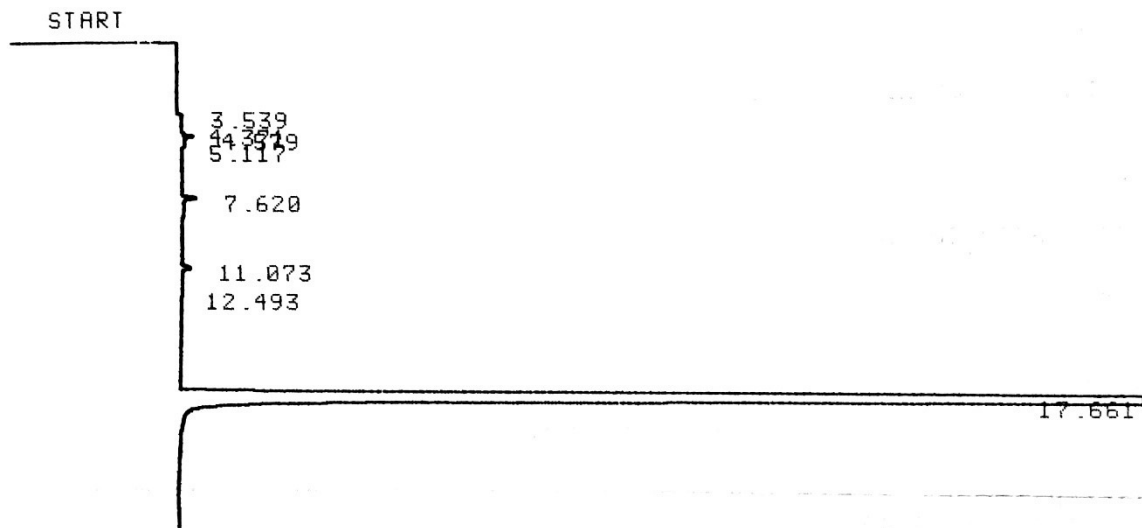
Pro výpočet koncentrací se vycházelo z hodnot z ECD detektoru, pro jejich úplnost u všech sledovaných vzorků. Druhým důvodem je možnost srovnat hodnoty s historickými daty, u

kterých byl použit také ECD detektor. Hodnoty z FID detektoru sloužily jako kontrolní srovnání vypočítaných koncentrací v případech detekující PCE.

Tabulka 19 Koncentrace chlorovaných ethylenů ve studničních vodách [$\mu\text{g.l}^{-1}$]

NÁZEV	PCE	TCE	1,1-DCE
Bylnice 1	17,85	0,14	
Bylnice 2	29,06	0,18	
Bylnice 3	20,01	0,77	1,32
BB 1	0,30	0,13	1,31
BB 2	0,30	0,13	1,32
Brumov1	0,08	0,09	1,32
Brumov2	<0,04	0,07	1,32
SŠ1	73,70	0,98	1,31

Výpočet probíhal stejně jako u vrtů ve vybrané společnosti.



Obrázek 26 Chromatografický záznam analýzy vzorku ze studny Bylnice 1 (5 ml)

Chromatogram z ECD detektoru pro studnu Bylnice 1 Obrázek 26. Výrazným píkem je PCE v retenčním čase 17.661. V retenčním čase 11.073 můžeme pozorovat TCE a v retenčním čase 4.9 – chlorovaný ethylen 1,1-DCE.

8.2.3 Vyhodnocení kontaminace ve sledované oblasti Brumov-Bylnice

Laboratorní analýza byla zaměřená na detekci chlorovaných uhlovodíků v reálných vzorcích. Analýza proběhla celkem u osmi vzorků studničních vod z oblasti Brumov-Bylnice. Ve vzorcích byly detekovány tři chlorované ethyleny – tetrachlorethylen (PCE), trichlorethylen (TCE), 1,1-dichlorethylen (1,1-DCE). Tyto chlorované ethyleny byly stanoveny také během analýzy v letech 1996.

Ke srovnání, zda se jedná o množství, které je v rámci stanoveného limitu nebo již nikoliv, byla použita Vyhláška č. 252/2004 Sb., která udává množství sledovaných látek pro pitné vody Tabulka 1. Tyto limitní jakostní hodnoty byly zvoleny pro předpoklad využití studniční vody k odběru pro lidskou spotřebu.

Tabulka 20 Překročení limitních hodnot stanovené hygienickou jakostní normou pro pitné vody [$\mu\text{g. l}^{-1}$]

NÁZEV	PCE	TCE	PCE+TCE
Bylnice 1	7,85	<limit	8,0
Bylnice 2	19,06	<limit	19,2
Bylnice 3	10,01	<limit	10,8
BB 1	<limit	<limit	<limit
BB 2	<limit	<limit	<limit
Brumov1	<limit	<limit	<limit
Brumov2	<limit	<limit	<limit
SŠ1	63,70	<limit	64,7

Ve vyhlášce č. 252/2004 Sb se uvádí nejvyšší mezní hodnoty (NMH) pro detekovaný PCE a TCE jako 10 [$\mu\text{g. l}^{-1}$]. Doplnující vysvětlivka uvádí, že součet koncentrací PCE+TCE nesmí překročit hranici 10 [$\mu\text{g. l}^{-1}$]. Limit pro 1,1 DCE není ve vyhlášce č. 252/2004 Sb stanoven.

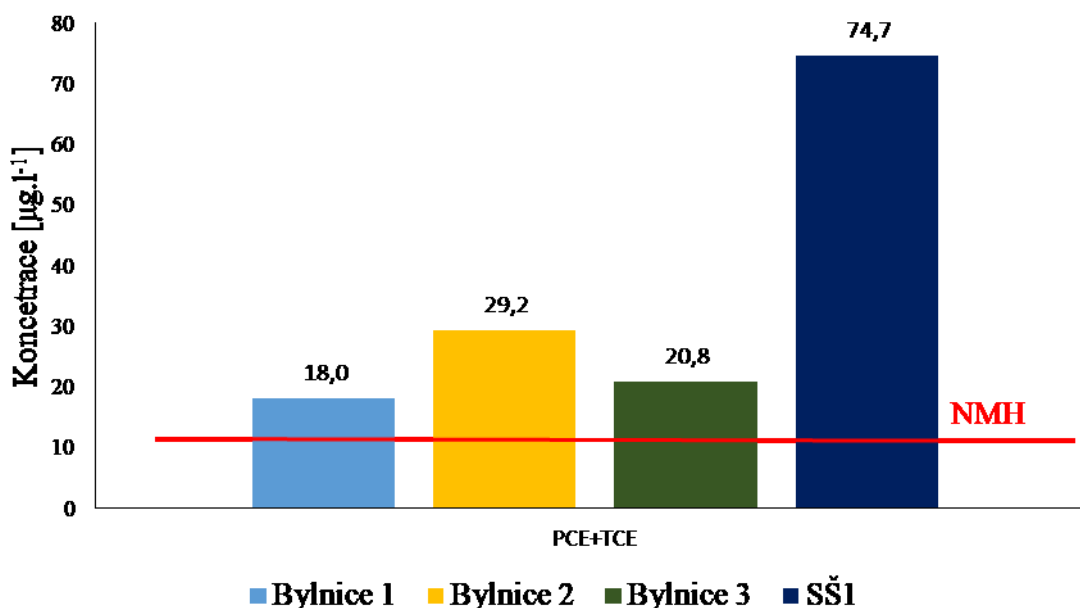
V Tabulce 20 vychází výpočet ze stanovené koncentrace chlorovaných ethylenů Tabulka 19 a odečtení hodnot limitu.

Vzorek Bylnice 1

Bylnice 1 = vypočítaná koncentrace chlor. ethylenu – NMH

$$\text{Bylnice 1} = 17,85 \mu\text{g. l}^{-1} - 10 \mu\text{g. l}^{-1} = 7,85 \mu\text{g. l}^{-1}$$

Stejně bylo počítáno u všech naměřených hodnot pro PCE a TCE. Ve sloupci PCE+TCE byly hodnoty chlorovaných ethylenů sečteny, až následně odečten společný limit $10 \mu\text{g. l}^{-1}$.



Obrázek 27 Koncentrace PCE+TCE u všech sledovaných studničních zdrojů v Brumov-Bylnici proložená NMH

Grafické znázornění ukazuje studny s překročeným limitem pro pitné vody – nejnižší mezní hodnotou (NMH). Limit pro pitné vody v případě výskytu tetrachloretyhenu a trichloretyhenu současně stanovuje limit jako jejich sumu. Nejnižší mezní hodnota pro součet PCE a TCE je $10 \mu\text{g. l}^{-1}$.

Z Obrázku 27 je patrné nejvyšší překročení nejnižších mezních hodnot (NMH) u vzorku SŠ1 (Svatý Štěpán) překročení činí téměř 7,5násobek stanoveného limitu. Tuto studnu můžeme srovnat s historickými údaji, které byly stanoveny pro PCE – $309 \mu\text{g. l}^{-1}$ a TCE $27,9 \mu\text{g. l}^{-1}$ v součtu představují $336,9 \mu\text{g. l}^{-1}$. Po 23 letech je zaznamenán pokles o $262,2 \mu\text{g. l}^{-1}$ rozpustěných chlorovaných ethylenů ve vzorku studniční vody.

Historická data jsou uvedena také pro vzorek Bylnice 3, který stále neodpovídá limitním hodnotám. I v případě této studny došlo ke snížení kontaminace chlorovanými uhlovodíky. V roce 1996 bylo detekováno PCE - $63,90 \mu\text{g. l}^{-1}$, TCE - $15,10 \mu\text{g. l}^{-1}$ a 1,1-DCE - $43,30$

$\mu\text{g. l}^{-1}$. PCE je v současné době 3krát menší, než uvádějí historická data. Dle současné normy TCE odpovídá limitu. Suma PCE+TCE je v současné době překročena dle limitních hodnot o $10,8 \mu\text{g. l}^{-1}$

Vzorky z oblasti Bylnice neodpovídají limitním hodnotám i v případě Bylnice 1 a Bylnice 2, kde jsou limitní hodnoty překročeny. V případě Bylnice 1 o 1,8násobek a Bylnice 2 téměř o 3násobek limitních hodnot.

S historickými údaji můžeme porovnat také vzorek BB1, ve kterém v roce 1996 byly stanoveny koncentrace PCE $0,7 \mu\text{g. l}^{-1}$ a TCE $<0,5 \mu\text{g. l}^{-1}$. V té době nebyla stanovena koncentrace 1,1-DCE. V roce 2019 byl zaznamenán pokles u PCE - $0,3 \mu\text{g. l}^{-1}$ a mírný růst koncentrace u TCE - $0,13 \mu\text{g. l}^{-1}$. BB1 odpovídá limitním hodnotám pro pitné vody stejně jako vzorek BB2, Brumov1 a Brumov2.

Limit pro podzemní vody vydané MŽP (2013) je pro PCE $9,7 \mu\text{g. l}^{-1}$, TCE $0,44 \mu\text{g. l}^{-1}$. Pro 1,1-DCE je stanoven limit pouze pro podzemní vody $260 \mu\text{g. l}^{-1}$.

Tyto limitní hodnoty pro podzemní vody dle MŽP u PCE byly překročeny u stejných studničních vod jako ve srovnání s limity pro pitné vody. Konkrétně překročení nastalo u studniční vody u vzorku Bylnice1, Bylnice 2, Bylnice 3, SŠ. Překročení limitu pro podzemní vody pro TCE se vyskytlo v případě studniční vody Bylnice 3 a SŠ. Všechny měřené studničních vzorky nepřekračují limit podzemních vod pro 1,1-DCE.

Vzorky studničních vod z Brumova nepřekračují limitní hodnoty, následují vzorky Brumov-Bylnice, které také vykazují hodnoty pod limity. Vzorky v oblasti Bylnice v historii i v současné době vykazují limitní překročení stejně jako po proudu vzorek odebraný ve Svatém Štěpánu. Díky tomu, že nebyla dohledána písemná zmínka o detekovaném zdroji kontaminace chlorovanými ethyleny v této oblasti, z toho důvodu můžeme hovořit jen o potenciálním zdroji. V blízkosti předpokládaného zdroje výrobní společnosti s dlouhou historií působení se pohybují koncentrace v limitech. Variantou je také více lokálních zdrojů. Přesné určení není cílem této diplomové práce.

Hlavní podíl kontaminace studničních vod v oblasti Brumov-Bylnice tvoří PCE. Hodnoty TCE jsou u všech vzorků pod $1 \mu\text{g. l}^{-1}$. S ohledem na nízké koncentrace DCE je možné přemýšlet nad možností, zda se nejedná o nové kontaminace nebo v podzemí nejsou podmínky pro dechloraci a dochází k postupnému ředění znečištění. Další variantou je možný posun kontaminačního mraku vlivem proudění řeky Brumovky a Vlárky dále po proudu.

8.3 Studniční voda Vsetín

Cílem práce bylo nalézt lokality, které by mohly být kontaminovány chlorovanými uhlovodíky a získat vzorky podzemních vod v jejich blízkosti. Jednou z takových lokalit byla vytipována oblast na Vsetíně. V databázi Systému evidence kontaminovaných míst (SEKM) pro územní Vsetín nebyla dohledána žádná zmínka v této oblasti.

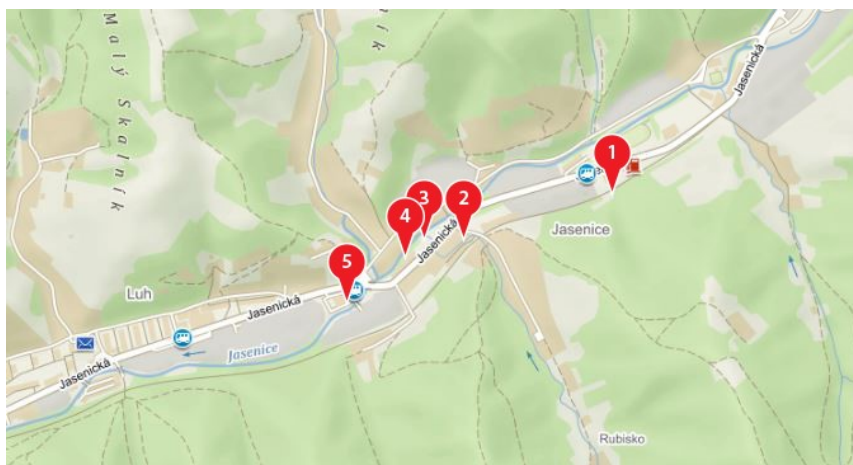
8.3.1 Informace ke kontaminaci a historická data Vsetín

Z důvodu povahy výrobního portfolia vytipované společnosti došlo v rámci diplomové práce k ověření předpokladu přítomnosti chlorovaných uhlovodíků po proudu potoka Jasenice, který protéká areálem a dále je přítokem do řeky Bečva.

Historická data ohledně měření stejné oblasti nejsou k dispozici. Jedná se o první monitorování zaměřené na oblast pod rozsáhlým výrobním komplexem.

8.3.2 Stanovení koncentrace chlorovaných ethylenů ve studničních vodách v oblasti Vsetínsko

Studniční voda byla odebírána celkem z 5 míst v blízkosti protékajícího Jasenického potoka, vždy v objemu 40 ml dva vzorky studniční vody, které následně byly měřeny do 24 hodin od odběru. Odběr studničních vod v této oblasti proběhl 3.4.2019. Vzorky budou dále označovány zkratkou VS s přidáním číslic. Všechny vzorky byly odebrány pod areálem vytipované společnosti.



Obrázek 28 Místa odběru studniční vody Vsetín

Tabulka 21 Označení pro vzorky z oblasti Vsetínsko

Číslo vzorku	1	2	3	4	5
Označení vzorku dle místa odběru	VS1	VS2	VS3	VS4	VS5

Vzorky byly uchovávané při teplotě 5 °C do doby měření. Analýza studnicích vzorků proběhla do 24 hodin od odběru. Měření probíhalo dvakrát vždy z nové vialky. Do koncentrátoru Tekmar LSC 2000 bylo dávkováno 5 ml vzorku studniční vody pomocí dávkovače Hamilton.

Tabulka 22 Naměřené průměrné hodnoty signálu z ECD detektoru

NÁZEV	PCE	<i>s.odch.σ</i>	TCE	<i>s.odch.σ</i>	1,1-DCE	<i>s.odch.σ</i>
VS1	85037,5	2 908	9 762	108	8 068	3 071
VS2	127720	2 839	116 072	2 066	5 223	2 240
VS3	4419318,5	130 298	542 234	14 983	4 863	766
VS4	1719040,5	81 422	410 075	10 448	3 966	2 516
VS5	442246	83 327	71 878	11 137	1 451	

Průměrné naměřené hodnoty signálu z ECD detektoru v Tabulce 22 byly doplněny o směrodatnou odchylku průměru.

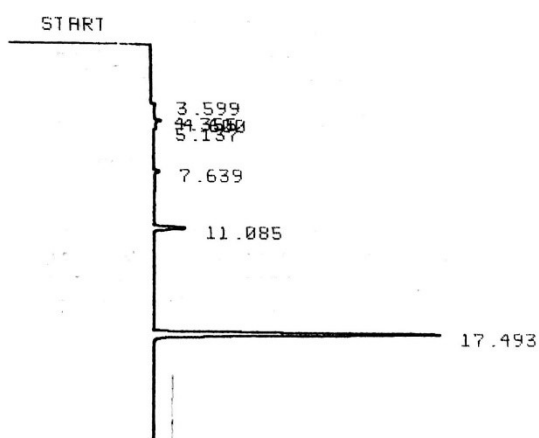
Ve vzorcích byly detekovány tři chlorované ethyleny – tetrachlorethylen, trichlorethylen, 1,1-dichlorethylen.

Tabulka 23 Koncentrace chlorovaných ethylenů ve studničních vodách Vsetín [$\mu\text{g.l}^{-1}$]

NÁZEV	PCE	TCE	1,1-DCE
VS1	<0,04	0,07	1,33
VS2	<0,04	0,12	1,31
VS3	0,20	0,36	1,31
VS4	0,06	0,29	1,31
VS5	<0,04	0,10	1,29

Jednalo se o vzorky, kde v případě PCE a TCE nebyla překročena hranice 1 [$\mu\text{g.l}^{-1}$]. Nejvyšších hodnot dosahoval 1,1-DCE a to kolem hodnoty 1,3 [$\mu\text{g.l}^{-1}$].

Pod mezí detekce FID detektoru byly všechny vzorky studničních vod ze Vsetína.



Obrázek 29 Chromatografický záznam analýzy vzorku ze studny VS 3 (5 ml)

Chromatogram z ECD detektoru pro studnu VS3 Obrázek 29. Výrazný pík je v retenčním čase 17.493, který odpovídá PCE. V retenčním čase 11.085 můžeme pozorovat TCE a v retenčním čase 4.9 1,1-DCE.

8.3.3 Vyhodnocení kontaminace ve sledované oblasti Vsetín

Laboratorní analýza byla zaměřená na detekci chlorovaných uhlovodíků v reálných vzorcích. Analýza proběhla celkem u 5 vzorků studničních vod z oblasti Vsetína. Ve vzorcích

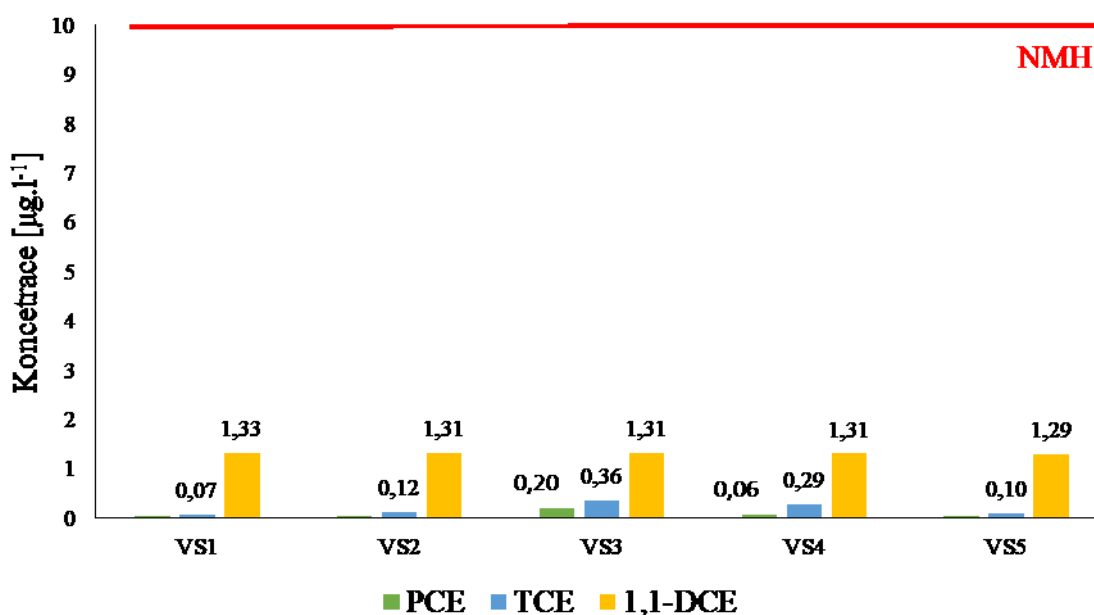
byly detekovány pouze 3 chlorované ethyleny – tetrachlorethylen (PCE), trichlorethylen (TCE), 1,1-dichlorethylen (1,1-DCE).

Stejně jako u studničních vod z Brumov-Bylnice byly naměřené koncentrace srovnány s limitem pro pitné vody. Limitní hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 1. Tyto hodnoty byly použity za předpokladu využití studniční vody k odběru pro lidskou spotřebu.

Tabulka 24 Překročení limitních hodnot stanovené hygienickou jakostní normou pro pitné vody [$\mu\text{g. l}^{-1}$]

NÁZEV	PCE	TCE	PCE+TCE
VS1	<limit	<limit	<limit
VS2	<limit	<limit	<limit
VS3	<limit	<limit	<limit
VS4	<limit	<limit	<limit
VS5	<limit	<limit	<limit

Nejvyšší mezní hodnota (NMH) stanovená Vyhláškou č.252/2004 Sb. udává hranici 10 [$\mu\text{g. l}^{-1}$] pro tetrachlorethylen, trichlorethylen i jejich sumu v případě společného výskytu. Na základě naměřených hodnot všechny vzorky vyhovují limitním koncentracím.



Obrázek 30 Koncentrace chlorovaných ethylenů u všech studničních zdrojů v lokalitě Vsetín proložené křivkou NMH

Nejvyšší mezní hodnota (NMH) je v Obrázku 30 vyznačená červenou linií. Tento limit je platný pro PCE, TCE a sumu PCE s TCE. Všechny vzorky z lokality Vsetína jsou několikanásobně pod nejnižší mezní hodnotou. Nejvyšší znečištěním PCE vykazoval vzorek VS3 a VS4.

Vzorky ze Vsetína byly srovnány s limity pro podzemní vody, které vydalo MŽP (2013). Žádný vzorek limitní hodnotu pro podzemní vody nepřesáhl.

Z důvodu, že nejsou historické data této lokality známé, není možné provést odhad chování látek. Na základě současného měření můžeme tvrdit, že chlorované ethyleny byly v odebraných vzorcích detekovány. Jsou tedy obsaženy v kapalně fázi v podzemních vodách. Ovšem jejich množství je tak malé, že je to možné považovat za zanedbatelné. Přítomnost 1,1 DCE může naznačovat rozklad chlorovaných ethylenů, tento chlorovaný ethylen byl zaznamenán jako majoritní látka ve všech vzorcích. Kvantitativním vyjádřením byl detekován v maximálním množství 1,33 [$\mu\text{g.l}^{-1}$]. V této lokalitě nebylo prokázáno nadlimitní množství sledovaných látek, nejedná se tedy o ekologickou zátěž. O ekologickou zátěž se jedná v případě překročení limitních hodnot.

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo nalézt lokalitu v minulosti zatíženou chlorovanými uhlovodíky a stanovit jejich koncentrace metodou Purge and Trap. Tento cíl se podařilo naplnit. Byly vyhledány celkem tři odlišné lokality na území České republiky. Podzemní voda byla odebírána z monitorovacích vrtů v areálu vybrané společnosti. Další lokalitou byla oblast Brumov-Bylnice, kde byla možnost porovnat naměřené koncentrace s historickými údaji ve studničních vodách. Poslední třetí oblastí bylo Vsetínsko, kde se jedná o dříve neanalyzovanou lokalitu.

Oproti cílům bylo ve vzorcích stanovováno o dva chlorované uhlovodíky navíc. Konkrétně bylo rozpoznáváno pět chlorovaných ethylenů tetrachlorethylen, trichlorethylen, cis-1,2-dichlorethylen, trans-1,2-dichlorethylen a 1,1-dichlorethylen díky zakoupenému směsnému standardu. Detekce probíhala od $0,04 \mu\text{g.l}^{-1}$ u všech chlorovaných ethylenů.

Odběry podzemních vod ve vybrané společnosti proběhly ve dvou termínech 13.11.2018 u jednoho vrtu a 4.2.2019 u čtyř vrtů. Nejvyšší naměřené koncentrace vykazoval VRT 4 s hodnotami ze dne 13.11. 2018 PCE – $40 \mu\text{g/l}$; TCE – $41,8 \mu\text{g/l}$; cis-1,2-DCE – $276,12 \mu\text{g/l}$ jsou nižší ve srovnání s měřením ze dne 4.2.2019 PCE – $162,4 \mu\text{g/l}$; TCE – $197,6 \mu\text{g/l}$ a cis-1,2-DCE – $425,2 \mu\text{g/l}$. Převažující hodnoty pro cis-1,2-DCE mohou značit dechloraci formou $\text{PCE} \rightarrow \text{TCE} \rightarrow \text{DCE} \rightarrow \text{VC} \rightarrow \text{ethen} \rightarrow \text{ethan}$ s převahou pro cis-DCE.

U oblasti Brumov-Bylnice se naskytla příležitost u třech vzorků z osmi porovnat koncentrace naměřené v současnosti s historickými koncentracemi z roku 1996. Analýzou byl potvrzen výskyt chlorovaných uhlovodíků ve všech odebraných studničních vodách. Stanovené koncentrace chlorovaných ethylenů byly porovnány s limity pro pitné vody, za předpokladu využití vod pro lidskou spotřebu. Limitním hodnotám pro pitné vody nevyhovují 4 vzorky, kde hlavní podíl tvoří vyšší obsah tetrachlorethylenu než dovoluje norma. Při srovnání naměřených koncentrací s limitem pro podzemní vody, kde je koncentrace pro trichlorethylen $0,44 \mu\text{g.l}^{-1}$ nevyhovovaly dva vzorky. Nejvyšší naměřené hodnoty z této oblasti vykazoval vzorek studniční vody SŠ s koncentracemi PCE – $73,70 \mu\text{g.l}^{-1}$; TCE – $0,98 \mu\text{g.l}^{-1}$; 1,1-DCE – $1,31 \mu\text{g.l}^{-1}$. Druhým nejvíce kontaminovaným vzorkem studniční vody je Bylnice 2 s koncentrací PCE – $29,06 \mu\text{g.l}^{-1}$; TCE – $0,18 \mu\text{g.l}^{-1}$, bez detekce 1,1-DCE.

V porovnání historických dat a současně naměřených koncentrací u všech studniční vod došlo k poklesu množství rozpuštěných chlorovaných ethylenů. S ohledem na nízké koncen-

trance DCE se může jednat o nové kontaminace nebo v podzemí nejsou podmínky pro dechloraci a dochází k postupnému ředění znečištění. Další variantou je možný posun kontaminčního mraku vlivem proudění řeky Brumovky a Vlárý dále po proudu.

Třetí, nově vytipovanou oblastí je Vsetínsko. Odebráno a proměřeno bylo celkem 5 odlišných studničních vzorků. Detekovány byly tři chlorované uhlovodíky – tetrachlorethylen, trichlorethylen a 1,1-DCE. Tři vzorky vykazovaly méně než $0,04 \mu\text{g.l}^{-1}$ tetrachlorethylenu. Nejvyšší naměřené hodnoty koncentrace byly u vzorku VS3, které jsou PCE - $0,2 \mu\text{g.l}^{-1}$; TCE - $0,36 \mu\text{g.l}^{-1}$; 1,1-DCE - $1,31 \mu\text{g.l}^{-1}$. Po srovnání s limitními hodnotami pro pitné a podzemní vody vzorky splňují danou normu. V této oblasti se nejedná o ekologickou zátěž.

Během vypracovávání diplomové práce byly nalezeny a aplikovány dva různé typy limitů. Tímto bych chtěla upozornit na nejednotnost limitů pro podzemní vody u chlorovaných ethylenů. Limit pro pitné vody je udáván pro vody určené pro lidskou spotřebu. Limit pro podzemní vody vydaný MŽP (2013) byl stanoven pro hodnocení závažnosti antropogenního znečištění v lokalitách České republiky. Limit koncentrace tetrachlorethylenu je pro pitné vody $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ pro podzemních vody $9,7 \mu\text{g.l}^{-1}$. U trichlorethylenu je limit pro podzemní vody stanoven ve výši $0,44 \mu\text{g.l}^{-1}$ pro pitné vody $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. U společného výskytu PCE i TCE je limit nastaven jako suma těchto látek maximálně do $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Limity koncentrací pro DCE jsou obsažené pouze v limitech pro podzemní vodu.

Chlorované ethyleny se do prostředí dostávají únikem ať z výroby, skládek, nesprávným skladováním nebo nevhodnou likvidací. Dle literární rešerše vykazují silnou biologickou odolnost rozkladu v životním prostředí a setrvání v prostředí celá staletí. V diplomové práci byly dvě oblasti, u kterých známe historické pozadí. V obou případech se kontaminace chlorovanými ethyleny vyskytuje v dané lokalitě i po více než dvaceti letech.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

ANDĚL, Petr, 2011. *Ekotoxikologie, bioindikace a biomonitoring*. Liberec: Evernia. ISBN 978-80-903787-9-7.

ARNIKA, © 2014. arnika.org [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://arnika.org/vi-nylchlorid>

ATSDR, © 2015. Agency for Toxic Substances & Disease Registr . atsd.cdc.gov [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://www.atsdr.cdc.gov/phs/phs.asp?id=171&tid=30>

BERTRAND, O. et al., 2005. Spectroscopic Signatures of VOC Physisorption on Microporous Solids. Application for Trichloroethylene and Tetrachloroethylene Adsorption on MFI Zeolites. *The Journal of Physical Chemistry B* [online]. [cit. 2019-04-04]. DOI: 10.1021/jp048442a. ISSN 1520-6106. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp048442a>

HUANG et al., 2014. Chlorinated volatile organic compounds (Cl-VOCs) in environment - sources, potential human health impacts and current remediation technologies. *Environment International* [online]. [cit. 2019-02-11]. ISSN: 0160-4120. Dostupné z: doi.org/10.1016/j.envint.2014.06.013

ČERMÁK L., 2016. Sanace havarijních stavů úzce souvisí s ekologickými zátěžemi. *Priorita*. Informační zpravodaj Operačního programu Životního prostředí. ČÍSLO 7-8. Státní fond životního prostředí ČR, srpen 2016, str. 8-9. [online]. [cit. 2018-12-02]. Dostupné z: <https://www.opzp.cz/>

ČERNÍK, Miroslav, 2010. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 978-80-7080-767-5.

ČESKO, 2008. Zákon č. 167/2008 Sb. Zákon o předcházení ekologické újmy a o její nápravě a o změně některých zákonů. In: *Sbírka zákonů Česká republika*. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2008-167>

ČESKO, 2004. Vyhláška č. 252/2004 Sb. Vyhláška, kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody. In: *Sbírka zákonů Česká republika*. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2004-252>

ČESKO, 2001. Zákon č. 254/2001 Sb. Zákon o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon). In: *Sbírka zákonů Česká republika*. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2001-254>

ČIZP, © 2004. ČESKÁ INSPEKCE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. Resort životního prostředí.cizp.cz gov [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <http://www.cizp.cz/Stare-ekologicke-zateze.html>

ČSN ISO 10301. *Jakost vod – Stanovení vysoce těkavých halogenových uhlovodíků – Metody plynové chromatografie*. Český normalizační institut. 1998. 40 s. Třídící znak 757551.

ČSN ISO 15680. *Jakost vod - Stanovení řady monocyklických aromatických uhlovodíků, naftalenu a některých chlorovaných sloučenin plynovou chromatografií s P&T a termální desorpcí*. Český normalizační institut. 2004. 36 s. Třídící znak 757558.

ČSN ISO 75 7221. *Kvalita vod – Klasifikace kvality povrchových vod*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2017. 20 s. Třídící znak 757221.

ČSN EN ISO 5667-3. *Jakost vod. Odběr vzorků. Část 3: Pokyny pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2019. 56 s. Třídící znak 757051.

DOHERTY, Richard E, 2000. A History of the Production and Use of Carbon Tetrachloride, Tetrachloroethylene, Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane in the United States: Part 2 Trichloroethylene and 1,1,1-Trichloroethane. *Environmental Forensics* [online]. [cit. 2018-12-05]. DOI: 10.1006/enfo.2000.0011. ISSN 1527-5922. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1006/enfo.2000.0011>.

DOLINOVÁ, Iva et al., 2016. Dynamics of organohalide-respiring bacteria and their genes following in-situ chemical oxidation of chlorinated ethenes and biostimulation. *Chemosphere* [online]. [cit. 2019-02-20]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.05.030. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653516306701>

ECHA, © 2019 a. EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. Notified classification and labelling according to CLP criteria. [Echa.europa.eu](http://echa.europa.eu) [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/notification-details/124309/755065>

ECHA, © 2019 b. EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. Notified classification and labelling according to CLP criteria. [Echa.europa.eu](http://echa.europa.eu) [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z:

<https://echa.europa.eu/cs/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/notification-details/118129/756538>

ECHA, © 2019 c. EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. Notified classification and labelling according to CLP criteria. Echa.europa.eu [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/substance-information/-/substanceinfo/100.005.329>

ECHA, © 2019 d. EUROPEAN CHEMICALS AGENCY. Notified classification and labelling according to CLP criteria. Echa.europa.eu [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/information-on-chemicals/cl-inventory-database/-/discli/notification-details/11609/1370494>

ENVIRONMENTAL POLLUTION CENTERS, © 2017 a. TCE Pollution. Environmentalpollutioncenters.org [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://www.environmentalpollutioncenters.org/trichloroethylene/>

ENVIRONMENTAL POLLUTION CENTERS, © 2017 b. TCE Pollution. Environmentalpollutioncenters.org [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <https://www.environmentalpollutioncenters.org/perchloroethylene/>

ERTO, A., A. LANCIA a D. MUSMARRA, 2011. A modelling analysis of PCE/TCE mixture adsorption based on Ideal Adsorbed Solution Theory. *Separation and Purification Technology*. doi: 10.1016/j.seppur.2011.04.021. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1383586611002450>

FARGAŠOVÁ, Agáta, 2008. *Environmentálna toxikológia a všeobecná ekotoxikológia*. Bratislava: Orman. ISBN 789-80-969675-6-8.

FARRELL, James et al., 2000. Electrochemical and Column Investigation of Iron-Mediated Reductive Dechlorination of Trichloroethylene and Perchloroethylene. *Environmental Science & Technology* [online]. [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1021/es991135b. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es991135b>

FNM ČR a MŽP, 2004. Směrnice č. 3/2004. Směrnice FNM ČR a MŽP pro přípravu a realizaci zakázek řešících ekologické závazky při privatizaci. Dostupné z: https://www.mfcr.cz/assets/cs/media/2004_Smernice-FNM-MZP-c-3-2004.pdf

GEUSS E. a KŮSE L., 2016. Ekologické zátěže: „Nikdy nevíte, kdy a kde na vás vyskočí“. *Priorita*. Informační zpravodaj Operačního programu Životního prostředí. ČÍSLO 7-8.

Státní fond životního prostředí ČR, srpen 2016, str. 8-9. [online]. [cit. 2018-12-02]. Dostupné z: <https://www.opzp.cz/>

GROSTERN, Ariel a Elizabeth A. EDWARDS, 2005. Growth of Dehalobacter and Dehalococcoides spp. During Degradation of Chlorinated Ethanes. *American Society for Microbiology*. DOI: 10.1128/AEM.72.1.428–436.2006. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC1352275/>.

GROSTERN, A. a E. A. EDWARDS, 2006. A 1,1,1-Trichloroethane-Degrading Anaerobic Mixed Microbial Culture Enhances Biotransformation of Mixtures of Chlorinated Ethenes and Ethanes. *Applied and Environmental Microbiology* [online]. [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1128/AEM.01269-06. ISSN 0099-2240. Dostupné z: <http://aem.asm.org/cgi/doi/10.1128/AEM.01269-06>

GRZECHULSKA-DAMSZEL J. et al., 2014. Photocatalytic Decomposition of low-concentrated Trichloroethylene and Tetrachloroethylene in Water, *International Journal of Environmental Research*. doi: 10.22059/ijer.2014.725. Dostupné z: http://apps.webof-knowledge.com/full_record.do?product=WOS&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=D2MEbuSc8cNFjJXOBw7&page=1&doc=1

HERČÍK, Miloslav, 2004. *111 otázek a odpovědí o životním prostředí: chytrá kniha pro studenty, odborné pracovníky a širokou veřejnost*. Ostrava: Montanex. ISBN 80-7225-123-6

HINCHEE, Robert E., Lewis SEMPRINI a Say Kee ONG, 1994. *Bioremediation of chlorinated and polycyclic aromatic hydrocarbon compounds*. Boca Raton, Fla.: Lewis Publishers. ISBN 9780873719834.

HOFMAN-CARIS et al., 2017. The potential of using UV photolysis in an aquifer thermal energy storage system to remediate groundwater contaminated with chloro ethenes. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. [cit. 2019-02-19]. DOI: 10.1016/j.jece.2017.05.035. ISSN 22133437. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343717302269>

HOPKINS G.D., L. SEMPRINI a P.L. McCARTY, 1993. Microcosm and in situ field studies of enhanced biotransformation of trichloroethylene by phenol-utilizing microorganisms. *Environmental Microbiology*. [online]. [cit. 2019-02-19]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC182269/>

HULING S.G. a J.W. WEAVER, 1991. Dense Nonaqueous Phase Liquids. Washington: 540/4-91/002 [cit. 2019-02-11]. Dostupné z: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/dnapl_issue_paper.pdf

CHAPMAN, Steven W. et al., 2007. Groundwater–surface water interaction and its role on TCE groundwater plume attenuation. *Journal of Contaminant Hydrology* [online]. [cit. 2019-04-01]. DOI: 10.1016/j.jconhyd.2006.10.006. ISSN 01697722. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0169772206002026>

CHE, Hyeongsu a Woojin LEE, 2011. Selective redox degradation of chlorinated aliphatic compounds by Fenton reaction in pyrite suspension. *Chemosphere* [online]. [cit. 2019-04-05]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.12.002. ISSN 00456535. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653510013925>

CHONG, Meng Nan et al., 2010. Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Research* [online]. **44**(10), 2997-3027 [cit. 2019-02-19]. DOI: 10.1016/j.watres.2010.02.039. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135410001739>

ISSE, Abdirisak Ahmed et al., 2012. Electrocatalytic dechlorination of volatile organic compounds at a copper cathode. Part I: Polychloromethanes. *Applied Catalysis B: Environmental* [online]. [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1016/j.apcatb.2012.07.004. ISSN 09263373. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926337312003049>

IRZ, © 2019a. INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ. Ministerstvo životního prostředí České republiky. irz.cz [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: https://www.irz.cz/sites/default/files/latky/Trichlorethylen_Karta_latky_11012019.pdf

IRZ, © 2019b. INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ. Ministerstvo životního prostředí České republiky. irz.cz [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: https://www.irz.cz/sites/default/files/latky/Tetrachlorethylen_Karta_latky_11012019.pdf

IRZ, © 2019c. INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠŤOVÁNÍ. Ministerstvo životního prostředí České republiky. irz.cz [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: https://www.irz.cz/sites/default/files/latky/Vinylchlorid_Karta_latky_11012019.pdf

KEMPTON Houston, Andy DAVIS a Roger OLSEN, 1992. Remediation of Solvent-Contaminated Soils by Aeration. *Journal of Environment Quality* [online]. [cit. 2019-02-15].

DOI: 10.2134/jeq1992.00472425002100010018x. ISSN 0047-2425. Dostupné z:

<https://www.agronomy.org/publications/jeq/abstracts/21/1/JEQ0210010121>

KOVÁŘ, Pavel, 2012. *Ekosystémová a krajinná ekologie*. Praha: Karolinum, ISBN 978-80-246-2044-2.

KRÁSNÝ, Jiří, 2012. *Podzemní vody České republiky: regionální hydrogeologie prostých a minerálních vod*. Praha: Česká geologická služba. ISBN 978-80-7075-797-0.

KUCHOVSKÝ, Tomáš, 2001. Migrace a biodegradace chlorovaných etylénů v horninovém prostředí. *Podzemná voda*, Bratislava: Slovenská asociácie hydrogeologov a Slovenský komitét Medzinarodnej hydrogeologickej asociácie

LI et al., 2012. Effectiveness of Air Stripping, Advanced Oxidation, and Activated Carbon Adsorption-Coupled Process in Treating Chlorinated Solvent-Contaminated Groundwater. *Journal of Environmental Engineering* [online]. [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1061/(ASCE)EE.1943-7870.0000557. ISSN 0733-9372. Dostupné z: <http://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29EE.1943-7870.0000557>

LI, Yan et al., 2014. Aerobic Degradation of Trichloroethylene by Co-Metabolism Using Phenol and Gasoline as Growth Substrates. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.3390/ijms15059134. ISSN 1422-0067. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1422-0067/15/5/9134>

LI, Tie a James FARRELL, 2001. Electrochemical Investigation of the Rate-Limiting Mechanisms for Trichloroethylene and Carbon Tetrachloride Reduction at Iron Surfaces. *Environmental Science & Technology*[online]. [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1021/es0019878. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es0019878>

Lin et al, 2003. Co-Treatment for Chlorinated Organic Waste Solvents and Volatile Organic Compounds in a Laboratory Scale Spouted Bed Incineration System. *ACS Division of Fuel Chemistry*. [online]. [cit. 2019-04-29]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/281942030_Co-Treatment_for_Chlorinated_Organic_Waste_Solvents_and_Volatile_Organic_Compounds_in_a_Laboratory_Scale_Spouted_Bed_Incineration_System

MACKAY, Donald et.al, 2006. *Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals*. Boca Raton, FL: CRC/Taylor & Francis. ISBN 9781566706872.

MAJOR, David W. et al., 2002. Field Demonstration of Successful Bioaugmentation To Achieve Dechlorination of Tetrachloroethene To Ethene. *Environmental Science & Technology* [online]. [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1021/es0255711. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es0255711>

MATTES, Timothy E., Anne K. ALEXANDER a Nicholas V. COLEMAN, 2010. Aerobic biodegradation of the chloroethenes: pathways, enzymes, ecology, and evolution. *FEMS Microbiology Reviews* [online]. [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1111/j.1574-6976.2010.00210.x. ISSN 1574-6976. Dostupné z: <https://academic.oup.com/femsre/article-lookup/doi/10.1111/j.1574-6976.2010.00210.x>.

MATTEUCCI, Federica, Claudia ERCOLE a Maddalena DEL GALLO, 2015. A study of chlorinated solvent contamination of the aquifers of an industrial area in central Italy: a possibility of bioremediation. *Frontiers in Microbiology* [online]. [cit. 2019-03-29]. DOI: 10.3389/fmicb.2015.00924. ISSN 1664-302X. Dostupné z: <http://journal.frontiersin.org/Article/10.3389/fmicb.2015.00924/abstract>

McCAULOU D.R., D.G. JEWETT a S.G. HULING, 1995. Nonaqueous Phase Liquids Compatibility with Materials Used in Well Construction, Sampling, and Remediation Washington: EPA/540/S-95/503. [cit. 2019-02-11]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/napl.pdf>

MERCK, © 2019. Průmyslové a laboratorní chemikálie. merckmillipore.com [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: http://www.merckmillipore.com/CZ/cs/product/11-Dichloroethylene,MDA_CHEM-803209

MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ, 2013. Indikátor znečištění. [online]. [cit. 2018-12-02]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/\\$FILE/OES-MZP_%20Indikator-%20zncisteneni-akt-2013-20140318.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/$FILE/OES-MZP_%20Indikator-%20zncisteneni-akt-2013-20140318.pdf)

MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ, 2011. Metodická příručka MŽP – Hodnocení průzkumu a sanací. [online]. [cit. 2018-12-02]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/\\$FILE/OERES-Metodicka_prirucka_hodnoceni_pruzkumu_a_sanaci-20110101.pdf.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/$FILE/OERES-Metodicka_prirucka_hodnoceni_pruzkumu_a_sanaci-20110101.pdf.pdf)

MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ, 2007. Metodická příručka MŽP pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst. [online]. [cit. 2018-12-

02]. Dostupné z:

[https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/\\$FILE/MP_redaktivni_technologie_def.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/$FILE/MP_redaktivni_technologie_def.pdf)

MOHN, WW a JM TIEDJE, 1992. Microbial reductive dehalogenation. *Microbiol Rev.*

[online]. [cit. 2019-03-29]. PMID: PMC32880. Dostupné z:

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1406492>

NĚMEČEK, Jan et al., 2018. Thermally enhanced in situ bioremediation of groundwater contaminated with chlorinated solvents – A field test. *Science of The Total Environ-*

ment [online]. **622-623**, 743-755 [cit. 2019-02-18]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.047.

ISSN 00489697. Dostupné z: [https://linkinghub.elsevier.com/re-](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969717334666)

[trieve/pii/S0048969717334666](https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969717334666)

NIH, © 2019. U.S. National Library of Medicine. Nlm.nih.gov [online]. [cit. 2019-03-31].

Dostupné z: <https://meshb-prev.nlm.nih.gov/record/ui?name=Dichloroethylenes>

NIKLAS, J., 2012. *Právní aspekty odstraňování ekologických škod*. Praha. Disertační práce.

Karlova univerzita, Právnická fakulta. Vedoucí diplomové práce Jaroslav Drobník

OLD.VSCHT, © 2019. Dekontaminační technologie. old.vscht.cz [online]. [cit. 2019-03-

31]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/uchop/CDmartin/1-uvod/uvod.html>

PANKOW J.F. a J.A. CHERRY, 1996. *Dense Chlorinated Solvents and Other DNAPL in*

Groundwater: History, Behavior, and Remediation. Portland: Waterloo Press. ISBN

9780964801417

PENTA, © 2014. Bezpečnostní listy. pentachemicals.eu [online]. [cit. 2019-03-31]. Do-

stupné z: [https://www.pentachemicals.eu/soubory/bezpecnostni-listy/bezpecnostni-](https://www.pentachemicals.eu/soubory/bezpecnostni-listy/bezpecnostni-list_818.pdf)

[list_818.pdf](https://www.pentachemicals.eu/soubory/bezpecnostni-listy/bezpecnostni-list_818.pdf)

POLÁŠKOVÁ, Anna, 2011. *Úvod do ekologie a ochrany životního prostředí*. Praha: Karo-

linum. ISBN 978-80-246-1927-9.

RILEY Robert G. et al., 2010. Desorption behavior of carbon tetrachloride and chloroform in contaminated low organic carbon aquifer sediments. *Chemosphere* [online]. [cit. 2019-

04-01]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2010.03.005. ISSN 00456535. Dostupné z:

<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653510002766>

RIVETT, M. O. a S. F. THORNTON, 2008. Monitored natural attenuation of organic contaminants in groundwater: principles and application. *Proceedings of the Institution of Civil Engineers – Water Management*[online]. [cit. 2019-03-29]. DOI:

10.1680/wama.2008.161.6.381. ISSN 1741-7589. Dostupné z: <http://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1680/wama.2008.161.6.381>

SEKM, © 2009. Systém evidence kontaminovaných míst. [sekm.cz](http://www.sekm.cz) [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: <http://www.sekm.cz/>

SCHEUTZ, C. et al.,2010. Field evaluation of biological enhanced reductive dechlorination of chloroethenes in clayey till. *Environ Sci Technol.* [online].[cit. 2019-04-01]. DOI: 10.1021/es1003044. ISSN 00489697. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20527918>

SCHEUTZ et al., 2011. Natural and enhanced anaerobic degradation of 1,1,1-trichloroethane and its degradation products in the subsurface – A critical review. *Water Research* [online]. [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1016/j.watres.2011.02.027. ISSN 00431354. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135411000947>

SIEGRIST, Robert L et al.,2001. Principles and Practices of in situ Chemical Oxidation Using Permanganate. *Battelle Press*. ISBN: 1-57477-102-7. *Journal of Hazardous Materials* [online]. **90**(3), 323-324 [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1016/S0304-3894(01)00355-7. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389401003557>

SONOYAMA, Noriyuki a Tadayoshi SAKATA, 1999. Electrochemical Continuous Decomposition of Chloroform and Other Volatile Chlorinated Hydrocarbons in Water Using a Column Type Metal Impregnated Carbon Fiber Electrode. *Environmental Science & Technology* [online]. [cit. 2019-04-29]. DOI: 10.1021/es980903g. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/es980903g>

SPRÁVNÍ RADA, 2008. Upozornění pro majitele studní. *Městský ZPRAVODAJ Brumov-Bylnice, Svatý Štěpán, Sidonie*. ČÍSLO 8. Městský úřad Brumov-Bylnice, srpen 2008, str. 3. [online]. [cit. 2018-12-02]. Dostupné z: <https://www.brumov-bylnice.cz/>

TEEL, A, 2001. Comparison of mineral and soluble iron Fenton's catalysts for the treatment of trichloroethylene. *Water Research* [online]. [cit. 2019-04-01]. DOI:

10.1016/S0043-1354(00)00332-8. ISSN 00431354. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135400003328>

TOBISZEWSKI, Marek a Jacek NAMIEŚNIK, 2012. Abiotic degradation of chlorinated ethanes and ethenes in water. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. [cit. 2019-01-31]. DOI: 10.1007/s11356-012-0764-9. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-012-0764-9>

U.S. EPA, 1992. Groundwater issue: TCE removal from contaminated soil and groundwater [online]. January 1992, Washington: EPA/540/S-92/002, [cit. 2019-02-11]. Dostupné z: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-06/documents/tce.pdf>

U.S. EPA, 1995. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. Symposium on Natural Attenuation of Ground Water. [online]. [cit. 2019-02-07]. Dostupné z <https://nepis.epa.gov>

U.S. EPA, 2002. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. epa.gov [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0039tr.pdf

U.S. EPA, 2010. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. epa.gov [online]. [cit. 2019-03-31]. Dostupné z: https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0418tr.pdf

WARD, C. H. a Hans Frederik STROO, 2010. *In situ remediation of chlorinated solvent plumes. kapitola 2 – Chlorinated solvents chemistry: structures* New York: Springer. SERDP and ESTCP remediation technology monograph series. ISBN 978-1-4419-1400-2.

WDNR, 2014. Understanding chlorinated hydrocarbon behaviour in groundwater: Guidance on the investigation, assessment and limitations of monitored natural attenuation [online]. Wisconsin Department of Natural Resources. Madison: October 2014, [cit. 2019-02-07]. Dostupné z: <http://dnr.wi.gov/files/pdf/pubs/rr/rr699.pdf>

YANG Jung – Seok et al., 2009. Adsorption of chlorinated solvents in nonionic surfactant solutions with activated carbon in a fixed bed. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. [online]. [cit. 2019-04-01]. doi: 10.1016/j.jiec.2009.09.027. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1226086X09002068>

ZELINKA, Zdeněk, 2013. *Studny*. Praha: Grada. Profi & hobby. ISBN 978-80-247-4482-7.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

1,1 DCE	1,1-dichlorethylen
1,2 DCA	1,2-dichlorethan
BTEX	Benzen, Toluen, Etylbenzen, xylen
BSK ₅	Biochemická spotřeba kyslíku za 5 dní
cis-DCE	cis-1,2-dichlorethylen
Cl – VOCs	Chlorované těkavé uhlovodíky
ČIŽP	Česká inspekce životního prostředí
DNAPL	Dense non-aqueous phase liquid – husté nemísitelné kapaliny
ECD	Detektor elektronového záchytu
FID	Plamenoionizační detektor
GS	Plynový chromatograf
CHSK	Chemická spotřeba kyslíku
ILCR	Individual Lifetime Cancer Risk – individuální celoživotní riziko rakoviny
LD	Dosis letalis – smrtelná dávka
LNAPL	Light non-aqueous phase liquid – lehké nemísitelné kapaliny
NAPL	Non-aqueous phase liquids – tekutina bezvodné fáze
NEL	Nepolární extrahovatelné látky
NMH	Nejvyšší mezní hodnota
PCE, PER, PERK	Tetrachlorethylen
PVDC	Polyvinylidenchloridový polymer
TCE	Trichlorethylen
trans-DCE	trans-1,2-dichlorethylen
VC	Vinylchlorid (chloretyhlen)

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Chemické struktury chlorovaných ethylenů (Ward a Stroo, 2010).....	21
Obrázek 2 Redukční proces chlorovaných ethylenů v anaerobních podmínkách (Tobiszewski a Namieśnik, 2012).....	30
Obrázek 3 Umístění monitorovacích vrtů (WDNR, 2014).....	32
Obrázek 4 Mapa šíření PCE v prostředí (Matteucci, Ercole a Gallo, 2015).....	32
Obrázek 5 Rozdílný průnik NAPL a DNAPL (old.vscht, © 2019).....	33
Obrázek 6 Čtyřfázový systém rozdělení DNAPL nenasycená zóna (Huling a Weaver, 1991).....	34
Obrázek 7 Rozdělovací koeficienty pro čtyřfázový systém rozdělení DNAPL v nenasycené zóně (Huling a Weaver, 1991).....	35
Obrázek 8 Schéma chování chlorovaných těkavých uhlovodíků v prostředí (Huang et al., 2014).....	36
Obrázek 9 Kontaminace podzemní vody chlorovanými ethyleny (WDNR, 2014)....	37
Obrázek 10 Konceptní model transportu TCE v systému podzemních vod (U.S. EPA, 1995).....	38
Obrázek 11 Přehled sanačních technologií Cl – VOCs (Huang et al., 2014).....	39
Obrázek 12 TCE oxidace pomocí hydroxylového radikálu (Tobiszewski a Namieśnik, 2012).....	43
Obrázek 13 Koncentrátor s plynovou chromatografií a integrátorem	51
Obrázek 14 Chromatogram směšného standardu z detektoru ECD	54
Obrázek 15 Chromatogram směšného standardu z detektoru FID	55
Obrázek 16 Kalibrační křivka pro PCE - koncentrace 3,2-80 [µg.l ⁻¹].....	57
Obrázek 17 Kalibrační křivka pro TCE - koncentrace 0,04-80 [µg.l ⁻¹].....	57
Obrázek 18 Kalibrační křivka pro cis-1,2-DCE - koncentrace 0,04-80 [µg.l ⁻¹].....	58
Obrázek 19 Kalibrační křivka pro trans-1,2-DCE - koncentrace 0,04-80 [µg.l ⁻¹].....	58
Obrázek 20 Kalibrační křivka pro 1,1-DCE - koncentrace 0,04-80 [µg.l ⁻¹].....	59
Obrázek 21 Koncentrace chlorovaných ethylenů u VRTU 4 ve vzorcích odebraných dne 13.11.2019	63
Obrázek 22 Koncentrace chlorovaných ethylenů u méně kontaminovaných vrtů ve vzorcích odebraných dne 4.2.2019	67
Obrázek 23 Koncentrace chlorovaných ethylenů u VRTU 4 ve vzorcích odebraných dne 4.2.2019	67

Obrázek 24 Chromatografický záznam analýzy vzorku VRTU 4 (1 ml) ve vzorcích odebraných dne 4.2.2019.....	68
Obrázek 25 Místa odběru Brumov-Bylnice.....	71
Obrázek 26 Chromatografický záznam analýzy vzorku ze studny Bylnice 1 (5 ml) .	73
Obrázek 27 Koncentrace PCE+TCE u všech sledovaných studničních zdrojů v Brumov-Bylnici proložená NMH.....	75
Obrázek 28 Místa odběru studniční vody Vsetín.....	77
Obrázek 29 Chromatografický záznam analýzy vzorku ze studny VS 3 (5 ml).....	79
Obrázek 30 Koncentrace chlorovaných ethylenů u všech studničních zdrojů v lokalitě Vsetín proložené křivkou NMH	81

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Vybrané ukazatele a jejich limitní hodnoty v pitné vodě (Česko, 2004)...	16
Tabulka 2 Jakostní třídy povrchových vod (ČSN ISO 75 7221, 2017).....	18
Tabulka 3 Limitní koncentrace vybraných látek v podzemní vodě (MŽP, 2013).....	20
Tabulka 4 Fyzikálně chemické vlastnosti vybraných chlorovaných ethylenů při 25 °C (Mackay et al. 2006).....	22
Tabulka 5 PCE klasifikace nebezpečnosti (echa© 2019b).....	23
Tabulka 6 TCE klasifikace nebezpečnosti (echa, © 2019a).....	25
Tabulka 7 Rovnice kalibračních křivek pro chlorované uhlovodíky z ECD detektoru	56
Tabulka 8 Rovnice kalibračních křivek pro chlorované uhlovodíky z FID detektoru	59
Tabulka 9 Údaje z terénního měření ve vybrané společnosti	60
Tabulka 10 Rovnice kalibrací pro připravované směsné standardy pro PCE a TCE .	63
Tabulka 11 Naměřené průměrné hodnoty signálu z ECD detektoru pro DCE.....	64
Tabulka 12 Naměřené průměrné hodnoty signálu z ECD detektoru pro PCE a TCE	65
Tabulka 13 Naměřené průměrné hodnoty signálu z FID detektoru.....	65
Tabulka 14 Koncentrace chlorovaných ethylenů ve vybrané společnosti [$\mu\text{g.l}^{-1}$] ve vzorcích odebraných dne 4.2.2019	66
Tabulka 15 Historické koncentrace chlorovaných ethylenů ve studničních vodách Brumov-Bylnice shodné s pozorovanými studnami [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	70
Tabulka 16 Označení pro vzorky z oblasti Brumov-Bylnice	71
Tabulka 17 Naměřené průměrné hodnoty signálu z ECD detektoru	72
Tabulka 18 Naměřené průměrné hodnoty signálu z FID detektoru.....	72
Tabulka 19 Koncentrace chlorovaných ethylenů ve studničních vodách [$\mu\text{g.l}^{-1}$].....	73
Tabulka 20 Překročení limitních hodnot stanovené hygienickou jakostní normou pro pitné vody [$\mu\text{g.l}^{-1}$].....	74
Tabulka 21 Označení pro vzorky z oblasti Vsetínsko	78
Tabulka 22 Naměřené průměrné hodnoty signálu z ECD detektoru	78
Tabulka 23 Koncentrace chlorovaných ethylenů ve studničních vodách Vsetín [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	79
Tabulka 24 Překročení limitních hodnot stanovené hygienickou jakostní normou pro pitné vody [$\mu\text{g.l}^{-1}$].....	80

SEZNAM PŘÍLOH

P I: Brumov-Bylnice odběr 29.5. 1996

PŘÍLOHA P I: BRUMOV-BYLNICE ODBĚR 29.5. 1996

Místo odběru	PCE	TCE	1,2 DCE
	[$\mu\Gamma^1$]	[$\mu\Gamma^1$]	[$\mu\Gamma^1$]
Lúčky 1	40,7	25,9	27,8
Lúčky 2	27,7	13,3	16,3
U dráhy 1	16,3	10,8	9,2
U dráhy 2	18,4	11,7	11,1
Zahrádky 1	33,2	18,3	17,4
Zahrádky 2	26,8	12,2	19,6
Zahrádky 3	19,9	13,6	16,9
Náměstí 1	296,7	60,9	210,8
Náměstí 2	168,4	79	276,9
Náměstí 3	277,4	52,6	172,3
Náměstí 4	90,8	17,9	65,3
Náměstí 5	307,7	51,4	153,8
Náměstí 6	282,7	57,4	159,5
Náměstí 7	36	8,9	23,4
Náměstí 8	237	110,5	346,5
Zahrádky 4	32,5	17,1	15,6
Zahrádky 5	44,1	26	26
Zahrádky 6	48,1	18,5	30
Zahrádky 7	28,3	14,8	16,5
Pořící 1	82,2	17,4	59,4
Pořící 2	109,4	26,2	97,9
Pořící 3	99,7	21,8	75,4
Bylnice 3	63,9	15,1	43,3
Pilařská 1	1,5	1,4	2
Pilařská 2	45,6	8,7	12,8
U dráhy 3	66,7	37,6	43,5
Č.p.- 992 *	0,9	0	2,4

- Vzorek byl odebrán majitelem nemovitosti