

# MODELING OF VOLATILE ORGANIC CONTAMINANTS SORPTION ON ORGANIC MATTER AND MINERAL SURFACES

## MODELOVÁNÍ SORPCE TĚKAVÝCH ORGANICKÝCH LÁTEK NA ORGANICKOU HMOTU A NA MINERÁLNÍ SLOŽKY V ZEMINÁCH

**Veronika Rippelová, Josef Janků**

*VŠCHT Praha, ÚCHOP, Technická 5, 166 28 Praha 6,  
e-mail: Veronika.Rippelova@vscht.cz, Josef.Janku@vscht.cz*

### Abstract:

The work presents an innovative approach to the theoretical modeling of equilibrium distribution of volatile organic contaminants in three phase soil system (soil dry matter - soil water - soil air). Extended sorption coefficient is introduced to the model comprising, as the two original members, specific sorption to silicon and aluminum based soil constituents. The model suggested was verified experimentally through the laboratory-scale simulation of tetrachloroethylene sorption on five different soils. Artificially contaminated soil samples were equilibrated in 40 ml glass flasks, which were followed by head-space tetrachloroethylene analysis providing input data to the equilibrium distribution model. The results completed in this work well confirmed the validity and high practical importance of the extended soil sorption coefficient, which can easily be constructed by means of fast and cheap soil elemental analysis.

### Keywords:

Sorption, modeling, soil, VOCs, fugacity

### Úvod

Většina chemických látek má tendenci být difusně a advektivně distribuována různými médii životního prostředí. Popis chování chemické látky v životním prostředí může být posouzen pouze za použití základního souboru fyzikálně-chemických vlastností látky a pomocí multi-mediálních modelů (Mackay, 1979), které adekvátně popisují osud a distribuci chemických látek v životním prostředí [1, 2]. Mackay umožnil odhad úrovně znečištění vzduchu, vody, zeminy, sedimentů a bioty chemickou látkou pouze za použití základních fyzikálně-chemických vlastností látky a údajů o koncentraci látky v libovolné složce životního prostředí, kterou je možné bez komplikací navzorkovat a ve které lze koncentraci chemické látky změřit dostupnými analytickými metodami.

Konkrétně tuto situaci ukažme v souvislosti s nápravou starých ekologických zátěží a s haváriemi spojenými s únikem těkavých organických látek (VOCs) do horninového prostředí. Náklady na vzorkování a stanovení VOCs v zeminách často tvoří nemalou část ekonomiky nápravných opatření celé sanace. Náklady na vzorkování je možné snížit například stanovením VOCs pomocí atmogeochemie jako metody vzorkování [3] v průběhu sanačního a postsanačního monitoringu, které spočívají v posuzování obsahů VOCs v zemině na základě složení půdní atmosféry. Přechod kontaminantu do půdního vzduchu závisí na fyzikálně-chemických vlastnostech látky (tenze par, Henryho konstanta, rozpustnost ve vodě atd.), celkové úrovni znečištění, sorpčních a fyzikálních vlastnostech zeminy, což jsou pro daný systém VOCs – zemina bez obtíží dostupná vstupní data pro přepočítání koncentrace VOCs v plynné fázi ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) na koncentraci VOCs v sušině zeminy ( $\text{mg}\cdot\text{kg}_{\text{sušina}}^{-1}$ ) pomocí multi-mediálních modelů.

### Teoretická část

Mackay zavedl tři úrovně multi-mediálních modelů [2]:

Level I: rovnovážný stav, bez reakce, uzavřený systém

Level II: rovnovážný a ustálený stav, s reakcí, otevřený systém

Level III: nerovnovážný a ustálený stav, s reakcí, otevřený systém

Před atmogeochemickým průzkumem na lokalitě znečištěné VOCs je nutné nejprve zjistit na konkrétních reálných vzorcích zeminy schopnost VOCs přecházet do půdního vzduchu např.

pomocí metody statické head-space. Statická head-space umožňuje stanovit obsah par VOCs v prostoru nad vzorkem v uzavřené vzorkovnici a pro odhad koncentrace VOCs sorbované na zemině bude použit Level I.

Level I předpokládá rovnovážnou distribuci stálého množství látky v uzavřeném prostředí bez degradačních procesů, advekce a transportu mezi složkami životního prostředí. Tzv. fugacitní model usnadňuje matematický popis rozdělení chemické látky v životním prostředí při dané teplotě. Fugacita je termodynamická vlastnost. Je rovna parciálnímu tlaku látky ve složce a pro koncentraci v každé fázi  $C_i$  (mol.m<sup>-3</sup>) lze psát:

$$C_i = f \cdot Z_i,$$

kde  $f$  je fugacita (Pa) a  $Z_i$  je fugacitní kapacita (mol.m<sup>-3</sup>.Pa<sup>-1</sup>).

Fugacitní kapacita závisí na teplotě a její výpočet se liší dle typu složky životního prostředí.

**Tabulka 1** Definice fugacitní kapacity pro jednotlivé složky životního prostředí

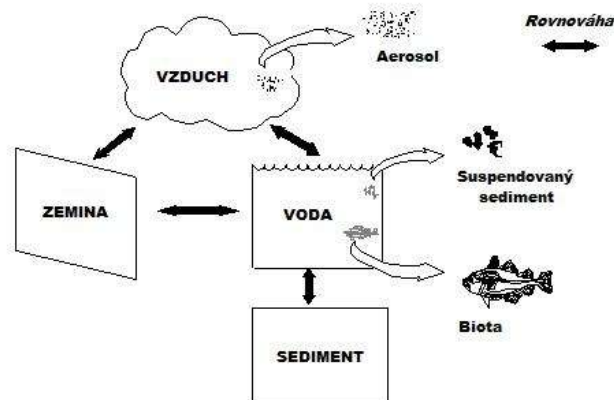
Složka	Definice $Z$ (mol.m <sup>-3</sup> .Pa <sup>-1</sup> )		
Vzduch	$\frac{1}{RT}$	$R$ $T$	8,314 Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> teplota, K
Voda	$\frac{1}{H} = \frac{C^S}{P^S}$	$H$ $C^S$ $P^S$	Henryho konstanta, Pa.m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> rozpuštěnost ve vodě, mol.m <sup>-3</sup> tlak nasycených par, Pa
Zemina, sediment	$\frac{K_d \rho_s}{H}$	$K_d$ $\rho_s$	rozdělovací koeficient pevná fáze-voda l.kg <sup>-1</sup> hustota pevné fáze kg.l <sup>-1</sup>
Biota	$\frac{K_B \rho_B}{H}$	$K_B$ $\rho_B$	rozdělovací koeficient biota-voda l.kg <sup>-1</sup> hustota bioty kg.l <sup>-1</sup>
Volná fáze	$\frac{1}{P^S v}$	$v$	molární objem, m <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup>

Pokud jsou jednotlivé složky v systému v rovnováze, fugacita látky je v každé fázi stejná, což vychází z termodynamického intenzivního kritéria rovnováhy. Je-li tedy známé celkové množství chemické látky  $M$  (mol) a objem jednotlivých složek životního prostředí  $V_i$  (m<sup>3</sup>), pak

$$f = \frac{M}{\sum_i (V_i Z_i)}$$

Z hodnoty  $f$  pro daný systém lze vypočítat koncentrace chemické látky v libovolné složce životního prostředí charakterizované fugacitní kapacitou  $Z_i$ .

Pro jednodušší představu je fugacitní teorie obdobná s teorií tepla, kde fugacita je analogická s teplotou a fugacitní kapacita s tepelnou kapacitou. Jsou-li dvě fáze v tepelné rovnováze, pak teplota v jednotlivých fázích je stejná. Vyjádření rovnovážného stavu fugacitními modely a modely založenými na bilančních vztazích a rozdělovacích koeficientech se liší víceméně pouze matematickým zápisem.



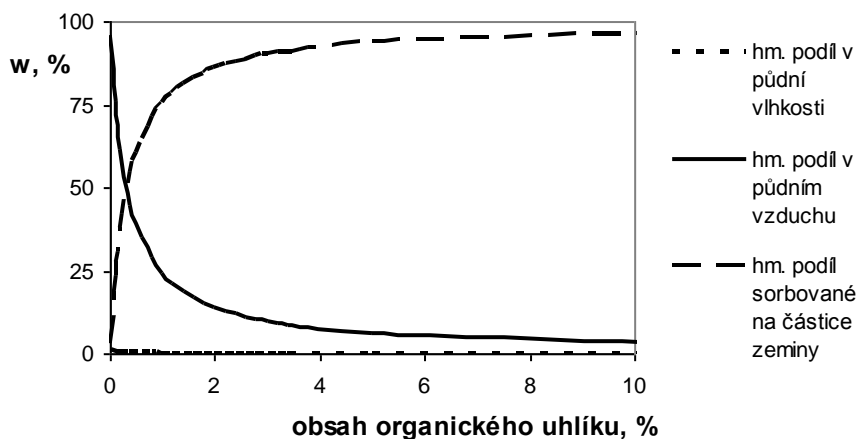
**Obrázek 1** Level I. – distribuce chemické látky mezi složky životního prostředí

Pro popis distribuce a transportního chování VOC v zeminách je nutné k zemině přistupovat jako k sorbentu. Podrobná charakterizace zeminy jako sorbentu je časově náročná a v praxi bývá často nezbytné omezit zjišťované sorpční charakteristiky jen na základní parametry, tj. parametry umožňující odhad sorpce a transportu kontaminantu (typ zeminy, sušina, elementární složení, distribuce částic, vlhkost, objem pórů).

Při rovnovážné distribuci VOCs probíhají tyto procesy:

- sorpce na přirozených organických složkách a na minerálních složkách zeminy,
- rozpouštění ve vodě,
- přechod mezi složkami půdní vzduch – voda a vzduch – zemina.

**Rovnovážné rozdělení VOCs mezi jednotlivé složky zeminy**



**Obrázek 2** Distribuce tetrachlorethylenu mezi složky zeminy

Specifický význam pro sorpci na zeminu má obsah organické a jílové hmoty, u kterých se dá předpokládat organofilní povaha.

Organickou hmotou v zemině je označována akumulace odumřelého rostlinného a živočišného materiálu, částečně rozložených a resyntetizovaných rostlinných a živočišných zbytků. Zeminy se od sebe mohou lišit obsahem a chemickým charakterem organické hmoty (huminy, huminové kyseliny, fulvokyseliny, hymatomelanové kyseliny) [4]. Organické složky v zemině mají vliv na pohyb, zadržování a retenci vody, jsou substrátem pro většinu organismů, působí jako půdní pufr, na detoxikaci nepříznivých látek a vykazují vysoké sorpční a chelatační vlastnosti.

Jíly jsou sedimentární nebo reziduální nezpevněné horniny, jejichž zrnitostní frakce je složená z více než 50 % zrn o velikosti menší než 0,002 mm a obsahující jako podstatnou složku (více jak 50 %) jílové minerály (kaolinit, montmorillonit, halloysit, illit). Jejich struktura se vyznačuje přítomností vrstev křemíkových tetraedrů a vrstev osmistěnně koordinovaných atomů kovů (oktaedrů) např. hliníkové oktaedry. Unikátní vlastnosti jílu způsobují především nepatrné rozměry jednotlivých krystalů a jejich vrstevnatá struktura. Zejména se jedná o schopnost sorpce a iontové výměny, schopnost vázat vodu a díky struktuře velký volný povrch (vnější povrch částic i vnitřní povrch mezivrstevnaté struktury) [5].

Jílové částice se mohou vyskytovat jako volné částičky, často ulpívají na větších částicích, anebo jsou vázané společně s organickou hmotou v organojílovém komplexu. Aktivní sorpční místa minerálních povrchů jsou při běžné vlhkosti zeminy obsazena pevně vázanými molekulami vody. Tato skutečnost omezuje sorpci VOCs na anorganické povrchy, zatímco u suchých zemin schopnost jílových částic adsorbovat páry organických látek pak hraje hlavní roli. V přírodních podmínkách povrch zeminy obsahuje alespoň minimální množství nasorbované vody. Molekuly vody významně soutěží s nepolárními organickými látkami o sorpční místa při kontaktu s organickou hmotou v zemině a v případě vysoké vlhkosti matrice se pak organická hmota stává dominantním sorbentem těchto látek v zemině. Velikost sorpce na vlhké povrchy jílových minerálů je pak zanedbatelný. Naopak její příspěvek je třeba uvažovat v zeminách s obsahem organické hmoty nižší než 0,2 %.

Základní modely používané pro popis sorpce VOCs na zeminách za dominantní sorbent považují přirozené organické složky. V nejjednodušší podobě sorpční koeficient  $K_d$  (nezbytný pro výpočet fugacitní kapacity pro zeminu) zahrnuje pouze sorpci na přirozené organické složky, jejichž obsah v zemině je vyjádřen zastoupením celkového organického uhlíku [6].

$$K_d = K_{OC} \cdot f_{OC}$$

Jiné literární zdroje spojují sorpci na organický uhlík s tzv. parametrickým modelem, který zahrnuje sorpci na organický uhlík i sorpci na minerální složky částice zeminy dle zrnitostní frakce [7, 8],

$$K_{SW} = 10^{-2} \cdot K_{OC} \cdot (57,735 \cdot f_{OC} + 2,00 \cdot f_{Jil} + 0,4 \cdot f_{Prach} + 0,005 \cdot f_{Pisek})$$

kde  $f_{OC}$ ,  $f_{Jil}$ ,  $f_{Prach}$ ,  $f_{Pisek}$  je hmotnostní podíl organického uhlíku, jílu, prachu a písku v zemině (-).

### Experimentální část

Výše uvedené vztahy pro výpočet  $K_d$  pro VOCs byly teoretickým základem pro nově navržený sorpční model OC-Al-Si, kde sorpce VOCs na minerální složky je úměrná hmotnostnímu obsahu křemíku a hliníku ( $f_{Al}$ ,  $f_{Si}$ ) v matrici stanovené rentgenovou fluorescenční analýzou [9].

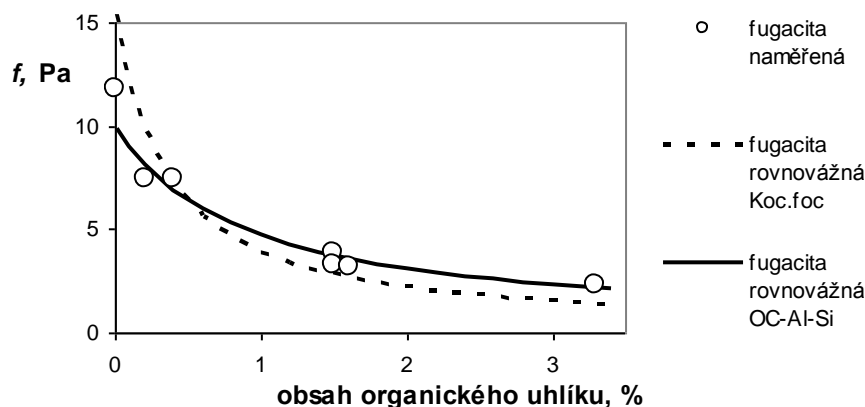
$$K_d = K_{OC} \cdot (0,57735 \cdot f_{OC} + 0,0280 \cdot f_{Al} + 0,00005 \cdot f_{Si})$$

V tomto sorpčním koeficientu byla přiřazena různá míra sorpce organickému podílu a minerálnímu podílu v matrici. Předpokladem je, že obsah jílových minerálů ve vzorku je úměrný obsahu hliníku a křemíku získanému z výsledků rentgenové fluorescenční analýzy. Křemík se v zeminách vyskytuje převážně v písčité frakci jako minerál křemen  $SiO_2$  s výrazně menším specifickým povrchem, než je tomu u jílových minerálů. Proto byla křemíku přiřazena nižší míra sorpce.

K ověření platnosti navrženého nového sorpčního modelu OC-Al-Si byl použit následující analytický postup. Kontaminované vzorky reálných zemin s různým obsahem organického uhlíku a o různých vlhkostech byly uzavřeny do 40ml skleněných vial s PTFE septem. Metodou statické head-space byly stanoveny VOCs v plynné fázi a pomocí výše uvedených vztahů byl vypočítán obsah kontaminantu v sušině. Obsah kontaminantu v pevné fázi vzorku byl dále stanoven extrakční metodou, kde jako extrakční činidlo byl použit methanol s přídavkem síranu sodného jako sušidla, a porovnán s výsledky head-space. Přestup analytu do extraktu byl podpořen ultrazvukovou lázní. Je nutné zdůraznit, že měření obsahu kontaminantu v zemině s kapalínovou extrakcí neposkytuje exaktně vyjádřenou koncentraci  $C_s$ , ale pouze informaci o celkovém množství kontaminantu ve všech třech fázích zeminy.

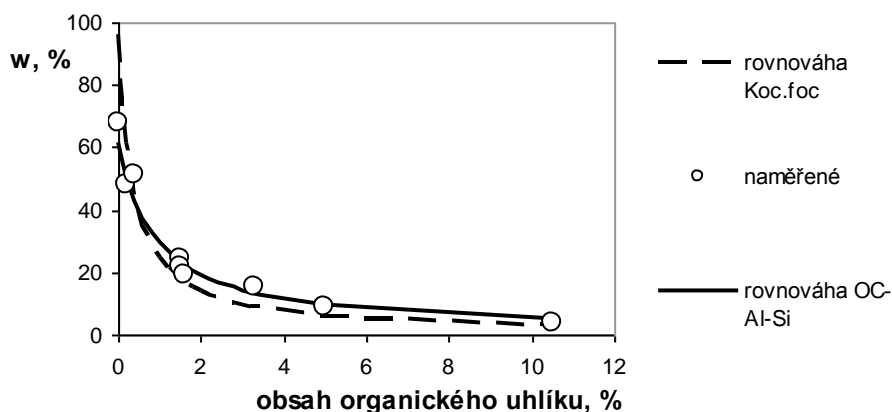
Následující graf porovnává experimentálně získanou fugacitu s teoretickou fugacitou, která byla získána na základě výpočtu  $K_d$  dle sorpčního modelu OC-Al-Si a dle modelu zahrnujícího pouze obsah organického uhlíku. Graf dokazuje, že výsledná naměřená fugacita se více shoduje s rovnovážnou fugacitou dle OC-Al-Si, která přesněji charakterizuje zeminu jako sorbent, než popis pouze s organickým uhlíkem.

**Fugacita naměřená vs. rovnovážná ve vlhké zemině**



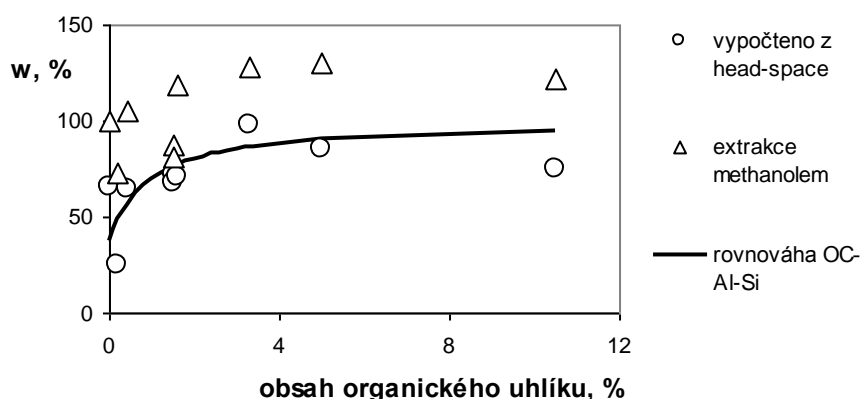
**Obrázek 3** Porovnání teoretické a experimentálně zjištěné fugacity u vzorku o vlhkosti 1,2 hm.%. Názorněji jsou výsledky experimentální části vidět na obr. 4. a obr. 5., kde je grafické vyjádření závislosti hmotnostního podílu VOCs v plynné (popř. pevné) fázi zeminy na obsahu organického uhlíku. V obr. 4. naměřené hodnoty hmotnostního podílu VOCs v plynné fázi metodou head-space se více přibližují předpokládaným hodnotám odhadnutým pomocí sorpčního modelu OC-Al-Si, a to i u zemin s velmi nízkým obsahem organického uhlíku, kde vzrůstá vliv sorpce na minerální povrch. Hodnoty získané analýzou head-space byly použity pro odhad hmotnostního obsahu VOCs v pevné fázi znázorněného na obr. 5. Výsledky se od teoreticky předpokládaných hodnot se nelišily o více jak 20 %. Obr. 5. dále porovnává analýzy head-space a extrakci methanolem. Výsledky extrakce ve všech případech převyšovaly očekávané hodnoty, ve většině případů výtěžky této metody byly vyšší než 100 %.

**Obsah tetrachlorethylenu v plynné fázi při 1.2 hm.% vlhkosti**



**Obrázek 4** Porovnání teoretického a experimentálně zjištěného obsahu VOCs v plynné fázi u vzorků zemin o vlhkosti 1,2 hm.%

### Obsah tetrachlorethylenu v pevné fázi při 1.2 hm.% vlhkosti



**Obrázek 5** Porovnání vypočteného a extrakcí zjištěného obsahu VOCs v pevné fázi u vzorků o vlhkosti 1,2 hm.%

#### Závěr

Tato práce představuje inovativní přístup k teoretickému modelování rovnovážné distribuce těkavých organických látek (VOCs) v zeminách (systém zemina - voda - půdní vzduch). Pouze na základě snadno dostupných dat o kontaminantu i zemině umožňuje poměrně přesný odhad koncentrace VOCs v sušině zeminy z koncentrace VOCs v plynné fázi. Nově navržený model OC-Al-Si dále zpřesňuje stávající sorpční modely a vychází z čistě prvkového složení konkrétní zeminy. Praktický význam je především v možnosti charakterizace zeminy pomocí elementární analýzy a stanovení základních fyzikálních vlastností zeminy, snižuje počet vstupních dat do modelu, což může vést ke snížení nákladů při sanačním monitorování kontaminace.

#### Použitá literatura

- [1] TRAPP S., MATTHIES M. (1998): Chemodynamics and Environmental Modeling, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998, ISBN 3-540-63096-1
- [2] MACKAY D. (1979): Cindiny fugacity feasible, Environ. Sci. Technol. 13, 1218-1223
- [3] NAJMANOVÁ P., NYPLOVÁ P., KUBAL M., JANKŮ J. (2006): Chem. Listy 100, 896
- [4] VESELÁ L., KUBAL M., KOZLER J., INNEMANOVÁ P. (2005): Chem. Listy 99 (10), 711
- [5] BOHN H.L., MCNEAL B.L., O'CONNOR G.A. (1985): Soil Chemistry, John Wiley & Sons, Inc, 2nd ed., Chichester
- [6] KARICKHOFF S.W. (1984): J. Hydraul. Eng. 110 (6), 707
- [7] STRENGE D.L., PETERSON S.R. (1989): Chemical Data Bases for the Multimedia Environmental Pollutant Assessment System (MEPAS), Pacific Northwest Laboratory, Washington
- [8] EPA 402-R-99-004A (1999): Understanding Variation in Partition Coefficient, K<sub>d</sub>, Values, U.S. Environmental Protection Agency, Washington
- [9] RIPPELOVÁ V., JANKŮ J., KUBAL M. (2009): Chem. Listy 103, 569