

---

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

---

### POUŽITÍ KVANTITATIVNÍ ATMOGEOCHEMIE PŘI MONITOROVÁNÍ STARÝCH EKOLOGICKÝCH ZÁTĚŽÍ

PETRA NAJMANOVÁ, PETRA NYPLOVÁ,  
MARTIN KUBAL a JOSEF JANKU

Ústav chemie ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6  
petra.najmanova@vscht.cz, petra.nyplova@vscht.cz,  
Martin.Kubal@vscht.cz, Josef.Janku@vscht.cz

Došlo 27.4.05, přijato 25.10.05.

Klíčová slova: atmogeochemie, VOCs, rozdělovací koeficient, stará ekologická zátěž

---

#### Úvod

Kontaminace zemin těkavými organickými látkami představuje jeden z významných problémů současné ochrany životního prostředí v České republice. Tato problematika je řešena v rámci tzv. starých ekologických zátěží. Do skupiny těkavých organických kontaminantů jsou řazeny zejména ropné látky a chlorované uhlovodíky. Podstatně větší nebezpečí představuje druhá zmiňovaná skupina, která je podle současné legislativy mnohem přísněji posuzována<sup>1</sup>. Nedílnou součástí procesu nápravy staré ekologické zátěže je monitorování stavu kontaminované lokality, které je první fází nápravného opatření. V této fázi bývá na lokalitě z pravidla vyhlouben určitý počet monitorovacích vrtů pro vzorkování a následné analýzy zeminy, podzemní vody nebo půdního vzduchu.

Jednou z metod použitelnou pro rychlé monitorování kontaminace na lokalitě nesoucí starou ekologickou zátěž je metoda označovaná názvem kvantitativní atmogeochemie. Metoda představuje kombinaci jednoduché instrumentální procedury s nepříliš složitou fyzikálně-chemickou interpretací naměřených výsledků. Tato práce se zaměřila na aplikaci kvantitativní atmogeochemie při sledování koncentrací tetrachlorethylenu v kontaminovaných zeminách z lokality, na které v současné době probíhá náprava staré ekologické zátěže. Na lokalitě byl proveden nejprve standardní atmogeochemický průzkum, přičemž z lokality byly současně odebrány vzorky zeminy pro analýzy v laboratoři.

Cílem práce bylo posouzení shody mezi obsahem kontaminantů v zemině stanoveným rozpouštědlovou extrakcí a mezi výstupem zjištěným technikou kvantitativní atmogeochemie.

#### Princip atmogeochemického průzkumu

V případě kontaminace těkavými organickými látkami je téměř vždy aplikována metoda atmogeochemického průzkumu, která spočívá v odsátí půdního vzduchu ze stanovené hloubky. Odebraný vzduch je zachycován na sorpční trubičky. Zpětné uvolnění kontaminantů z trubiček je založeno na extrakci vhodným rozpouštědlem či plynem za zvýšené teploty (termická desorpce). Následná analýza je prováděna na plynovém chromatografu. Z obsahu par v odebraném vzorku je pak odhadován, s využitím rovnovážných termodynamických vztahů, odhadován celkový obsah těkavé látky v zemině. Tato metoda je vzhledem ke své jednoduchosti a rychlému použití dostupná každé laboratoři. Metodu je však nutné brát jako semikvantitativní informaci o existující kontaminaci<sup>2</sup>. Tato nevýhoda je z praktického hlediska poměrně závažná a zásadním způsobem snižuje vypovídající schopnost atmogeochemie jako monitorovací techniky.

#### Cíl práce

Ve snaze zvýšit interpretační možnosti této jednoduché techniky byla realizována studie, jejímž cílem bylo posouzení shody mezi obsahem kontaminantů v zemině stanoveným rozpouštědlovou extrakcí a mezi výstupem zjištěným technikou kvantitativní atmogeochemie pro lokalitu znečištěnou perchlorethylenem (PCE).

#### Teoretické základy metody

Uvažujme obecnou rovnovážnou distribuci organického těkavého kontaminantu ve třífázovém systému nenasyceného zóna zemina-voda-půdní vzduch. Kontaminant je přítomen ve formě adsorbované na částicích zeminy, rozpouštěný v půdní vodě a v plynné formě v půdním vzduchu. Předpokládejme, že se v systému nevyskytuje volná fáze kapalného kontaminantu, a že uvedené formy jsou v termodynamické rovnováze. Pro popis této rovnováhy je nutné vyjít z definice rovnovážných distribučních koeficientů pro dvoufázové systémy (Henryho konstanta, rozdělovací koeficient zemina-voda nebo zemina-vzduch a adsorpční koeficient složky na částicích uhlíku), ve spojení s bilančními rovnicemi systému.

Pro odvození matematického modelu je nutné vyjít z představy běžně prováděné techniky atmogeochemického vzorkování. Do vzorkované zeminy je vyvrtán malop průměrový vrt, pokud možno přímo odběrovou sondou (jde-li o písčité, málo kamenité horizont), nebo vytlučen či odvrátíme sondovací vrt, do kterého je vložena atmogeochemická sonda. Standardní metodou, která vyžaduje odsátí tří až pětinasobného objemu vrtu k odstranění atmo-

sférického vzduchu, je odsáto definované množství půdního vzduchu pro analýzu. Při správně utěsněné sondě je odsáván půdní vzduch, o kterém je možné předpokládat, že se v něm ustavila prakticky rovnovážná koncentrace kontaminujících látek. I když tato podmínka je vždy do určité míry porušena, je možné předpokládat, že při správném vzorkování nejsou koncentrace v půdním vzduchu od rovnovážných příliš vzdáleny.

#### Postup výpočtu

Odsajeme-li atmogeochemickou sondou měřené hmotnostní množství vzduchu  $m_A$  s koncentrací kontaminantu  $C_A$ , potom je absolutní množství kontaminantu  $M_A$  zachyceného na sorpční trubičce určeno vztahem:

$$M_A = C_A \cdot m_A \quad (1)$$

Ta část těkavého kontaminantu, která se vyskytuje v půdním vzduchu, představuje pouze část celkového množství kontaminantu přítomného ve vzorkované matri-

ci. Další podíl kontaminantu je rozpuštěn v půdní vodě a další podíl je adsorbován na tuhé matici zeminy. Pro výpočet celkového množství kontaminantu distribuovaného v tomto třífázovém systému byla použita bilanční rovnice:

$$M^{\text{total}} = M_A + M_S + M_W \quad (2)$$

Na pravé straně rovnice (3) vystupují tři koncentrační údaje, z nichž koncentraci  $C_A$  získáme jako výsledek atmogeochemického měření, zatímco koncentrace  $C_W$  a  $C_S$

$$M^{\text{total}} = C_A \cdot m_A + C_S \cdot m_S + C_W \cdot m_W \quad (3)$$

jsou pro přímé měření obtížně dostupné. Zde je nutné si uvědomit, že obvyklý způsob měření obsahu kontaminantu v zemině vycházející z rozpouštědlové extrakce neposkytuje exaktně vyjádřenou koncentraci  $C_S$  (i když výsledek bývá ve většině případů vyjádřen jako koncentrace přepočtená na sušinu), ale pouze informaci o celkovém množství kontaminantu ve všech třech fázích zeminy. Toto celkové množství se v naprosté většině případů od exaktně vyjádřené koncentrace  $C_S$  neliší. Pro levou stranu rovnice (3) tedy můžeme zavést předpoklad:

Člen  $C_S^{\text{kor}}$  v rovnici (4) tedy vlastně odpovídá obvyklému způsobu vyjádření koncentrace kontaminantu přepočteného na sušinu v případě, kdy analýzu zeminy provádíme rozpouštědlovou extrakcí.

$$M^{\text{total}} \approx m_S \cdot C_S^{\text{kor}} \quad (4)$$

díme rozpouštědlovou extrakcí.

Na pravé straně rovnice (3) vystupují dva koncentrační

údaje, které se obtížně zjišťují přímým měřením. K jejich určení byla využita Henryho konstanta popisující rozpustnost páry ve vodě (5) a distribuční koeficient  $K_{AS}$  (6) popisující adsorpci páry na tuhé fázi. K výpočtu byla použita rovnice (7), kde na pravé straně vystupuje pouze koncentrace  $C_A$ , kterou lze snadno zjistit atmogeochemickým měřením, a dále hmotnosti jednotlivých fází zeminy, které lze rovněž snadno změřit.

Koncentraci kontaminantu je možné určit i analýzou extraktu zeminy např. organickým rozpouštědlem. Hodnoty  $H_i$  jsou pro většinu kontaminantů uváděny v literatuře.

$$H_i = \frac{C_A}{C_W} \quad (5)$$

$$K_{AS} = \frac{C_A}{C_S} \quad (6)$$

$$C_S^{\text{kor}} = \frac{\left( C_A \cdot m_A + \frac{C_A}{H_i} \cdot m_W + \frac{C_A}{K_{AS}} \cdot m_S \right)}{m_S} \quad (7)$$

Distribuční koeficient  $K_{AS}$  je potom definován rovnicí (8).

Z hlediska praktické použitelnosti výše odvozených vztahů je nejobtížnější odhad hodnoty rozdělovacího koeficientu  $K_d$ . V nejjednodušším případě se předpokládá, že

$$K_{AS} = \frac{H_i}{K_d} \quad (8)$$

probíhá pouze adsorpce kontaminantů na organický uhlík přítomný v zemině. Pak je hodnota koeficientu  $K_d$  úměrná součinu koeficientu sorpce na organický uhlík  $K_{OC}$  a procentuálnímu zastoupení organického uhlíku v zemině. Model vycházející z této zjednodušené představy byl již v minulosti pro popis distribuce těkavého kontaminantu v zemině použit<sup>3</sup>. Při podrobnějším náhledu na obecné složení zeminy je ovšem zapotřebí uvážit také sorpci na další složky, kterými jsou např. písek, jílo nebo prachové částice. Zavedení tohoto rozšířeného náhledu na mechanismus adsorpce ovšem naráží na obtíže s odhadem hodnot adsorpčních koeficientů. Problém je možné řešit využitím hodnot získaných zpracováním údajů experimentálních měření provedených již dříve<sup>4</sup>:

$$K_d = 10^{-4} \cdot K_{OC} \cdot (57,735 \cdot (\% \text{ OC}) + 2,00 \cdot (\% \text{ Jíl}) + 0,4 \cdot (\% \text{ Prach}) + 0,005 \cdot (\% \text{ Písek})) \quad (9)$$

## Experimentální část

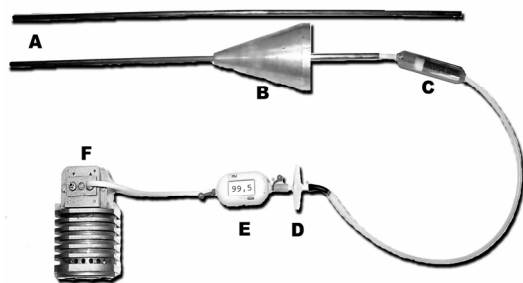
### Lokalita

Vzorky byly odebrány na lokalitě kontaminované těkavými chlorovanými uhlovodíky (Společnost MOTO-CO a.s., České Budějovice). V místech odběrů zemin bylo vždy provedeno standardní atmogeochemické měření, jehož postup je popsán dále. Odběr vzorků i atmogeochemický monitoring byl proveden v červnu 2003. Místem odběru vzorků byla hala o ploše  $9 \times 14$  m, ve kterém se v minulosti pro odmašťování kovových dílů používal tetrachlorethylen (PCE) a trichlorethylen (TCE). Vlastní odběr vzorků byl proveden v prostoru, ve kterém se s těmito dvěma rozpouštědly intenzivně pracovalo, a proto se zde očekávala značná kontaminace svrchní vrstvy zeminy. V místě vzorkování byla nejprve odstraněna betonová podlaha a byla odtěžena pomocí těžké techniky cca metrová vrstva navážky. Tímto způsobem bylo možné dostat se na původní zeminu, kterou zde představoval jemnozrnný písek.

### Odběr vzorků

#### Odběr půdního vzduchu

Vzorky půdního vzduchu byly odebírány tak, že byla nejprve do vzorkovacího místa zatlučena ocelová tyč o průměru 1 cm do hloubky 1 m a do takto vzniklého prostoru byla ihned po vytažení tyče umístěna atmogeochemická sonda, kterou představovala dutá trubice umožňující odsávání půdního vzduchu. Atmogeochemická sonda byla na povrchu zeminy utěsněna hliníkovým kuželem, který zabraňoval přísávání vzduchu z atmosféry. Atmogeochemická odběrová souprava je znázorněna na obr. 1. Standardní metodou byl nejprve odsát tři až pětinašobek objemu vrtu k odstranění atmosférického vzduchu a poté byl definovaným způsobem půdní vzduch prosáván přes sorpční trubičku s aktivním uhlím (Coconut Shell Charcoal), která byla umístěna před čerpadlem na druhém konci odběrového zařízení. Kontaminanty nasorbované na sorpční trubičce byly následně extrahovány sirouhlíkem a analyzovány na GC-ECD Shimadzu.



Obr. 1. Souprava pro odběr půdního vzduchu; a – odběrová sonda, b – utěšňovací kužel, c – sorpční trubička, d – filtr, e – průtokoměr, f – čerpadlo

### Odběr zeminy

Těsně vedle každého vzorkovacího atmogeochemického bodu byl rovněž proveden odběr kontaminované zeminy z hloubky cca 1 m. S použitím žlábkového vrtáku Eijkelkamp o průměru 4 cm byly vrtány sondy do hloubky přibližně až 3 m. Pro účely této práce byl z každého vrtu odebrán vzorek zeminy odpovídající hloubce 80–100 cm. Vzorek zeminy odebraný ze žlábkového vrtáku byl ihned přelit methanolem a pak bylo přidáno definované množství sušidla (bezvodého  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) pro odstranění půdní vlhkosti, která snižuje extrakční výtěžnost metody<sup>5</sup>. Tímto způsobem bylo také zabráněno ztrátám kontaminantu, zemina tak byla zakonzervována pro nutný transport do laboratoře.

### Analytické metody

#### Stanovení podílu půdního vzduchu v zemině

Předpokládáme-li, že atmogeochemická sonda byla při odběru půdního vzduchu dokonale utěsněna a tlakový gradient byl při odsávání půdního vzduchu soustředěně rozmístěn podle vytlučené díry, potom byl daný objem vzduchu odsát z válcovitého tělesa, jehož délka odpovídá hloubce vytlučeného vrtu (v tomto případě 1 m) a jehož objem lze poměrně přesně určit z objemu odsátého vzduchu a porozity zeminy. Vzdušina byla odsávána rychlostí  $100 \text{ ml min}^{-1}$  po dobu 16 min. Porozita zeminy byla 10 %. V podmínkách atmogeochemického měření, popsaného v této práci, byl vzduch procházející sorpční trubičkou odčerpán z  $0,015 \text{ m}^3$  zeminy.

#### Stanovení extrakcí methanolem

Vlastní analýze methanového extraktu (příprava viz kapitola „Odběr zeminy“) na plynovém chromatografu předcházela jeho předúprava intenzivním třepáním po dobu 1 min a následným vložem na 20 min do ultrazvukové lázně, aby byl uvolněn sorbovaný kontaminant z matrice. Poté, co došlo k oddělení jednotlivých fází, byl odebrán vzorek kapalného extraktu a analyzován na plynovém chromatografu. Následně byl ze vzorkovnice odstraněn zbytkový methanol a suchá zemina (se zohledněním přidaného množství sušidla a původní vlhkosti matrice) pak byla zvážena na analytických vahách.

#### Stanovení obsahu vlhkosti a organického uhlíku

Pro stanovení obsahu vlhkosti a organického uhlíku byla zemina vysušena při teplotě  $105 \text{ }^\circ\text{C}$  po dobu 4 h. Z rozdílu hmotností před a po vysušení byl určen obsah vody ve vzorku zeminy. Poté byla zemina rozmělněna na třecí misce a stanoven obsah celkového uhlíku. Následně byla provedena korekce na anorganický uhlík<sup>6</sup>.

#### Stanovení struktury zeminy

Obsah jílové, prachové a písčité složky byl stanoven prostřednictvím rozplavovací analýzy, kterou formou subdodávky provedla firma GEOTECHNIKA a.s., laboratoř geomechaniky Praha.

Tabulka I  
Rovnovážné parametry pro tetrachlorethylen<sup>8</sup>

VOC – kontaminant	Rozpustnost [mg l <sup>-1</sup> ] <sup>a</sup>	b.v. [°C]	$H_i$ [Pa m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> ] <sup>b</sup>	$K_{OC}$ [ml g <sup>-1</sup> ]
Tetrachlorethylen	150	121	719,8	209
Teplota, °C	25		10	25

<sup>a</sup> Rozpustnost ve vodě, <sup>b</sup> pro další výpočty byla použita bezrozměrná Henryho konstanta  $H_i'$  v hmotnostním vyjádření podle vztahu:  $H_i' = H_i/R T \cdot \rho_w/\rho_A$

## Výsledky a diskuse

Rovnovážné parametry tetrachlorethylenu, které byly dosazovány do rovnice (7) jsou uvedeny v tabulce I. Rozplavovací analýza zeminy ukázala, že hlavní složku zeminy představoval písek nesoucí menší zastoupení jílových částic. Přesné obsahy písčitych, jílových a prachových částic jsou uvedeny v tabulce II. Obsah organického uhlíku, stanovený elementární analýzou, činil 0,2 hm.%, což

Tabulka II  
Charakteristiky zeminy

Charakteristika	Procentuální zastoupení v zemině [%]	
Vlhkost	8,06	
OC	0,2	
Jíl	7 <sup>a</sup>	18 <sup>b</sup>
Prach	15	0
Písek	78	82

<sup>a</sup> Frakce s velikostí částic pod 0,002 mm (cit.<sup>7</sup>), <sup>b</sup> jílové částice frakce pod 0,05 mm (cit.<sup>9</sup>)

Tabulka III

Výsledky atmochemických analýz obsahu PCE v půdním vzduchu zjištěné atmochemickým měřením, celkové obsahy PCE v zemině vypočítané z rovnice (7) a jejich porovnání s obsahy PCE v zemině zjištěnými analýzou methanolo- vých extraktů

Označení vrtu	Množství PCE v půdním vzduchu [mg m <sup>-3</sup> ]	Vypočtené množství PCE v půdě [mg kg <sup>-1</sup> sušiny] při vlhkosti		Množství PCE zjištěné analýzou methanolo- vých extraktů [mg kg <sup>-1</sup> sušiny]
		7 %	18 %	
Vrt 1	165964	516,4	765,6	5943,6
Vrt 2	96709	300,9	446,1	21,8
Vrt 3	157301	489,5	725,6	51,9
Vrt 4	127116	395,6	586,4	107,9
Vrt 5	163847	509,9	755,8	1226,5
Vrt 6	139751	434,9	644,6	3,5

bylo v podstatě na mezi citlivosti použitého zařízení. Vlhkost zeminy činila 8,06 %.

Výsledky měření koncentrace tetrachlorethylenu v půdním vzduchu zjištěné prostřednictvím atmochemických analýz jsou uvedeny v tabulce III. Z těchto výsledků v první řadě vyplývá, že míra kontaminace svrchní části zeminy v místě vzorkování byla mimořádně vysoká a v některých případech (VRT 1,3,5) se koncentrace tetrachlorethylenu z odsávaného vzduchu blížila tabelované hodnotě tlaku nasycených par (2484 Pa při 25 °C). Ve vzorkované zemině se tedy tetrachlorethylen s největší pravděpodobností nacházel ve formě volné kapalné fáze. Tato skutečnost neodpovídá předpokladům atmochemické analýzy.

Koncentrace tetrachlorethylenu zjištěné atmochemickou analýzou byly následně dosazeny do rovnice (7) a použity pro výpočet celkového množství tetrachlorethylenu v zemině v bezprostředním okolí vzorkovacího bodu. Výsledky takto provedených výpočtů jsou uvedeny v tabulce III. Výpočet byl proveden pro obsah jílových částic 7 % a 18 %. Rozdílný obsah jílových částic, uvažovaný v rámci výpočtů, vychází z ne zcela jednoznačné definice hranice přechodu mezi jílovými a prachovými částicemi<sup>7,9</sup>.

Výsledky stanovení celkové koncentrace tetrachlorethylenu v zemině stanovené extrakcí methanolem jsou uvedeny v tabulce III. Extrakce methanolem zde byla pou-

žita pro srovnávací účely, cílem bylo získat základ pro posouzení spolehlivosti atmochemické analýzy. Vlivem problémů se vzorkováním však není vyhodnocení výsledků jednoznačné.

Všechny vzorky půdního vzduchu obsahují obdobné koncentrace PCE (tabulka III) a je možné konstatovat, že koncentrace odpovídají prakticky koncentraci nasycených pár PCE v půdním vzduchu. Bohužel měření nebylo doplněno analýzou obsahu PCE v podzemní vodě, které by umožnilo posoudit, zda je půdní vzduch prakticky nasycen. Výsledky získané extrakcí půdy methanolem se značně liší. Podle našeho názoru jsou rozdíly v koncentracích PCE zjištěných pro jednotlivé vzorky matric z jednotlivých vrtů důsledkem rozdílu v odběru vzorků a rozdílu v manipulaci se vzorky. Vzorky byly odebírány z prakticky shodné vrstvy 80–100 cm, bylo však použito nevhodné vzorkovací zařízení – žlábkový vrták na místo trubkového vrtáku, vliv mohl mít i způsob zpracování vzorku a nehomogenita matrice (písčito-jílovitý charakter zeminy). Porovnání hodnot koncentrací určených atmochemickou metodou s hodnotami určenými extrakcí zeminy methanolem v tomto případě nemůže vést k závěru, zda je atmochemická metoda spolehlivá. Protože v místě odběru atmochemických vzorků nebylo zjištěno puklinové prostředí, podle našeho názoru jsou věrohodnější výsledky zjištěné metodou atmochemie. Na prověřování těchto získaných výsledků se pracuje i na jiných lokalitách a získané výsledky budou v budoucnu publikovány.

*Projekt byl vypracován za podpory grantu FRVŠ: 2070/2006/F1/b.*

#### Seznam symbolů

$M_A$	množství vzduchu [g]
$M_W$	množství vody [g]
$M_S$	množství sušiny zeminy [g]
$H_i$	Henryho konstanta vztažená na kg média (frakce)
$K_{OC}$	sorpční koeficient na organický uhlík
% OC	procentuální hmotnostní obsah organického uhlíku v zemině
% Jíl	procentuální hmotnostní obsah jílu v zemině
% Prach	procentuální hmotnostní obsah prachu v zemině
% Písek	procentuální hmotnostní obsah písku v zemině

#### LITERATURA

1. *Metodický pokyn MŽP ČR k zajištění procesu nápravy starých ekologických zátěží: Kritéria znečištění zemin a podzemní vody.* Příloha Zpravodaje MŽP 8, 17 (1996).
2. Landa I., Mazáč O., Bláha J., Rak M., Rozenský M.: U-R-GP 7, 212 (1995).
3. Čermáková H., Janků J., Kubal M., Čermák J.: Chem. Listy 95, 814 (2001).
4. U.S. Environmental Protection Agency: Understanding variation in partition coefficient,  $K_d$  values; EPA 402-R-99-004A (U.S. EPA 1999).
5. Janků J., Macháčková Z.: Chemický průmysl 46, 22 (1996).
6. DIN EN 1484: *Wasseranalytik: Anleitungen zur Bestimmung des gesamten organischen gebundenen Kohlenstoffs (TOC) und des gelösten organischen Kohlenstoffs (DOC)* (1997).
7. [http://www.agviselabs.com/tech\\_art/texture.php](http://www.agviselabs.com/tech_art/texture.php), staženo 18. února 2005.
8. Mackay D., Wan-Ying Shiu, Kuo-Ching Ma: *Illustrated Handbook of Physical-Chemical Properties and Environmental Fate for Organic Chemicals.* Lewis Publishers 1995.
9. Baver L. D., Gardner W. H., Gardner W. R.: *Soil Physics.* 4. vyd. John Wiley & Sons, New York 1972.

**P. Najmanová, P. Nyplová, M. Kubal, and J. Janků** (*Institute of Chemistry of Environment Protection, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Application of Quantitative Atmochemistry in Monitoring Old Ecological Burdens**

A procedure is described for estimation of the perchloroethylene content in contaminated soils from its concentration in soil air, using relationships for the solubility of perchloroethylene in water and its adsorption on soil particles. A method of sampling soil air with a probe as well as adsorption of perchloroethylene and its GC determination are described. The estimates obtained by measuring its concentration in soil air were compared with the total perchloroethylene content determined by extraction of soil with methanol. The results were not comparable, probably due to its escape during handling samples during the extraction.