

**TENTO DOKUMENT JE VÝTAHEM
DISERTAČNÍ PRÁCE
A JE URČEN POUZE JAKO DOČASNÝ,
PRO ÚČELY
LABORATORNÍCH PRACÍ**



Vysoká škola chemicko-technologická v Praze
Fakulta technologie ochrany prostředí
Ústav chemie ochrany prostředí

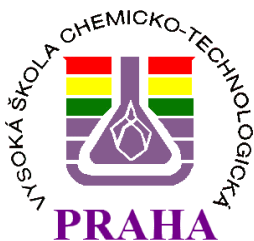
**Procesy probíhající v zeminách při dekontaminacích
metodami ventingu**

Disertační práce

Ing. Jiří Jordan Čermák

Školitel: Doc. Ing. Josef Janků, CSc.,

Praha 2002



Processes Occurring in Soils During Decontamination Using the Venting Methods

by
Jiří Jordan Čermák

A dissertation submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of

DOCTOR OF PHILOSOPHY

Institute of Chemical Technology, Prague
Faculty of Environmental Technology
Department of Environmental Chemistry

Prague 2002

Only when the last Tree has Died
and the last River be poisoned
and the last Fish been caught
will we realize,
That we cannot eat Money

SOUHRN

Předkládaná práce shrnuje vývoj metodiky laboratorních ventovacích zkoušek, včetně vývoje a optimalizace aparatury, vývoje metodiky sledování koncentrací kontaminantů ve výstupním proudu vzduchu, odběrové metodiky pro odběr neporušených vzorků, analýzy dosažených výsledků a aplikaci výsledků na reálných lokalitách.

Venting, ventování, prodouvání, vzdušná extrakce, provětrávání, (Soil Vapor Extraction - SVE, vacuum extraction), dále jen ventování, je sanační technologie, jejíž princip spočívá v odsávání půdních plynů spolu s přítomnými parami těkavých kontaminantů. Metoda je provozovaná převážně způsobem in-situ, méně často ex-situ. Používá se za účelem snížení koncentrace těkavých látek, povětšinou ropných a chlorovaných uhlovodíků přítomných v zemině a případně zinicilizovat přirozené biodegradační procesy.

Laboratorní ventovací zkouška vychází z definovaného prosávání vzduchu sloupem reálného vzorku zeminy nebo horninového materiálu, který byl odebrán přímo z kontaminované lokality. Pod pojmem „definované prosávání“ je míněn proces, při kterém jsou přesně sledovány nebo řízeny všechny důležité parametry procesu, tedy například při udržení konstantního tlakového spádu je sledováno průtokové množství, zatímco při konstantním průtokovém množství je na daném vzorku měřen vývoj tlakového gradientu. Prosávání je uspořádáno tak, aby transport kontaminantů ve vzorku zeminy byl jednorozměrný. Ve vzduchu odcházejícím ze vzorku je kontinuálně nebo periodicky měřena koncentrace kontaminantu.

Po ukončení experimentu je sloupec zeminy rozřezán na určitý počet dílů ze kterých je určen jednorozměrný koncentrační profil daného kontaminantu a stanoven vlhkostní profil. Při vývoji této metodiky je možné se opřít o některé zahraniční studie, které se ovšem zpravidla zaměřují pouze na modelové, silně zjednodušené matrice zemin. Použitelnost těchto výsledků je však u reálných systémů omezená.

Jedna z nejdůležitějších podmínek pro provádění těchto zkoušek je práce s neporušeným a reprezentativním vzorkem zeminy.

KLÍČOVÁ SLOVA:

VENTOVÁNÍ, TĚKAVÉ ORGANICKÉ LÁTKY, ODBĚRY VZORKŮ, LABORATORNÍ VENTOVACÍ ZKOUŠKA,

SUMMARY

This work summarizes the development history of methodics of laboratory venting experiments, including apparatus development and optimalization, development of methodics of monitoring outflow contamination, development of methodics of sampling undisturbed soil core samples and results application at long term contaminated sites.

Laboratory venting experiments are based on defined passing of air through the soil matrix column, which was obtained directly from a contaminated site. All main parameters are controlled or monitored, e.g. airflow, pressure gradient on column, etc. The transport of contaminants in soil column is one-dimensional. Concentrations of contaminants in outgoing airflow are continuously or periodically measured.

After stopping the airflow, the soil column is cut into certain number of pieces; and humidity and contaminants concentrations profiles are determined. Using an undisturbed soil sample is one of the most important conditions for conducting this type of experiment.

The most important outcomes of these experiments are: confirmation of usability of the venting method at a given site, determination of level of decontamination targets, and minimal required time of duration of remediation process.

KEYWORDS:

VENTING, SVE, VOCs, SOIL SAMPLING, VENTING SIMULATION,

Seznam obrázků:.....	vi
Seznam tabulek:.....	vi
Seznam zkratk a symbolů.....	vii
Zkratky:.....	vii
Indexy:.....	vii
Symboly a jednotky:.....	vii
Řecké znaky.....	viii
Terminologie:.....	ix

I. ÚVOD	1
II. TEORETICKÁ ČÁST.....	II.2:3
II.1 Úvod do problému a nástin technologie ventování.....	II.2:3
II.2 Ventování-varianty, použití a zlepšení.....	II.2:5
II.2.1 Air-sparging (tlakové prodouvání).....	II.2:5
II.2.2 Přerušované ventování	II.2:6
II.2.3 Bioventování	II.2:6
II.2.4 Metoda dvoufázové extrakce (Dual-Phase extraction -DPE).....	II.2:7
II.2.5 Směrové vrtání	II.2:7
II.2.6 Metoda pneumatického a hydraulického štěpení	II.2:7
II.2.7 Termické metody zintenzivnění	II.2:8
II.2.8 Přehled podmínek využitelnosti ventování	II.2:8
II.2.9 Vliv tlaku.....	II.2:9
II.2.10 Vliv heterogenity a anizotropie hornin.....	II.2:9
II.3 Zemina-charakteristiky.....	II.3:10
II.3.1 Strukturní charakteristiky zemin	II.3:10
II.3.2 Vliv koeficientu propustnosti	II.3:10
II.3.3 Vliv struktury zeminy a její stratifikace.....	II.3:12
II.3.4 Vliv měrného povrchu.....	II.3:12
II.3.5 Zrnitostní složení.....	II.3:13
II.3.6 Vliv pórovitosti.....	II.3:13
II.3.7 Hloubka podzemní vody	II.3:15
II.3.8 Vliv vlhkosti	II.3:16
II.3.9 Složení a ostatní fyzikálně – chemické charakteristiky.....	II.3:19
II.4 Princip metodiky laboratorních ventovacích zkoušek	II.4:21
II.5 Přehled vhodných a dostupných analytických metod	II.5:23
II.5.1 Kapalinová (Soxhletova) extrakce	II.5:24
II.5.2 Sonikační extrakce	II.5:24
II.5.3 Extrakce tekutinou v nadkritickém stavu	II.5:24
II.5.4 Obecná head-space metoda	II.5:24
II.5.5 Provedení a vyhodnocování head-space analýz	II.5:25
II.5.6 Statická head-space metoda.....	II.5:25
II.5.7 Násobná head-space metoda	II.5:26
II.5.8 Dynamická (kinetická) head-space metoda.....	II.5:26
II.5.9 Purge-and-trap (dynamická head-space metoda).....	II.5:27
II.5.10 Mikroextrakce tuhou fází (SPME)	II.5:28
II.5.11 Full Evaporation technique (FET).....	II.5:28

II.5.12	Využití, aplikace head-space analýz	II.5:29
II.6	Vybrané metody stanovení základních parametrů	II.6:29
II.6.1	Analýza elementárního složení	II.6:29
II.6.2	Stanovení celkového uhlíku	II.6:29
II.6.3	Stanovení anorganického uhlíku	II.6:30
II.6.4	Stanovení organického uhlíku	II.6:30
II.6.5	Stanovení distribuce velikosti částic	II.6:30
II.6.6	Stanovení obsahu vlhkosti	II.6:30
II.6.7	Stanovení specifického povrchu zeminy, objemu a distribuce velikosti pórů II.6:30	
II.6.8	Stanovení zdánlivé hustota zeminy	II.6:31
II.7	Přehled základních mezifázových rovnovážných vztahů	II.7:31
II.7.1	Kapalina – plyn	II.7:31
II.7.2	Kapalina – pevná fáze	II.7:34
II.7.3	Kapalina – kapalina	II.7:37
II.7.4	Pevná fáze – plyn	II.7:38
II.7.5	Souhrn pro třífázový systém	II.7:38
II.7.6	Záchyt na trubičky a termodesorpce	II.7:40
II.7.7	Záchyt do methanolu	II.7:40
III.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	III:41
III.1	Rozdělení prací a jejich popis a zdůvodnění	III:41
III.2	Princip laboratorních ventovacích zkoušek	III:41
III.3	Schéma, základní konstrukční prvky zařízení, ověření vhodnosti aparatury ...	III:41
IV.	POUŽITÁ LITERATURA	IV:46

Seznam obrázků:

Obr. 1:	Schématické uspořádání ventování s vertikálními vrty	II.2:4
Obr. 2:	Schématické uspořádání ventování s horizontálními vrty	II.2:4
Obr. 3		II.2:9
Obr. 4:	Základní schéma variant provedení ventovacích zkoušek	II.4:22
Obr. 5:	Zjednodušené schéma ventovací aparatury	II.4:23
Obr. 6	Schéma experimentálního zařízení pro provádění laboratorních ventovacích zkoušek:	III:42
Obr. 7:	Odběrové válce se vzorkem (utěsněný) a s nasazenými čely	III:43
Obr. 8:	Celkový pohled na aparaturu	III:44
Obr. 9:	Detailní pohled na odběrový válec včetně těsnících uzávěrů a vymezovacích vložek	III:45
Obr. 10:	Detailní pohled na rozebraný kompletní odběrový válec včetně těsnících uzávěrů,	III:45
Obr. 11	Detail záchytu na sorpční trubičky	III:46
Obr. 12:	Sorpční trubičky s PE uzávěry (100 mg Carboxen)	III:46

Seznam tabulek:

Tabulka 1:		II.7:31
------------	-------	---------

Seznam zkratek a symbolů**Zkratky:**

CEC	Cation Exchange Capacity
DNAPL	Dense Non Aqueous Phase Liquids, s vodou nesmíselné org. kapaliny těžší než voda ¹
DPE	Dual-Phase Extraction
ER	Electrical Resistance (heating)
LNAPL	Light Non Aqueous Phase Liquids, s vodou nesmíselné org. kapaliny lehčí než voda ¹
NAPL	Non Aqueous Phase Liquids, s vodou nesmíselné organické kapaliny ¹
PCB	Polychlorované bifenyly
PCE	Tetrachlorethen (Perchlorethen)
TCE	Trichlorethen
RFH	Radio-Frequency Heating
SVE	Soil Vapor Extraction – ventování, viz dále
SVOC(s)	Semi-Volatile Organic Compound(s)
TOL	Těkavé organické látky ¹
VOC(s)	Volatile Organic Compound(s)

Indexy:

α	označení kontaminantu
A	air, použití pro plynnou fázi, zvyklostní,
G	plynná fáze
i, j	i-tá, resp. j-tá obecná složka
m	molární
OC	organický uhlík
OW	fáze oktanol-voda
S	pevná fáze, soil
W	vodná fáze, voda

Symboly a jednotky¹:

A_{diff}	je plocha povrchu zeminy se zbytkovou kontaminací NAPL [m^2]
Atm	je jednotka tlaku, [$\sim 101,325 \text{ kPa}$], zastarale
$C_{\alpha G}$	je koncentrace kontaminantu α v plynné fázi
C_1	je původní koncentrace par [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$](v místě vysoké koncentrace NAPL)
C_2	je koncentrace v makropórech
D	je difúzní koeficient
d	je průměr pórů
darcy	je jednotka koeficientu propustnosti, darcy $\equiv \text{cm}^2\cdot 1,02\cdot 10^8$
F	je difúzní tok [$\text{kg}\cdot\text{s}^{-1}$]
g	je tíhové zrychlení [$\text{cm}\cdot\text{s}^{-2}$] resp. [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$]
H	je Henryho konstanta, v jiných zdrojích též K_H (uzanění označení pro rozdělovací koeficient plynná fáze - voda)
K	je koeficient filtrace (hydraulická vodivost - uzanění [$\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$])

¹ Znaky v hranatých závorkách jsou použity pro označení rozměrů definovaných proměnných

Symboly a zkratky

k	je koeficient propustnosti [cm^2], resp. uzanční [darcy], viz. jednotky
K_{AW}	je rozdělovací koeficient plynná fáze - voda (Henryho konstanta)
K_{D}	je rozdělovací koeficient pro systém plyn-zemina [$\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]
K_{fs}	je rovnovážný rozdělovací koeficient mezi vláknem a matricí vzorku (SPME)
K_{GS}	je rozdělovací koeficient plynná fáze - pevná fáze
K_{V}	koeficient prostupu vlny
L	je délka difúzní cesty [m]
L_{celk}	je polovina původního intervalu (vzdálenosti) mezi makropóry [m]
$M_{\alpha\text{Celk}}$	je celkový obsah (hmotnost) složky α v celém systému
$M_{\alpha\text{G}}$	je obsah (hmotnost) složky α v plynné fázi
$M_{\alpha\text{W}}$	je obsah (hmotnost) složky α v kapalně (vodné) fázi
n_{α}	je počet molů kontaminantu α
Pa	jednotka tlaku, [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-2}$]
p_{Hg}	je tlak rtuti
p_{k}	kritický tlak
Q_{celk}	je celkový průtok vzduchu
t	je teplota [$^{\circ}\text{C}$]
T_{k}	kritická teplota
V	je (celkový) objem zeminy [m^3]
v	mezerová rychlost [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
V_{α}	je objem fáze kontaminantu α
$V_{\mu_{1\text{W}}}$	objem vody, která vlivem gravitace vyteče ze zeminy
$V_{\mu_{2\text{W}}}$	objem vody, který ještě zemina pojme
V_{celk}	je celkový objem fází
V_{f}	je objem stacionární fáze na vlákne (SPME)
V_{p}	je objem pórů
V_{samp}	je objem vzorku (SPME)
W	rychlost postupu koncentrační vlny kolonou [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
$X_{\alpha\text{G}}$	je relativní zlomek (podíl) složky α v plynné fázi
$X_{\alpha\text{W}}$	je relativní zlomek (podíl) složky α v kapalně (vodné) fázi
$X_{\text{m}\alpha\text{G}}$	je molární zlomek složky α v plynné fázi
$X_{\text{m}\alpha\text{W}}$	je molární zlomek složky α v kapalně (vodné) fázi

Řecké znaky

θ_{α}	je objemový obsah kontaminantu α
ε	je pórovitost [$\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$] [-]
μ_1	je součinitel vododajnosti [-]
μ_2	je součinitel nedostatku nasycení [-]
ε_{ef}	dynamicky účinná či efektivní pórovitost [-]
$\rho_{\text{S-obj}}$	je hustota suché zeminy (zdánlivá hustota, objemová hmotnost zeminy, bulk density) [$\text{kg}\cdot\text{l}^{-3}$]
η_{W}	je dynamická viskozita vody [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$] resp [Pa·s]
ρ_{W}	je hustota vody [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]
θ_{W}	je objemový obsah vody [$\text{m}^3\cdot\text{m}^{-3}$] [-]
$\rho_{\text{Z-skut}}$	je hustota částic zeminy (skutečná hustota, měrná hmotnost zeminy, particle density) [$\text{kg}\cdot\text{g}^{-3}$]
γ	je povrchové napětí vtačované kapaliny (pro rtuť $\gamma = 480\text{dyn}\cdot\text{cm}^{-1}$)
ϕ	úhel smáčení (pro rtuť, která nesmáčí většinu pevných látek, $\phi = 130^{\circ}$).

κ je číslo pórovitosti

Terminologie:

Zemina : Označení matrice ve smyslu geologickém, nikoliv pedologickém či biologickém, tedy produkt rozkladu a přeměny hornin, minerálů a organických částí, který však NEMUSÍ obsahovat organický uhlík

Venting, ventování, prodouvání (Soil Vapor Extraction - SVE, vacuum extraction), dále jen ventování: Odsávání půdních plynů a v nich přítomných kontaminantů. Schéma viz např. Obr. 1.

V této disertační práci jsem se v souladu s pracemi obdobného typu pokusil co nejkonzistentněji shrnout současný stav dané problematiky. Daná úroveň poznání se stala východiskem pro vlastní výzkum, zahrnující řadu laboratorních i terénních experimentálních prací. Pro přehlednost práce je využíváno ve velké míře odkazů na již publikované skutečnosti namísto popisu a opisů víceméně okrajových dějů a souvislostí. Veškerá citovaná literatura, programy, tabulky a další materiál je k dispozici na vyžádání u autora této práce. Co se týká terminologie, která je vzhledem k rychlému vývoji daných technologií zatím neustálená, doufám, že se podařilo alespoň v rámci této práce udržet jednotu a nezpůsobit velké pobouření ochránců čistoty jazyka českého.

I. Úvod

Sanacím kontaminovaného horninového prostředí je v poslední době v České republice věnována značná pozornost iniciovaná nepochybně snahou odstranit staré ekologické zátěže a tím i výrazně zlepšit životní prostředí. V neposlední řadě je tato pozornost vyvolána mimořádnými finančními prostředky na tuto činnost vynakládanými. Rychlý nástup řady sanačních firem ochotných zahájit sanaci téměř čehokoliv a slíbit její ukončení prakticky kdykoliv (týká se období přibližně od roku 1992 - 1999), byl po krátké době následován všeobecným vystřízlivěním, jehož nejvýznamnějším symptomem je zcela nepatrné procento sanací ukončených v původně nasmlouvaných termínech. Příčin tohoto nepřiliš utěšeného stavu je podle mého názoru celá řada - významný faktor ale představuje zcela zásadní podcenění obvyklé posloupnosti kroků, které musíme zpravidla realizovat v rámci jakéhokoli technického řešení. Mluvíme o obrovském rozsahu vstupních parametrů, které začínají získáním informací o horninovém prostředí a končí informacemi o vlastní sanační technologii. Bez ohledu na to, stavíme-li most, připravujeme-li konstrukci nového typu auta nebo se pokoušíme vrátit z oběžné dráhy zpátky na Zemi havarovanou kosmickou loď, vždy musíme postupovat od jednoduchých kroků ke složitým. Vždy je nutné nejprve v modelových podmínkách řešit otázky pro daný problém zásadní a teprve poté, s přechodem na podmínky reálnější, ladit záležitosti okrajové.

Scénář realizace sanační technologie v současných podmínkách často začínal získáním zakázky za každou cenu. V nabídce byla sice specifikována technická podstata řešení, ovšem s časovými a ekonomickými parametry nastavenými právě tak, aby vyhovovaly předloženému zadání. Pokud se následně v průběhu realizace ukázalo, že v zadání byla vyžadována nesmyslně^{2,3,4,5} krátká doba ukončení nebo nedosažitelný sanační limit, byly zjištěny tzv. nové skutečnosti a na jejich základě bylo požádáno o prodloužení původně nasmlouvané doby, zvýšení sanačního limitu a zpravidla také navýšení finančních prostředků. V zásadě tedy postup v armádě označovaný jako "průzkum bojem".

Možností jak zlepšit výše specifikovaný stav je řada. Z čistě technického hlediska se ovšem jako velmi žádoucí jeví všeobecné zavedení **průkazných, jednoduchých a jednotných** laboratorních zkoušek sanovatelnosti, které by byly reprodukovatelné. Termín "průkazný" vyjadřuje skutečnost, že laboratorní zkouška musí obhajitelným způsobem potvrdit nebo naopak vyvrátit podstatu technického⁶ záměru. Požadavek na jednoduchost laboratorní zkoušky vyplývá z omezených finančních prostředků, které jsou v počáteční fázi rozhodovacího procesu zpravidla k dispozici a také z nutnosti provést takovou zkoušku rychle. Potřeba jednotnosti potom přímo souvisí s kvalitou laboratorních zkoušek - pro každý typ sanační technologie by mělo být co nejpresněji specifikováno, jaké skutečnosti musí být v rámci zkoušky prokázány a jakým způsobem má být důkaz proveden, jaká kritéria musí splnit osoba, která zkoušku provádí a podobně.

Na zásadní námitku (obvykle vznesenou ze strany geologů), že laboratorní zkouška sanovatelnosti nikdy nebude schopna v plném rozsahu postihnout složitost dějů probíhajících v reálném horninovém prostředí, existuje rovněž tak zásadní odpověď - laboratorní zkouška sanovatelnosti by se o něco takového ani zdaleka neměla pokoušet. Podstatou laboratorní zkoušky je provedení takového experimentu, který umožní objektivní zjištění důležitých parametrů sanačního procesu za modelových (tedy silně idealizovaných) podmínek. Výsledky získané tímto způsobem jsou potom rovněž výsledky idealizované a není samozřejmě možné je interpretovat přímo na reálné podmínky. Obecně totiž platí, že jestliže nedojde v reálném čase v laboratorních podmínkách k dosažení požadovaného poklesu nežádoucí látky, pak pravděpodobnost, že k tomu dojde v reálných podmínkách je vždy řádově menší⁷. (Pravdou je, že mohou existovat na dané lokalitě faktory, které nelze v laboratorních podmínkách simulovat - např. vliv přirozené mikroflóry či teploty - a výsledky v reálných podmínkách mohou být oproti laboratorním zkouškám lepší). Proto trvám na názoru, že tyto idealizované laboratorní výsledky představují v přípravné fázi sanačního procesu velmi cenný argument, zejména potom v případě, kdy jsou v rozporu s navrhovaným technickým řešením. **Efektivní realizace sanačních prací není možná bez řádně provedené projektové přípravy, která musí prokázat realistický⁸ odhad proveditelnosti předkládaného technologického záměru. V projektové přípravě tedy nesmí chybět laboratorní zkoušky prováděné podle jednotlivých metodik které takový odhad poskytnou.**^{9,10,11,12}

Následující text je souhrnem prací a výzkumů prováděných za účelem vývoje a optimalizace metodiky laboratorních ventovacích zkoušek.

II. Teoretická část

II.1 Úvod do problému a nástin technologie ventování

Venting, ventování, prodouvání, vzdušná extrakce, provětrávání, (Soil Vapor Extraction - SVE, vacuum extraction), dále jen ventování, je sanační technologie, jejíž princip spočívá v odsávání půdních plynů spolu s přítomnými parami těkavých kontaminantů. Metoda je provozovaná převážně způsobem in-situ, méně často ex-situ. Používá se za účelem snížení koncentrace těkavých látek, povětšinou ropných a chlorovaných uhlovodíků přítomných v zemině a případně zinicizovat přirozené biodegradační procesy.

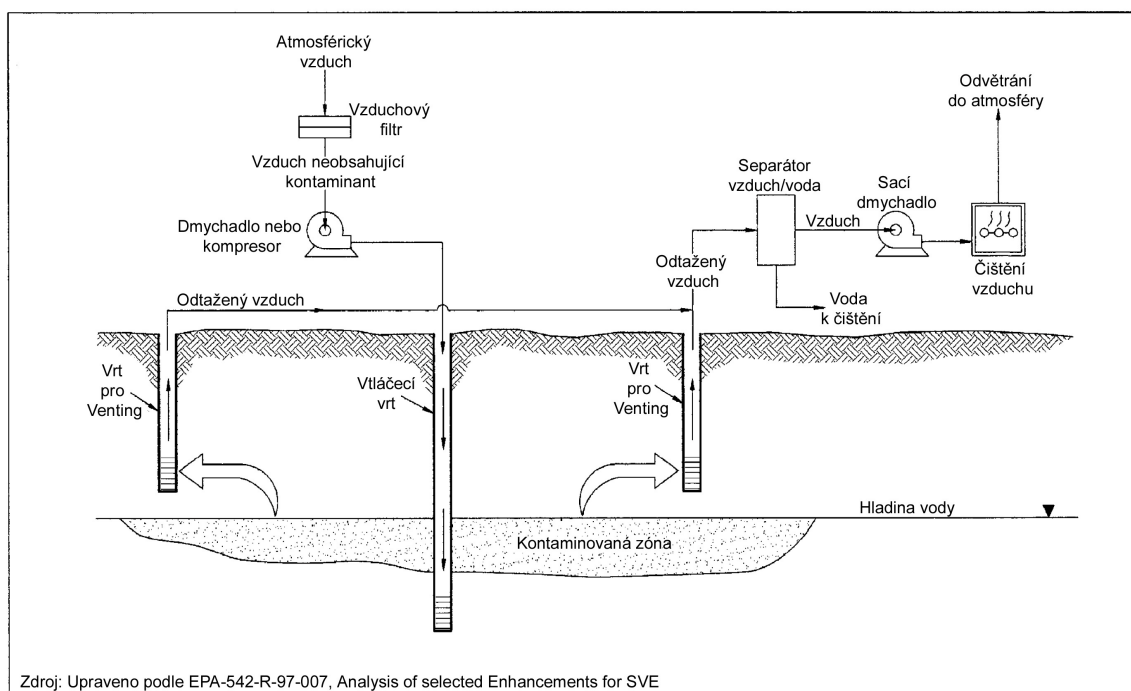
Ventování jako takové je vysoce účinné prakticky pouze v nesaturované (vadózní) zóně. Pro dekontaminaci saturované zóny je třeba využít variant jako jsou tlakové prodouvání (air-sparging), kdy se vtlačí vzduch do zvodně a následně dochází k migraci těkavých látek do zóny aerace. Metoda ve variantě bioventování spočívá v tom, že jsou do horninového prostředí dodávány živiny, je regulována dotace vzdušného kyslíku a případně je zvyšována teplota horninového prostředí. Technologie ventování využívá podtlaku ve vrtech v půdní matici. Vlivem podtlaku dochází ke zlepšení podmínek pro mezifázový transport a následně vzniklým prouděním půdního vzduchu pak dochází k odsávání par těkavých kontaminantů ve směru k odsávacím vrtům, resp. od vtláčecích vrtů (ve variantě, kdy používáme souběžně i kompresory). Těkavé látky se snadno uvolňují z horniny pouhým odsáváním spolu s půdním vzduchem. Odsáté plyny jsou¹³ na povrchu čištěny např. sorpcí na aktivním uhlí, případně katalytickým spalováním a vyčištěné plyny jsou vypouštěny do okolní atmosféry nebo vtláčovány zpět do vtláčecích vrtů (v případě kdy je to povoleno a žádoucí). Ventování je obecně použitelné pro těkavé organické (TOL, resp. v angl. VOCs - Volatile Organic Compounds) a některé částečně těkavé (SVOCs, Semi-Volatile Organic Compounds) látky^I a je úspěšnější v případech lehčích (těkavějších) kontaminantů-podrobnější určení ventovatelnosti a typu kontaminantu viz. dále^{II}.

Schematické nákresy technologie ventování a některých variantních řešení jsou uvedeny na následujících obrázcích.

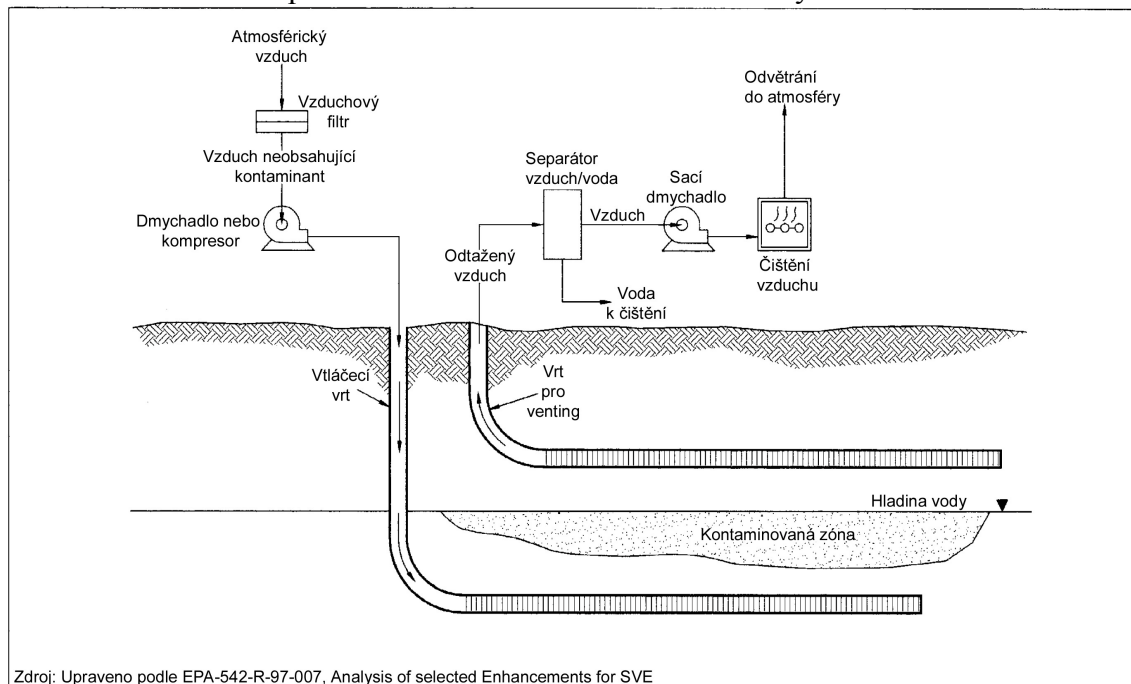
^I Nejnovější definici VOC viz. např. ²⁷⁶

^{II} Ventování se nemusí týkat jen organických kontaminantů, avšak díky jejich výrazné převaze v rámci sanací používáme ve smyslu těkavých látek zkratku VOCs.

Obr. 1: Schématické uspořádání ventování s vertikálními vrtvy



Obr. 2: Schématické uspořádání ventování s horizontálními vrtvy



V případě vhodných charakteristik zeminy projevující se vyšší propustností (zemina s nízkým obsahem jílu) lze dosah sanačních vrtů zvýšit zaléváním povrchu vodou či položením nízko propustné vrstvy (beton, izolační folie apod.). Zamezí se tak nežádoucímu přísávání atmosférického vzduchu snižujícího hydraulický dosah vrtu pro odsávání vzduchu. Vento-
vací vrt tak může odebírat půdní, tj. znečištěný vzduch z širší oblasti.

V technologické praxi¹⁴ dosahují hloubky vrtů v závislosti na podzemní vodě i přes 10 m pod povrch zeminy, jejich průměr se pohybuje kolem 90 – 125 mm a hlavním materiálem pro jejich vystrojování je polyvinylchlorid či polyethen. Pažnice vrtu bývají perforovány, avšak perforace nebývá po celé jeho délce. Používaná zařízení (dmychadla, vývěvy) pracují při podtlaku až 16 kPa a průtoku až 180 m³.hod⁻¹.

II.2 Ventování-varianty, použití a zlepšení

Pouhé odsávání par kontaminantů - tedy ventování jako takové, je technika použitelná za velmi omezených podmínek¹⁵, kdy např. nasycení prostředí vodou, „nevhodné“ pořadí vrstev horninového prostředí, nehomogenity horninového prostředí (např. jílovité málo propustné čočky v celkově dobře propustném prostředí), přítomnost relativně velkých puklin atp. výrazně snižuje či úplně vylučuje jeho účinné nasazení. Obecné podmínky pro použitelnost této technologie jsou udávány např. takto:

kontaminanty s tlakem par větším než 133,3 Pa, tedy 1 mm Hg při 20 °C, (což je zároveň starší definice VOCs) a hodnotou Henryho konstanty (H_i , K_{aw} , viz dále) vyšší než 100 Atm, ¹⁴. Pro porovnání: jiní autoři¹⁶ uvádějí tlak par vyšší než 14 mm Hg sloupce (1,8 kPa) a hodnotu Henryho konstanty¹⁷ (bezrozměrné) větší než 0,01. V každém případě tedy nelze ventování použít na odstranění kovů, PCB a většiny pesticidů^{18,19}.

Jednou z nezanedbatelných podmínek je **nepřítomnost** většího množství plovoucí (volné) fáze kontaminantu (NAPL) na hladině podzemní vody, resp. variantně totéž pro DNAPL. ^{12,9}

II.2.1 Air-sparging (tlakové prodouvání)

Tato^{9,20} oblíbená technologie rozšiřuje možnosti ventování na saturovanou zónu. Jedním již zmíněným omezením samotného způsobu ventování je, že není schopno účinně „dosáhnout“ na kontaminované zeminy v zóně kapilární vody a pod hladinou podzemní vody. Air-sparging může zvýšit sanační schopnost ventování v zóně kapilární vody pro chemické látky s nižší těkavostí a/nebo látky pevně sorbované. Tato technika též zvyšuje biodegradaci aerobně odbouratelných kontaminantů a může výrazně snížit dobu dekontaminace lokality²¹.

Air-sparging je postup, kdy je vzduch injektován do nasycené zóny pod nebo v rámci oblasti kontaminace. Injekce může být prováděna pomocí vertikálních nebo horizontálních vrtů nebo sond. Volba je samozřejmě široce závislá na geologickém charakteru podloží lokality, umístěním lokality, hloubkou podzemní vody, rozložením kontaminantu, pracovními podmínkami a samozřejmě nákladovou analýzou. Injektovaný vzduch při prostupu horninovým prostředím může odpařovat a odvádět v/na zemině sorbované těkavé látky, stejně jako stripovat (vyfoukávat, vybublávat) rozpuštěné těkavé kontaminanty z podzemní vody v rámci saturované zóny. Air-sparging je nejúčinnější na lokalitách s homogenními, vysoce propustnými zeminami a nenapjatým kolektorem (zvodní), kontaminovanými VOCs. V dané variantě lze dotovat kyslík do podzemních vod a zemin²² při sanaci s důrazem na aerobní degradaci znečišťujících látek a methan při sanaci látek, degradovatelných v anaerobním prostředí. ¹⁴

Variantami obou výše uvedených systémů jsou nepřetržitý provoz, tj. udržení konstantního podtlaku na ústí ventovacího vrtu a pulsní provoz, kdy se dosahuje zlepšení uvolňování těkavých látek vytvářením tlakových vln (pulsů) a nebo přerušováním odsávání půdního vzduchu.

II.2.2 Přerušované ventování

Jde o postup, kdy se půdní vzduch čerpá periodicky. Tím se dosahuje vyšší výtěžnost vztažená na čerpané množství a zároveň nižší spotřeba energií. Je to dáno tím, že impulsní (přerušované) ventování je méně náročné na spotřebu energie, za druhé pak vytváří podmínky pro přerozdělení vlhkosti a znečištění v zóně vlivu ventování s následným vytvořením nové rovnováhy mezi obsahy odsávané znečišťující látky v půdním vzduchu a v hornině, kde se může nacházet ve fázi (forma produktu). Objevují se však některé komplikace, jako je zamrzání čerpadel, nutnost stanovení optimální délky intervalů atp.). Velmi dobrý přehled je možno nalézt v ^{5,23}

II.2.3 Bioventování

Téma^{24,25} vysoce moderní a aktuální, leč zatím výrazně méně prozkoumané nežli samotné ventování. Jde o způsob, kdy se jinými metodami^{26,27,28,29,30,31,32} podporují biodegradční procesy. Dotace vzduchu (kyslíku), živin, dotace bakteriálních kultur at' už namnožených místních či na lokalitě neznámých kultivarů, zvláštní způsoby úpravy formy bakteriálních kmenů kvůli dosahu³³ okolo vrtu, ohřev lokality in situ viz ostatní popsané techniky a např. ve³⁴ a³⁵ jsou velmi přehledným způsobem popsány základní principy biotransformace chlorovaných uhlovodíků.

Výhody a nevýhody technologie ventování (a bioventování) Zpracováno podle ³²	
VÝHODY	NEVÝHODY
Použití snadno dostupných zařízení, snadno instalovatelné	Je obtížné snížit výchozí koncentrace pod cca 90 % původních koncentrací (ventování) Vysoké koncentrace složek mohou být toxické pro mikroorganismy (bioventování)
Vytváří minimální zásahy do činností na lokalitě. Může být použita pro tzv. nedostupné oblasti, např. pod zástavbou.	Vyčištění vypouštěných exhalátů může být nákladné (ventování)
Vyžaduje relativně krátké časy pro zpracování. Za optimálních podmínek 6 měsíců až 2 roky.	Nepoužitelná za určitých podmínek na lokalitě (např. nízká propustnost zeminy, vysoký obsah jílových složek, nedostatečné vymezení a určení podmínek v podzemí.
Náklady: 20-50, resp. 45-140\$/t kontaminované zeminy.	Ne vždy je schopna dosáhnout příliš nízké konečné (sanační) limity
Snadno kombinovatelné s jinými technologiemi (bioventováním, resp. např. air-spargingem, odběrem podzemní vody (DPE viz dále),...)	Všeobecně se vyžaduje povolení pro vypouštění exhalací (ventování) Všeobecně se vyžaduje povolení pro zavádění mikroorganismů (je-li použito), zavádění nutrientů (je-li použito) a někde je vyžadováno povolení pro injektáž vzduchu. (bioventování)
	Čistí pouze zeminy v nesaturované zóně, pro zpracování saturované zóny a podzemní vody je nutno volit další metody.

Obecně platí doporučení, že vždy, kdy lze zlepšit v průběhu odsávání půdního vzduchu i podmínky přirozené biodegradace, např. úpravou vlhkosti hornin, dotací živin a to hlavně dusíku (N), ale i síranů, měla by být tato příležitost využita. Vždy to vede ke zlevnění a zrychlení vlastní sanace²¹.

Pro zlepšení podmínek odčerpávání či odsávání nežádoucích látek z horninového prostředí se používají následující inicializační metody:

- dvoufázové extrakce
- směrového vrtání
- hydraulického štěpení
- termického zintenzivnění

II.2.4 Metoda dvoufázové extrakce (Dual-Phase extraction -DPE)

Stejně jako air-sparging, DPE kombinuje pro odstranění těkavých látek čištění zeminy a podzemní vody a to tak, že v jednom vrtu provádíme souběžně snižování hladiny podzemních vod čerpáním, přitom se nevylučuje samostatné zčerpávání fáze z hladiny vody ve vrtu, a současně odsáváme půdní vzduch. Vyžaduje to však speciálně vystrojené vrty umožňující spojit oba procesy tj. odčerpávání znečištěných vod a odsávání znečištěného půdního vzduchu.

Odstraňováním kontaminovaných vod spolu s půdními plyny ze společných extrakčních vrtů, za podmínek podtlaku, se dosahuje současného čištění všech kontaminovaných matric a tím snižování nákladů i času potřebného k sanaci. DPE poskytuje způsob pro akceleraci odstraňování plovoucí fáze kontaminantu a kontaminace rozpuštěné ve vodě, sanaci kapilárních třásní, jemně rozpukavých zón hornin. Účinnost metody je závislá na propustnosti, přičemž účinnost se zvyšuje se stoupající propustností. Výhodou metody je, že v důsledku poklesu hladiny se zvyšuje mocnost zóny aerace, kdy zeminy s nižší propustností dovolují vzniku hlubších depresních kuželů a tím i efekt ventování. Vysoký podtlak zvyšuje rychlosti proudění a tím i migrace znečišťujících těkavých látek obsažených jak ve vodě, tak i ve vzdušnině zóny obnovy. Další podrobnosti o DPE viz např.^{14,21}

II.2.5 Směrové vrtání

Uvedené varianty ventování jsou závislé na konkrétních hydrogeologických podmínkách, které mají vliv na projektování sanačního systému. V principu jsou dva základní způsoby směru hloubení vrtů (vertikální a horizontální¹ a případně šikmé). Protože je pro sedimenty příznačná anizotropie, kdy se propustnost v horizontálním směru liší (bývá vyšší) až o řád od propustnosti ve směru vertikálním, má například použití horizontálních či šikmých vrtů stejně jako vrtů hloubených jako podvleky ohniskem znečištění (oba konce vrtu jsou umístěny na povrchu) své neoddiskutovatelné výhody. Další viz např.¹⁴

II.2.6 Metoda pneumatického a hydraulického štěpení

Pro zlepšení propustnosti okolí vrtu a tím i zvýšení dosahu hydraulického vlivu vrtu, se používají nejrůznější technologie používané i v naftařské praxi. Jde o skupinu metod, kdy dochází v přímé blízkosti vrtu k rozštěpení (metoda hydraulického či pneumatického štěpení) a nebo rozmývání hornin (orientovaným tlakovým proudem vody). Štěpením či rozmýváním vzniklý prostor se následně zaplňuje propelenty tj. propustným materiálem bránícímu jejich uzavření. Pro úplnost uvedeme, že do této skupiny lze zařadit i metody mikroštěpení, kdy k rozštěpení hornin v požadované zóně dojde působením tlakové vlny při mikrovýbuších.

¹ a samozřejmě jejich kombinace

II.2.7 Termické metody zintenzivnění

Jde o přenos tepla do podzemí s cílem zvýšení tlaku par těkavých látek, urychlení (zvýšení) biologické aktivity a případně zvýšení propustnosti zeminy díky jejímu vysušení. Zvýšení teploty lze docílit injektáží páry, injektáží horkého vzduchu, radio-frekvenčním ohřevem (RFH), elektro-odporovým záhřevem (ER) a záhřevem vedením tepla. Při použití injektáže ohřátého vzduchu je nutno uvážit, že vstup 100% vlhkého vzduchu je z hlediska přenosu tepla výrazně účinnější, neboť kondenzační teplo vody je výrazně větší než teplo nesené pouhým suchým vzduchem a zároveň nedochází k efektu kondenzační chladničky. Jinými slovy, ve většině systémů je záhřev injektáží zahřátého suchého vzduchu neefektivní²⁹. V³⁶ se uvádí, že při zvýšení teplot až na 100 °C bylo v reaktorovém systému dosaženo po 37 dnech zahřívání snížení obsahu TCE v zemině z 35 g na 0,072 g, což odpovídá 99,8% odstranění. Obrovskou výhodou odporového ohřevu je jeho výraznější působení v geologických vrstvách tvořených jílovitými, málo propustnými polohami, které jsou ve srovnání s křemennými písky elektricky vodivější díky vyšší hustotě nábojů a vyššímu obsahu vody. Tuto vlastnost je možno využít k preferenčnímu zahřívání jemně zrnitých poloh pomocí nízkofrekvenčního odporového ohřevu, viz^{36,14}.

Se zvyšující se teplotou stoupá tlak par (v tomto případě se jedná o tlak par kontaminantů). Mění se hodnota Henryho konstanty (rozdělovací koeficient plynná/kapalná fáze), mění se sorpce na/do půdní matrici(e) a tedy ovlivňuje rychlosti biologických procesů. Např. zvýšení teploty o 15 °C může zdvojnásobit tlak nasycených par kontaminantu a tedy prakticky zdvojnásobit rychlost odstranění²⁹. Rychlosti biologických procesů³⁷ se zvyšují zhruba dvakrát na každých 10 °C. Vliv teploty na Henryho konstantu^{38,39,40} není jednoznačný, avšak pro většinu látek lze říci, že se zvyšující se teplotou přecházejí více do parní fáze^{41,42}. Nicméně např. Wilson et al.⁴³ připomínají, že pokud je organická (nepolární) sloučenina uzavřena vodními vrstvami, je rychlost difúze vodnou vrstvou snižována spolu (díky vlivu Henryho konstanty) se snižující se koncentrací ve vodné vrstvě. To je důvod, proč vyšší teploty nemusí být vždy příznivější (vzhledem k dekontaminaci), zvláště v případě vyšší vlhkosti.

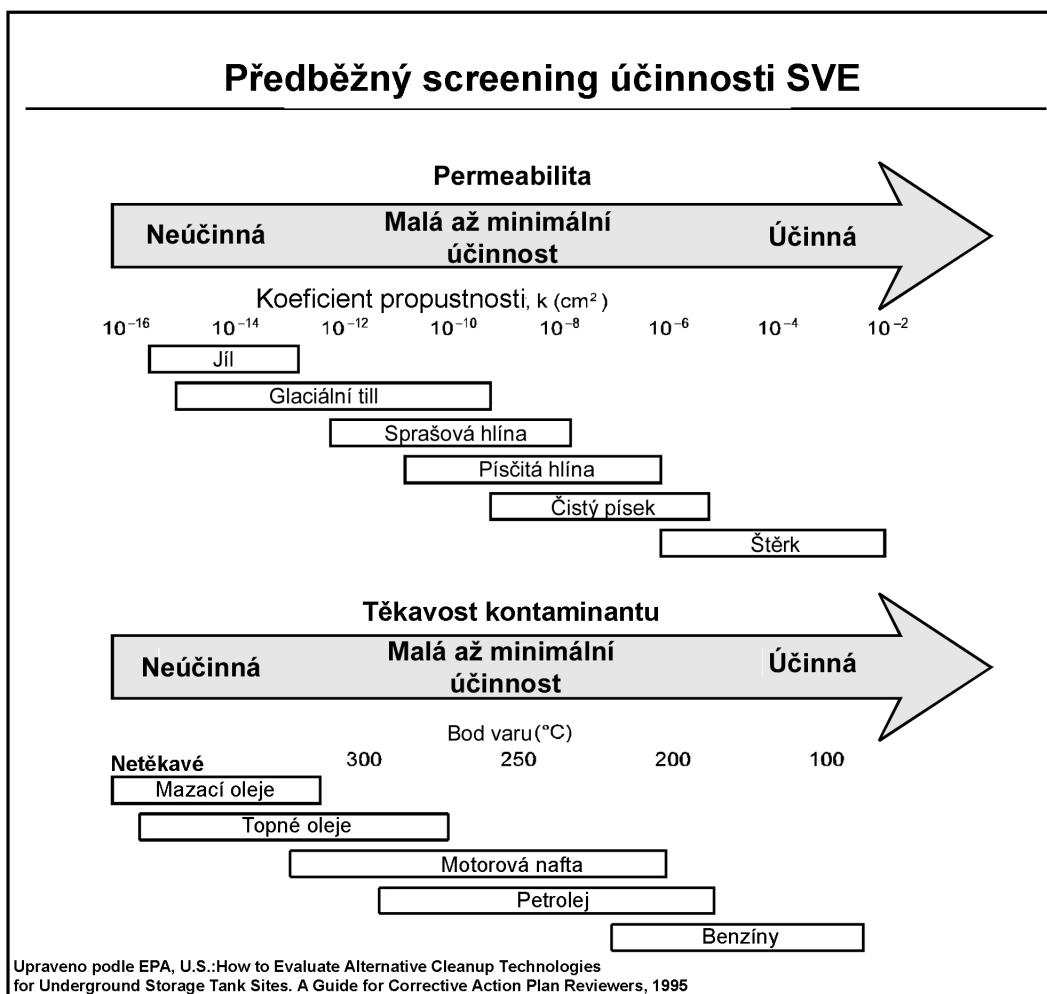
Vliv teploty na difúzní koeficienty⁴⁴ je přibližně dán poměrem absolutních teplot umocněný na 1,5. Tedy zvýšení teploty zeminy o cca 15 °C vede ke zvýšení difúzních koeficientů o 8 %. Sorpce na pevnou fázi a organický uhlík je též teplotně závislá, avšak stále není znám dostatek informací.

II.2.8 Přehled podmínek využitelnosti ventování

Jednou z možností jak rozhodnout o použitelnosti ventování, je využití širokých zkušeností, které jsou volně publikovány. Pro představu uvádím přehled vývojových diagramů⁴⁵ a rozhodovacích grafů, podrobnosti viz např. Přílohu **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**

Další možností a ve většině případů nezbytností jsou praktické zkoušky, pro první přiblížení prakticky jednoznačně **laboratorní**, jimiž se zabývá tato práce, ve druhé řadě pak zkoušky poloprovozní.

Obr. 3



Příkladem velmi přehledně a zároveň obecně zpracovaného rozhodovacího schématu určení vhodnosti ventování jsou rozhodovací grafy, upravené podle ³² viz: **“Chyba! Záložka není definována.Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.”**

II.2.9 Vliv tlaku

Změny tlaku v zeminách zapříčiněné ventováním nemusejí být díky vedlejším efektům zanedbatelné. Difúzní koeficient je nepřímo úměrný tlaku. V případě snížení tlaku⁴⁴ o 10 %, zvýší se difúzní rychlost o 10 %, což vede k rychlejšímu odstraňování kontaminantu v oblasti poblíž extrakčního vrtu. Druhým vlivem je, že tlakové ztráty v zemině vedou k roztažení vzduchových oblastí jak putují zeminou, a to jim umožňuje udržet větší množství kontaminantu i vody. Nicméně je situace komplikovaná vedlejšími vlivy. Při nižším tlaku nastává vakuové sušení a s tím spojené ochlazování zeminy v oblasti blízko extrakčního vrtu. Toto ochlazení s místním účinkem může snižovat tlak par kontaminantu a tedy extrakční rychlosti.

II.2.10 Vliv heterogenity a anizotropie hornin

Skoro všechny geologické systémy jsou heterogenní. Často mohou heterogenity vést k tomu, že rychlost dekontaminačních procesů je řízena difúzí a tedy zvyšování průtoků (rychlejší čerpání) a zvyšování počtu vrtů má jen malý vliv na zefektivnění dekontaminace⁴⁶.

Ostatní podstatné detaily jednotlivých metod, podmínky a vlastnosti jsou uvedeny v rámci jednotlivých technik rozšiřujících možnosti ventování a dále pak v kapitole II.2.

II.3 Zemina-charakteristiky

Tento výčet v žádném případě nezahrnuje VŠECHNY vlastnosti a charakteristiky zemín, avšak je dostatečný pro účely práce a studií zmíněné v úvodu.

II.3.1 Strukturní^I charakteristiky zemín

^{47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54}Velikost tuhých částic zeminy se pohybuje od mikrometrů (jílů) po desítky centimetrů (valouny, štěrky apod.)¹⁶. Částice menší než 1 μm jsou považovány za koloidní částice, jejichž významné charakteristiky jsou ve srovnání s částicemi většími výrazně odlišné⁵⁵. Na základě obsahu a velikosti částic lze zeminy dělit na⁵⁵:

- jílovité
- prachovité
- hlinitopísčité
- písčité
- štěrkovité.

Podrobnější rozdělení složek zemín podle velikosti může vypadat např. takto⁵⁶ a ⁴⁹, ^{II}:

- **Jíl** je podíl zeminy s velikostí, <0,002 mm (<2 μm)
- (jiné verze-uhličitanový jíl, koloidní jíl, jemný jíl atd.
- **Jemný hlinitý podíl** je podíl zeminy s velikostí částic 0,002 až 0,02 mm.
- **Hrubý hlinitý podíl** je podíl zeminy s velikostí částic 0,02 až 0,05

mm. Podíl velikosti 0,02 mm (20 μm) má význam pro optickou mikroskopii, kdy tato třída reprezentuje optický limit polarizační světelné mikroskopie.

- **Velmi jemný písek** je podíl zeminy s velikostí částic 0,05 - 0,10 mm.
- **Jemný písek** je podíl zeminy s velikostí částic 0,10 - 0,25 mm.
- **Středně zrnitý písek** je podíl zeminy s velikostí částic 0,25 až 0,50-mm.
- **Hrubě zrnitý písek** je podíl zeminy s velikostí částic 0,5 - 1,0 mm.
- **Velmi hrubý písek** je podíl zeminy s velikostí částic 1,0 - 2,0 mm^{III}.

II.3.2 Vliv koeficientu propustnosti

Koeficient propustnosti ³² propustnost^{IV}, permeabilita, je mírou schopnosti zeminy propouštět tekutiny. Je charakteristikou výhradně pevné fáze a je **nejvýznamnějším** faktorem, který určuje efektivitu použití ventování.

$$Q = k \cdot \frac{A_p}{\eta_w} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta L}$$

1

Kde^I

^I Faktory které ovlivňují propustnost zemín

^{II} Tento popis je jen velmi úzkým výřezem z možností klasifikace a třídění, viz ostatní. liter. cit. v nadpisu kapitoly

^{III} V případě potřeby konfrontace s českou terminologií, je možno využít např. knihu ⁵³

^{IV} Pojem propustnost se vztahuje i ke koeficientu filtrace, viz dále

Q	je objemový průtok [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
k	je koeficient propustnosti [m^2]
A_p	je plocha příčného řezu kterým dochází k proudění [m^2]
ΔP	je tlakový spád [Pa]
ΔL	je délka vzorku tloušťka vrstvy [m]
η_w	dynamická viskozita [Pa.s]

Hodnota koeficientu propustnosti pro široký rozsah horninových materiálů se pohybuje v rozsahu 12 řádů (od 10^{-16} do 10^{-3} cm^2), ačkoliv pro většinu běžných horninových matric se tyto hodnoty pohybují v rozsahu 10^{-13} až 10^{-5} cm^2 . Hodnota koeficientu propustnosti se nejlépe určí z polních testů (poloprovozních zkoušek)⁵⁷, ale může být v rámci chyby jednoho nebo dvou řádů určena z profilu vrtů a laboratorních zkoušek. Se vzrůstající velikostí zrn vzrůstá koeficient propustnosti a naopak. Je nutno zdůraznit, že schopnost zeminy propouštět vzduch (což je prakticky jedna z nejdůležitějších podmínek ventování) je závislá na stupni nasycení vodou či znečišťující organickou látkou ve fázi. Tyto mohou blokovat póry a snižovat/omezovat průtok vzduchu. Tato okolnost nabývá důležitosti zvláště v případě jemně zrnitých zemin, které mají tendenci zadržovat vodu. Všeobecně je možno říci, že pokud hodnota koeficientu propustnosti je vyšší než 10^{-8} cm^2 , potom je ventování účinné. Pokud je jeho hodnota mezi $10^{-8} < k < 10^{-10}$, je účinnost metody diskutabilní a vyžaduje další zhodnocení^{II} a pokud je hodnota koeficientu propustnosti $k > 10^{-10} \text{ cm}^2$, lze „obecně“ prohlásit metodu ventování za neefektivní³² a viz.Obr. 3.

Na lokalitách, kde zeminy v nasycené (saturované) zóně jsou podobné zeminám v zóně nesaturované, je možno pro odhad koeficientu propustnosti použít **koeficient filtrace**, což je míra schopnosti zemin propouštět vodu. Koeficient filtrace může být určen z hydrodynamických zkoušek zvodnělé vrstvy, včetně jednorázových nálevových zkoušek a čerpacích zkoušek.

Koeficient **filtrace** je možno převést na koeficient **propustnosti** pomocí následující rovnice^{III}:

$$k = K \frac{\eta_w}{\tilde{n}_w \cdot g} \quad 2$$

Kde:

k	je koeficient propustnosti [cm^2]
K	je koeficient filtrace (hydraulická vodivost) [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$]
η_w	je dynamická viskozita vody [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]
ρ_w	je hustota vody [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]
g	je tíhové zrychlení [$\text{cm} \cdot \text{s}^{-2}$]
Při 20 °C	platí že $\eta_w \cdot \rho_w^{-1} \text{ g}^{-1} = 1,02 \cdot 10^{-5} [\text{cm}]$

Pro převedení jednotek z cm^2 na darcy se **k** vynásobí hodnotou³² 10^8 , resp.⁵⁸ hodnotou $1/9,87 \cdot 10^{-9}$.

^I Někdy se používá zkrácený výraz $i = \Delta P / \Delta L$, kdy „i“ označuje hydraulický gradient

^{II} Avšak!!! výsledky této práce ukazují, že i „horší“ hodnoty koeficientu propustnosti nevylučují účinné nasazení ventování!!

^{III} Odvození viz např. ⁶⁰

II.3.3 Vliv struktury zeminy a její stratifikace

Struktura zeminy a její stratifikace jsou velmi důležité pro účinnost ventování a to kvůli tomu, že mohou ovlivňovat jak a kudy budou proudit půdní plyny s parami kontaminantu v rámci půdní matrice za podmínek odsávání. Strukturní vlastnosti jako mikropukliny mohou vést k vyšším propustnostem, než které byly očekávány pro dané půdní složky (např. jíly). Nicméně zvýšený tok bude vymezen pouze oblastí mikrotrhlin. Tento preferenční tok může vést k celkové neefektivitě nebo výrazně zvyšovat doby dekontaminace. Stratifikace zemin s odlišnými propustnostmi může zvýšit podélný (laterální) průtok půdních plynů ve více propustné vrstvě a tím výrazně snižovat tok půdních plynů méně propustnou vrstvou. Intergranulární strukturu a stratifikaci zeminy vrtů a sond můžeme určit z geologických profilů vrtů a vyšetřením geologických profilů. Mělo by být ověřeno, že byly identifikovány typy zemin, že byla dokumentována vizuální pozorování struktury zeminy a že frekvence (četnost) vzorkování je dostatečná pro určení jakékoliv relevantní stratifikace. Stratifikované zeminy mohou vyžadovat speciální posouzení designu ventovacího pole pro zajištění toho, že nízkopropustné vrstvy budou dostatečně ventovány.

Některé termíny vyplývající ze zjednodušeného popisu pórovitého prostředí - detaily viz. např. ^{59,60}.

II.3.4 Vliv měrného povrchu

Vzhledem k tomu, že sorpce na povrch je velmi výrazný prostředek pro ovlivnění rozdělovacích rovnováh, neboť s rostoucím měrným povrchem zeminy se zvyšuje i počet aktivních center pro adsorpci, a tím i schopnost zachytit větší množství kontaminantu. Např. podle ⁶¹ počet sorpčních míst na pevném povrchu $\sim 10^{15}$ atomů na čtvereční centimetr(!) a tedy je velikost povrchu důležitou veličinou v oblasti dekontaminací. Typy a vliv sorpcí jsou dále podrobněji diskutovány v oddíle Kapalina – pevná fáze a výsledky sorpce na minerální povrch (na rozdíl od sorpce na¹ organický uhlík) jsou uvedeny v kapitole „**Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.**“

K interpretaci dějů, které probíhají při měření povrchu tuhých látek, byla vypracována řada modelů. Jedním z nejznámějších a nejpoužívanějších je model adsorpcí na povrchu tuhých látek, odvozený Brunauerem, Emmetem a Tellerem (BET). Při jejím odvození vycházeli autoři z několika základních předpokladů:

- 1) neexistuje vzájemná interakce mezi molekulami v adsorbovaných vrstvách, adsorpční teplo první vrstvy je vyšší než u vrstev dalších, každá molekula monovrstvy je centrem adsorpcí ve vyšší vrstvě;
- 2) adsorpce probíhá ve vrstvách, které se na sebe postupně ukládají.

Při měření povrchu lze jako adsorbovaný plyn použít celou řadu plynných či kapalných látek. Nejčastěji se používají k měření plyny N_2 , CO_2 nebo uhlovodíky. Uhlovodíky mají při měření výhodu v tom, že při adsorpci není potřeba pracovat při nízkých teplotách. Nevýhodou je jejich poměrně velká molekula, čímž může být měření nevhodně ovlivněno nemožností vniknutí velkých molekul do úzkých pórů. Také práce při pokojových teplotách může způsobit zkreslení výsledku chemisorpcí na povrchu (uplatňuje se při měření povrchu aktivního uhlí). Ke stanovení měrného povrchu pevných látek lze použít dvě metody. Klasická metoda měření je založena na přímém měření objemu adsorbovaného plynu (sorbuje se čistý plyn). Tento postup je značně zdlouhavý, protože ustálení rovnováhy sorpce na povrch vzorku trvá poměrně dlouho. Adsorbované množství se měří objemově. Přesnost je dána možností měření malých objemů plynů a přijatelná chyba je u specifických povrchů vyšších než $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Další možností je hmotnostní měření adsorbovaného plynu na spirálových nebo elektrických vahách. Výhodou je snadné vyhodnocení výsledků. i přesnost stanovení povrchu

¹ Spíše by se vzhledem k typu sorpce mělo říkat sorpce do..

dané látky je podstatně vyšší vzhledem ke snadnějšímu stanovování nepatrných rozdílů váhy. Modifikovaná metoda stanovení měrného povrchu spočívá v měření objemu adsorbovaného plynu při průtoku směsi plynu o známém složení. Nad roztokem proudí směs adsorbovaného plynu spolu s inertním plynem (H_2 nebo He) a z této směsi se ochlazením adsorbuje a zpětným ohřátím desorbuje plyn, jehož obsah se měří. Množství plynu se zjistí ze změny koncentrace adsorbovaného plynu v proudě plynu nosného. K detekci a měření koncentračních změn se používá tepelně – vodivostní detektor jako u chromatografie⁶². Další podrobnosti možno nalézt např. v ^{17,62-63,62,17,64,65,66,67}

Pro představu uvádím některé typické velikosti měrného povrchu zeminy¹⁶:

jíl	150-250 $m^2 \cdot g^{-1}$
prachovitý jíl	120-200 $m^2 \cdot g^{-1}$
prachovitá zemina	50-200 $m^2 \cdot g^{-1}$
hlinitopísčítá zemina	50-100 $m^2 \cdot g^{-1}$
písčítá zemina	10-40 $m^2 \cdot g^{-1}$

II.3.5 Zrnitostní složení

je jedním z nejdůležitějších⁶⁸ faktorů pro tvar a velikost makropórů. Je určeno velikostí zrn (resp. jejich poloměrů) a jejich podílem ve zkoumaném vzorku a je popsáno zrnitostní čarou (nebo jiným adekvátním vyjádřením). Podíl pórů v celkovém objemu je s vědomím relativně velkého zjednodušení určen **pórovitostí**¹ [%]⁶⁰

II.3.6 Vliv pórovitosti

Pórovitost ϵ – obecněji **objemový podíl fáze** [$m^3 \cdot m^{-3}$])^{69,32,66}.

$$\epsilon = \frac{V_{\alpha}}{V_{\text{celk}}} \quad 3$$

Kde:

ϵ je pórovitost, neboli objemový podíl fáze [$m^3 \cdot m^{-3}$]

V_{α} je objem fáze α

V_{celk} je celkový objem fází

Následující tabulka je uvedena jako příklad velkého rozsahu proměnlivosti pórovitosti prostředí (horninové matrice).

Orientační hodnoty pórovitosti⁶⁰

Materiál	Pórovitost [%]
štěrk hrubý	24-36
štěrk jemný	25-38
písek hrubý	31-46
písek jemný	26-53
Prach	34-61
Jíl	34-60
Pískovec	5-30
Prachovec	21-41
vápenec, dolomit	0-20

¹ Jinak vypadá definice pórovitosti dle⁶⁰str 96, kdy je uváděn rozměr $L^2 \cdot L^{-2}$

krasový vápenec	5-50
rozpuhané krystalinikum	0-10
nerozpuhané krystalinikum	0-5
zvětralá žula	34-57

Jiná vyjádření viz např. ^{69, 32}

Tato hodnota, je zjišťována srovnáním hustoty suché zeminy ρ_{S-obj} , někdy udávané jako zdánlivá hustota⁷⁰, dříve též nazývaná objemová hmotnost zeminy⁷¹ resp. bulk density⁷², a hustotou vlastních částic zeminy⁷⁰ ρ_{Z-skut} , neboli skutečnou hustotou⁷³, též užívaná měrná hmotnost zeminy⁷¹, particle density⁷².

Celková pórovitost je vyjádřena následujícím vztahem^{73, 74}:

$$\tilde{\alpha} = 1 - \frac{\tilde{n}_{S-obj}}{\tilde{n}_{Z-skut}} \quad 4$$

Kde:

ρ_{S-obj} je hustota suché zeminy (zdánlivá hustota, objemová hmotnost zeminy) [kg·g⁻³]

ρ_{Z-skut} je hustota částic zeminy (skutečnou hustotou, měrná hmotnost zeminy) [kg·g⁻³]

Přesnější metodou pro měření pórovitosti je rtuťová porozimetrie^{70, 65} Princip na němž je tato metoda založena, spočívá ve vtlačování rtuti za zvyšujícího se tlaku do pórů vzorku. Při měření je odečítán intruzní (vtlačený) objem v závislosti na tlaku. Každá hodnota tlaku odpovídá konkrétnímu průměru pórů podle Washburnovy rovnice⁶⁵:

$$d = - \left(\frac{1}{p_{Hg}} \right) \cdot 4 \cdot \gamma \cdot \cos \varphi \quad 5$$

Kde:

d je průměr pórů

p_{Hg} je tlak rtuti

γ je povrchové napětí vtlačované kapaliny (pro rtuť $\gamma = 480 \text{ dyn cm}^{-1}$)

φ úhel smáčení (pro rtuť, která nesmáčí většinu pevných látek, $\varphi = 130^\circ$).

Výsledkem měření jsou tabulky a grafy závislostí vtlačeného objemu rtuti na tlaku a jemu odpovídajícímu poloměru pórů. Dále lze z těchto hodnot dopočítat maximální intruzní objem, měrný povrch, střední poloměr pórů (dopočítaný za předpokladu přítomnosti pouze válcovitých pórů), zdánlivou a skutečnou hustotu a porozitu⁶⁵.

V případě stlačitelných zemin pracujeme raději s **číslem pórovitosti** κ , které vyjadřuje poměr objemu pórů V_p ku objemu zrn zeminy. Po dosazení a úpravě je získán následující vztah^{16, 73}:

$$\kappa = \frac{\varepsilon}{(1 - \varepsilon)} \quad 6$$

Kde:

κ je číslo pórovitosti

ε je pórovitost.

Jak již bylo uvedeno, prakticky se při popisu makroskopických vlastností nelze vyhnout vlivu struktury pórů. Existují dva typy pórů. Jeden typ tvoří jednotnou fázi v rámci prů-

linové matrice, tzv. typ pórů otevřených (neuzavřených, propojených, včetně pórů slepých, tj. uzavřených na jedné straně a druhým jsou póry uzavřené, izolované.

Uzavřené póry se nemohou účastnit migrace kontaminantů (médii) a póry slepé se účastní na transportu podstatně menší měrou, nejsou však vyloučeny z vlivu na sorpci (viz dále). Zeminy (horninové resp. půdní matrice) obsahují dva typy prostorů⁷⁵: velké póry tvořené mezizrnovými prostory (tj. prostorem mezi částicemi) a malé póry existující ve struktuře částic zeminy jako takových. Problém je, že většina částic nestojí samostatně (písky) ale jsou sdruženy do shluků.

Názvosloví IUPAC rozděluje póry do tří kategorií podle velikosti: mikropóry kdy průměr $d < 20 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, mesopóry $20 \cdot 10^{-10} \text{ m} < d < 500 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ a makropóry, kdy $d > 500 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Mesopóry jsou někdy nazývány jako adsorbující póry a zbylé dvě kategorie jsou slučovány do společného názvu jako transportní póry. V případě, že se velikost transportních pórů blíží řádu velikosti adsorbované látky, je určujícím mechanismem Knudsenova difúze. Difúzní časová konstanta⁷⁵ (D/r^2) pro mikropóry u mikročástic o poloměru (r) se může lišit o několik řádů pro rozsah od mesopórů do makropórů. Díky blízkosti stěn mají na snížení difúze u velmi malých pórů vliv stericke efekty. Difúze a adsorpce jsou jevy, které jsou uváděny jako mající vliv na pomalé uvolňování VOCs. Makroskopické difúzní koeficienty se pohybují v řádu od 10^{-2} do $10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$, zatímco mikroskopické difúzní koeficienty se pohybují v řádech⁷⁶ od 10^{-12} do $10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$. Ze sorpčních rychlostí vyplývá, že se významný podíl VOCs sorbuje na jiná místa než na minerální povrchy. Podíl sorbovaný na minerální povrch se pohybuje mezi 30 % a 75 % hmoty nasorbované v rovnováze. Pomocí experimentů⁷⁶ bylo určeno, že rozměry mezičásticových prostorů a mezičásticové difúzní procesy jsou v rozsahu dvou řádů difúzních konstant, což je shoda, která vylučuje zahrnutí částic větších nežli několik μm (tedy agregátů) jako součásti sorpčního systému. Daná velikost struktury pórů sorbentu⁷⁵ může být často aproximována jako průměr dvou velikostí pórů- mikropórů a makropórů s využitím dvou mechanismů popisu difúze. Ve válcových mikropórech je uvažována lineární adsorpce, kdy tyto jsou považovány za větve válcovitých makropórů. Výše popsané skutečnosti jsou důvodem velkých rozdílů v sorpčních/desorpčních experimentech v krátkodobých a dlouhodobých pokusech^I. Velmi obsáhlou a přehlednou rešerši a shrnutí vlivu sorpcí, transportu a modelování aj. viz Vencelides⁷⁷.

II.3.7 Hloubka podzemní vody

Zhodnoceny by v případě implementace ventování měly být též změny výšky hladiny podzemní vody. Významné sezónní nebo denní (přílivové nebo srážkové) výkyvy mohou občas zaplavovat oblasti kontaminovaných zemin nebo části filtrů vrtů a tím znemožňovat průtok vzduchu. Toto je nejdůležitější pro horizontální odsávací vrty, ve kterých je filtr umístěn paralelně s hladinou podzemní vody^{II}.

Ventování je obecně nevhodné na lokalitách, kde se hladina podzemní vody nachází méně než cca 0,9 m pod povrchem. V případě, že hladina podzemní vody je méně než cca 3 m pod povrchem, je nutno dávat zvláštní pozor na podmínky a konfiguraci sanačního pole^{III}. a to z důvodu vzedmutí podzemních vod, které může být způsobeno podtlakem ve ventovacích vrtech, potenciální možnosti uzavření filtrů vrtů a tedy snížení nebo zastavení průtoku půdních plynů způsobovaných aplikací ventování.

^I Převzato od ⁶⁴

^{II} Viz obr.Obr. 2

^{III} Jedním z řešení je paralelní sanační čerpání pro snížení hladiny podzemní vody.

II.3.8 Vliv vlhkosti

V zemině je v přírodě vždy obsažena voda v různých formách, minimálně jako voda krystalická. Strukturální voda se vyznačuje tak silnými vazbami^{78,79,73}, že ji nelze vypudit ani zahřátím na 105 °C. Při granulometrickém rozboru, který se provádí na vysušeném vzorku, považujeme zbytkovou vodu za součást zeminy.

Vysušením je možné odstranit hygroskopicky vázanou vodu, která kondenzuje na povrchu zrn z vodních par v pórech. Dále se tímto postupem odstraní tzv. obalová voda, která je stejně jako hygroskopická voda vázána na zrna zeminy molekulárními vazbami (elektrostatické síly, van der Waalsovy síly), i když značně volnějšími. Tloušťka obalové vody⁷³ (adsorpční vody⁸⁰) je asi 50 nm.

Gravitační voda se v zemině formuje při zvýšené vlhkosti v nekapilárních pórech. Lze ji snadno odstranit volným odtokem. Tak zůstane ve vzorku pouze voda hygroskopická, obalová a větší část vody kapilární. Hálek a Švec⁷³ pak uvádějí tzv. součinitel vododajnosti μ_1 jako poměr objemu vody vyteklé k objemu zeminy :

$$\mu_1 = \frac{V_{W\mu_1}}{V_c} \quad 7$$

Kde:

μ_1 součinitel vododajnosti

$V_{\mu_1 W}$ objem vody, která vlivem gravitace vyteče ze zeminy

V celkový objem zeminy

Reálný vzorek zeminy lze v případě přítomnosti hygroskopické, obalové i kapilární ještě nasytit další dávkou vody o určitém objemu $V_{\mu_2 W}$, jehož poměr k celkovému objemu zeminy udává součinitel nedostatku nasycení⁷³:

$$\mu_2 = \frac{V_{\mu_2 W}}{V_c} \quad 8$$

Kde:

μ_2 součinitel nedostatku nasycení

$V_{\mu_2 W}$ objem vody, který ještě zemina pojme (bez hygroskopické, obalové a kapilární vody)

V celkový objem zeminy

Stejný parametr lze odvodit i v případě, že proudící tekutinou je vzduch, tedy v případě použití ventování jako sanační technologie. Zde se však nacházíme v nesaturované zóně. Můžeme tedy hovořit o dynamicky účinné či efektivní pórovitosti:

$$\epsilon_{ef} = \frac{V_{pe}}{V_c} \quad 9$$

Kde:

ϵ_{ef} dynamicky účinná či efektivní pórovitost

V_{pe} objem proudícího média

V_c celkový objem zeminy

Obecně platí že $\mu_1 \neq \mu_2$. V praxi pro zjednodušení matematického popisu⁷³ často kládeme $\varepsilon = \mu_1 = \mu_2$, kdy μ je hodnota tzv. aktivní pórovitosti zeminy, která není totožná s dynamicky účinnou^I pórovitostí ε_{ef} . Viz. dále.

Vysoký obsah vlhkosti v zeminách může snižovat propustnost a tudíž efektivitu ventování omezením toku vzduchu skrze póry v zemině. Tok vzduchu je zvláště důležitý pro zeminy v oblasti kapilární tržně (zóny), kde se často akumuluje významná část kontaminantů. Jemně zrnité zeminy tvoří silnější kapilární zónu než zeminy s větším průměrem zrn. Tloušťka kapilární zóny může být často určena ze záznamů vrtného profilu (neboť v oblasti kapilární zóny jsou často popisovány jako vlhké nebo mokré). Kapilární zóna má rozměry většinou od několika cm do mnoha desítek cm nad hladinu podzemní vody. Ventování není, kromě případů kombinace s jinými metodami, účinné pro odstraňování kontaminantů z kapilární zóny. Jiným problémem^{II} je vlhkost z infiltrace srážkových vod u nepokrytých areálů. Vlhkost může být problémem u jemně zrnitých materiálů s nízkými infiltračními rychlostmi. Ventování vysušuje vlhké zeminy, ale vysoušení může bránit činnosti ventování a prodlužovat čas dekontaminace⁴⁵.

Dalším faktorem, který je nutno zmínit a zatím byl diskutován jen okrajově, je vliv obsahu vody (vlhkosti) tj. stupně nasycení který má několik důležitých rolí při aplikaci ventování a ^{III}bioventování²⁹.

1) Vysoký vody snižuje propustnost pro vzduch, čímž snižuje jeho průtok při ventování

2) Vysoký podíl vody snižuje difúzní rychlosti par v oblastech bez pohybu, což mimo jiné znamená i snížení difúze kyslíku do stagnujících oblastí s nízkou propustností. Difúze kyslíku zamokřenými zeminami je pomalejší díky rozdílu difúzních rychlostí v plynné a kapalné fázi a díky omezené rozpustnosti kyslíku^{IV} ve vodě⁵⁵. Dalším faktorem je vliv obsahu CO₂ na pH zeminy (resp. vodní fáze, vzhledem k tlumivé kapacitě zemin)

3) Určitý obsah vody je nezbytný pro biodegradaci. Nízký obsah vody snižuje dostupnost substrátu. Vysoký obsah vody snižuje dostupnost kyslíku a naopak zvyšuje dostupnost substrátu. Podle modelů⁸¹ a studií^{82,83V} je nejvýhodnější rozsah nasycení vodou mezi 40 a 60 %.

4) Obsah vody má důležitou roli v rozdělování kontaminantu mezi plynnou, kapalnou a pevnou fázi v zemině a to jak vliv na propustnost, difúzi i na sorpci na minerální povrch zemin. další viz např.^{84, 85, 86}

Vztahy mezi obsahem vlhkosti (vody) a relativní propustností pro páry a kapaliny jsou relativně velmi dobře známé, minimálně pro 2-fázové systémy (vzduch/voda), viz např.⁸⁷.

Odstraňování kontaminantu se v zásadě (při velkém zjednodušení) děje dvěma způsoby. Tzv. rychlé, pomocí - rychlých transportních cest - tedy makropóry a ostatní dobře propustné (permeabilní) zóny. Odstraňování kontaminantu ze zbývajících částí systému je řízeno

^I S dynamicky účinnou pórovitostí se počítá uvnitř proudu podzemní vody, s aktivní pórovitostí se počítá na volné hladině, pokud se voda i hladina pohybují⁷³.

^{II} Na druhou stranu, u některých „vhodných“ uspořádání geologických vrstev může být „zalévání“ vhodným doplňkem pro utěsnění povrchu a tedy rozšíření dosahu vrtu

^{III} Přestože se bioventováním tato práce přímo nezabývá, jsou některé faktory více diskutovány právě z důvodu souběhu jejich působení

^{IV} Rozpustnost je 12,77 mg·l⁻¹ při 5 °C a 11,28 mg/l při 10 °C, jde o rovnováhu se vzduchem nasyceným vodní parou za tlaku 101,325 kPa²⁷⁷

^V Odkaz ⁸³ převzat z ²⁹

(předpoklad) difúzí ze zbývajících částí NAPL kontaminace směrem k částem kde převládá advekce.

Plocha povrchu dostupného pro difúzi^{88,89} do makropórů je definována²⁹ jako

$$A_{\text{diff}} = \frac{V}{L_{\text{celk}}} \quad 10$$

Kde:

A_{diff} je plocha povrchu zeminy se zbytkovou kontaminací NAPL [m^2]
 L_{celk} je polovina původního intervalu (vzdálenosti) mezi makropóry [m]
 L je délka difúzní cesty (dráha) [m]
 V je objem kontaminované zeminy [m^3] = $A \cdot L_{\text{celk}}$

Koncentrace v makropórech²⁹:

$$C_2 = \frac{F}{Q_{\text{celk}}} \quad 11$$

Kde:

F je difúzní tok [$\text{kg} \cdot \text{s}^{-1}$]
 Q_{celk} je celkový průtok vzduchu [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
 Kdy základní difúzní tok (F) ²⁹ je definován Fickovým zákonem

$$F = \frac{DA_{\text{diff}}(C_1 - C_2)}{L} \quad 12$$

Kde:

D je difúzní koeficient
 C_1 je původní koncentrace par [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$] (v místě vysoké koncentrace NAPL)
 C_2 je koncentrace v makropórech

Následující rovnice²⁹ uvádí odhad difúzního koeficientu, kdy jsou započítány změny v obsahu vody, pórovitosti, teplotě a tlaku:

$$D = D_0 \frac{(\epsilon - \theta_w)^{10/3}}{\epsilon^2} \left(\frac{P_{\text{ref}}}{P} \right) \left(\frac{273,15 + t}{273,15 + 25} \right)^{3/2} \quad 13$$

Kde:

ϵ je pórovitost zeminy
 θ_w je objemový obsah vody (objemová vlhkost)
 t je teplota [$^{\circ}\text{C}$]

Z rovnice je zřejmé, že se difúze zvyšuje se zvyšující se pórovitostí a teplotou a snižuje se zvyšujícím se objemovým obsahem vody a tlakem.

Následná substituce poskytne :

$$F = \frac{DA_{\text{diff}} C_1}{\left(L + \frac{DA_{\text{diff}}}{Q_{\text{celk}}} \right)} \quad 14$$

Rychlost pohybu čela kontaminace je:

$$\frac{dL}{dt} = \frac{F}{A_{\text{diff}} \rho_{\alpha} \theta_{\alpha}} = \frac{DC_1}{\rho_{\alpha} \theta_{\alpha} \left(L + \frac{DA_{\text{diff}}}{Q_{\text{celk}}} \right)} \quad 15$$

Integrace za konstantního průtoku a teploty poskytne dobu sanace:

$$t = \left(\frac{L_{\text{celk}}^2}{2} + \frac{VD}{Q_{\text{celk}}} \right) \frac{\rho_{\alpha} \theta_{\alpha}}{DC_1} \quad 16$$

Doba dekontaminace^{90,91} je lineární ve vztahu ke koncentraci (resp. tlaku par v případě, že $C=MP/RT$) sloučeniny, jinými slovy zdvojnásobení tlaku par zkrátí čas remediaci na polovinu (volně podle²⁹). Další zjednodušení a odvození viz tamtéž.

Jiné vyjádření vhodné pro modelování uvádí např.⁹²:

$$W = \frac{v}{\frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} K_v + 1} \quad 17$$

Kde:

- w rychlost postupu koncentrační vlny kolonou [m.s^{-1}]
- v mezerová rychlost [m.s^{-1}]
- K_v koeficient prostupu vlny
- ε pórovitost

II.3.9 Složení a ostatní fyzikálně – chemické charakteristiky

Anorganické složky zemin tvoří oxidy, uhličitany, sírany, křemičitany a v neposlední řadě hlinitokřemičitany (jílovité materiály). Typické zastoupení prvků v zemině je (velmi zhruba) následující¹⁶:

Draslík	2,6 %
Hliník	8,1 %
Hořčík	2,1 %
Křemík	27,7 %
Kyslík	46,0 %
Sodík	2,8 %
Vápník	3,6 %
Železo	5,0 %

Anorganické látky se liší nejen chemickým složením ale i formou výskytu a svými vlastnostmi významně ovlivňují vlastnosti zemin. Přítomnost oxidů a zejména uhličitánů tlumí změny pH při styku zeminy s kyselými látkami (samozřejmě do vyčerpání tlumící kapacity zeminy, která však bývá velmi vysoká⁹³). Oxidy některých kovů (např. železa a manganu) se výrazně podílejí na sorpci (stabilizaci) kontaminantů. Jílovité materiály mají vedle zásad-

ního vlivu na mechanické vlastnosti i důležitý podíl na schopnosti zeminy zadržovat kationty a to hlavně díky velké ploše povrchu a negativnímu náboji¹⁶.

Organické složky představují chemicky nejaktivnější část zeminy. Tyto složky jsou zdrojem esenciálních prvků, zásadním způsobem ovlivňují strukturu zeminy, výrazně přispívají ke kationtové výměnné kapacitě (cation exchange capacity - CEC) a tlumící schopnosti a významně ovlivňují celou řadu jiných vlastností. Organické složky zeminy vznikají akumulací neživé rostlinné hmoty a částečně rozložených rostlinných a živočišných zbytků¹⁶.

Podíl organické hmoty závisí na typu půdy. Typická stepní zemina může obsahovat 5 – 6 % organické hmoty v povrchových 15 cm partiích, zatímco pouštní písčité zemina⁹⁴ méně než 1 %⁹⁴. V našich klimatických podmínkách se obsah organických látek pohybuje většinou do 5 %.

Organické látky obsažené v zemině, pocházející z odumřelých rostlin a živočichů, se biologicky rozkládají a po delší době vzniká tmavě zbarvená amorfní organická složka, takzvaný humus⁹⁵. Přesné kvalitativní a kvantitativní složení humusu je různé na základě složení primárních organických látek a podle biologických a klimatických podmínek v zemině.

Humusové látky se dělí na huminové kyseliny, fulvokyseliny a jejich soli⁹⁶. Typická molekula huminové kyseliny je tvořena kondenzovanými aromatickými strukturami. Ty jsou spojené přes kyslík, dusík či síru a obsahují volné hydroxylové, karbonylové a karboxylové skupiny^{80,66}. Humifikuje se zhruba polovina primární organické hmoty, zbytek se mineralizuje. Humusové látky jsou z vyšších vrstev zeminy louženy vodou a zanášeny do nižších vrstev. Biochemicky jsou humusové látky velmi resistantní a vykazují vysoce koloidní charakter. Měrný povrch a adsorpční kapacita je u humusových látek vyšší nežli u křemičitých minerálů. Specifický povrch humusových látek dosahuje hodnot až $9 \times 10^5 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Jejich kationtovým výměnná kapacita se pohybuje v rozmezí 1,5 - 3,0 mol.kg⁻¹ (negativní fixní náboj humusových látek, a tedy schopnost měnit kationty, vzniká v důsledku disociace H⁺ z přítomných funkčních skupin¹⁶).

V praxi se obsah organických složek v zemině vyjadřuje pomocí celkového obsahu organického uhlíku (TOC), jenž zahrnuje jak uhlík přirozeně se vyskytující v zemině⁹⁷, tak i případný uhlíkatý kontaminant. Zastoupení org. uhlíku značně kolísá dle typu zeminy. V písčité i nula a v rašelině až desítky procent TOC¹⁶.

TOC, jak již bylo řečeno výše, zahrnuje jednak přirozené organické pozadí (humusové látky ap.) a jednak případný uhlíkatý kontaminant (ropné znečištění aj.) a proto je často udáván jako indikátor (ne míra) množství odpadu dostupného pro biodegradaci.

Přirozené a kontaminující formy organického uhlíku si konkurují v oxidačně-redukčních reakcích při jeho chemickém odbourávání. To vede k potřebě většího množství chemických činidel, než by bylo potřeba na odstranění samotného kontaminantu¹⁶.

Vencelides uvádí, že při adsorpci nepolárních organických látek v horninovém prostředí je přímá interakce mezi povrchem minerálů (anorganickou složkou) a nepolární organickou látkou prakticky znemožněna vzájemným poměrně silným silovým působením polárních molekul vody a hydratovaného povrchu minerálů^{77,98}. K uplatnění minerálního povrchu (především jílových minerálů) dochází pro nepolární látky podle Karickhoffa⁹⁹ teprve, pokud poměr obsahů botnajícího jílových minerálů a organického uhlíku v hornině je vyšší než 30. Pro polární látky (např. α -naftol) je hranice uplatnění minerálního povrchu již od poměru 1¹⁰⁰.

Přímé uplatnění minerálních povrchů je v přírodních podmínkách dále ztíženo přítomností různých organických, anorganických a biologických povlaků na minerálech. Nejčastěji se jedná o povlaky gelů vodnatých hydroxid-oxidů železa, manganu hliníku a křemíku,

a přírodních organických polymerů, huminových látek, které jsou vázané na minerální povrch specifickou adsorpcí^{101,102,103}.

V případě látek polárního charakteru (např. organických kyselin, fenolů, jejich derivátů a dalších látek), jejichž molekula obsahuje skupiny schopné interakce s vodou a s hydratovanými povrchy minerálů, je, v závislosti na pH, kromě hydrofobní interakce možná i specifická adsorpce na vodnaté oxid-hydroxidy železa, manganu a hliníku^{104,105,106}. V takových případech může docházet i k oxidaci organických látek na fázovém rozhraní atomy železa, manganu a dalších přechodných kovů¹⁰⁷ a na sorpci má vliv pH stejně jako v případě anorganických kationtů¹⁰⁸.

Pro sorpci hydrofobních látek mají klíčový význam huminové látky, které poskytují zároveň obrovský organický reaktivní povrch pro výměnu kationtů i pro sorpci organických molekul^{109,110}. Přehled specifického povrchu a výměnné kapacity kationtů (CEC) některých sorpčně aktivních látek je uveden v následujícím přehledu, podle¹¹¹ a⁷⁷

látká	povrch ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	CEC ($\text{meq} \cdot 100\text{g}^{-1}$)
kaolinit	10 - 50	3 - 15
illit	30 - 80	10 - 40
chlorit	-	20 - 50
montmorilonit	50 - 150	80 - 120
Fe-hydroxid	300	10 - 25
SiO ₂ amorfni	-	11 - 34
půdní humin. kyseliny	1900	170 - 590

Huminové látky v roztoku však mohou působit podobně jako např. metanol a zvyšovat rozpustnost a mobilitu hydrofobních látek ve vodě^{112,113,114,115,116}.

Možnosti interakce mezi huminovými látkami a minerálním povrchem jsou velmi pestré, od prosté elektrostatické interakce, přes vazbu vodíkovými můstky, koordinaci prostřednictvím polyvalentních kationtů, výměnu aniontů, až k velmi silné přímé výměně^{109,117,118} ligandů. Vzhledem k tomu, že molekula huminové látky obsahuje velké množství funkčních skupin, které jsou těchto interakcí schopné, dochází zpravidla ke kombinaci různých vazebných mechanismů u jediné makromolekuly huminové látky.

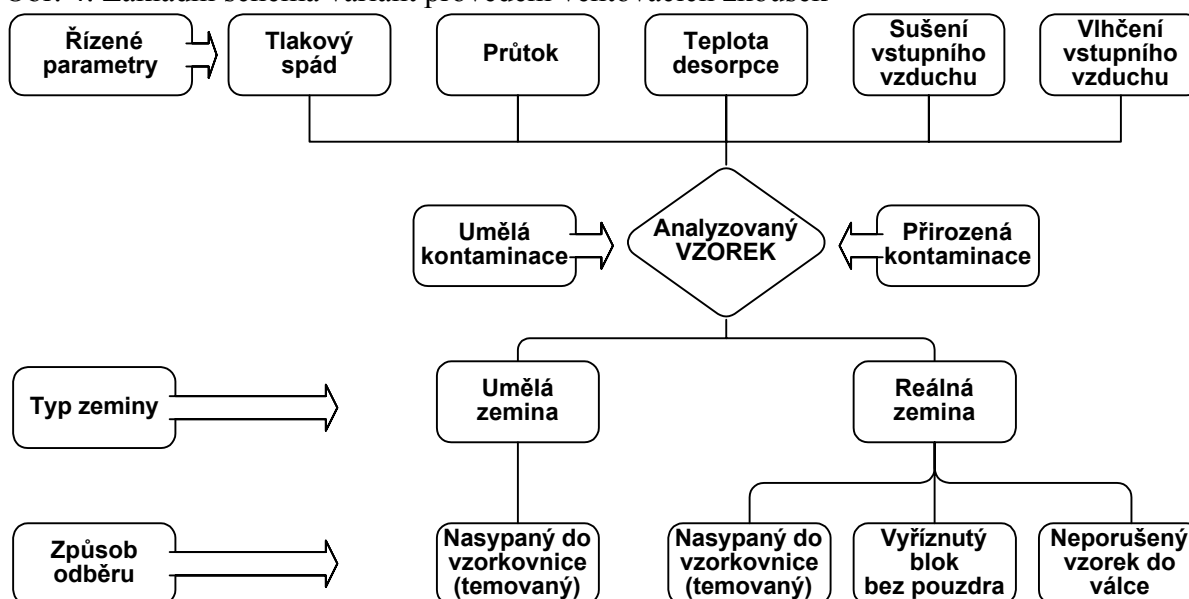
Zároveň makromolekuly huminových látek obsahují nepolární části a nabízejí nepolárním organickým molekulám v roztoku relativně méně polární prostředí a dochází zde k pronikání nepolárních molekul hydrofobních kontaminantů do síťovité struktury makromolekul přírodní organické hmoty sedimentů a půd (Schwarzenbach et al. 1992).

Tento jev⁹⁷ lze také interpretovat jako rozpouštění nepolárních látek v přírodní organické hmotě a bylo by tedy vhodnější pro popis tohoto jevu používat termín absorpce. Podobně jako huminové látky se mohou chovat v horninovém prostředí i antropogenní látky, např. tenzidy¹¹⁹. Zpracováno podle Vencelidese⁷⁷.

II.4 Princip metodiky laboratorních ventovacích zkoušek

Laboratorní zkoušky tohoto typu lze koncipovat v zásadě několika velmi odlišnými způsoby. Následující obrázek je schematickým znázorněním možných variant provedení laboratorních ventovacích zkoušek

Obr. 4: Základní schéma variant provedení ventovacích zkoušek

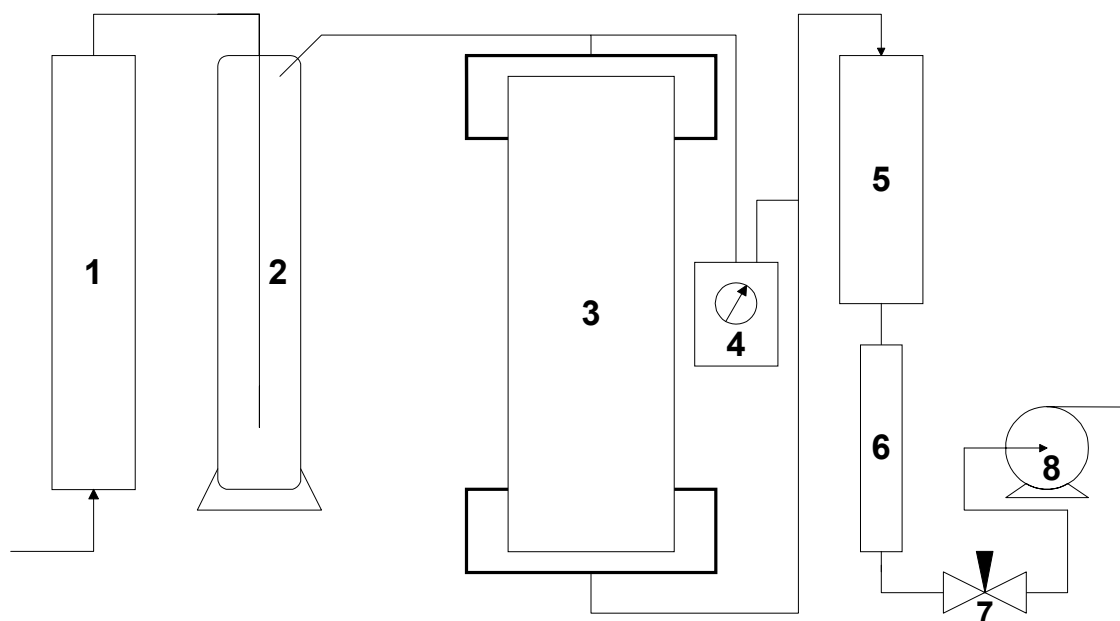


Laboratorní zkoušky ventovatelnosti se skládají ze tří hlavních kroků:

- 1) Odběr neporušeného vzorku
- 2) Vlastní experiment v laboratoři + analytické zpracování
- 3) Zhodnocení zkoušek

Metodika laboratorní ventovací zkoušky^{10,12,8} vychází z definovaného prosávání vzduchu sloupcem^{88,89} reálného vzorku zeminy nebo horninového materiálu, který byl odebrán přímo z kontaminované lokality. Pod pojmem „definované prosávání“ je míněn proces, při kterém jsou přesně sledovány nebo řízeny všechny důležité parametry procesu¹²⁰, tedy například při udržení konstantního tlakového spádu je sledováno průtokové množství, nebo při konstantním průtokovém množství je na daném vzorku měřen vývoj tlakového gradientu. Toto prosávání je uspořádáno tak, aby transport kontaminantů ve vzorku zeminy byl jedno-rozměrný. Následuje zjednodušené schéma aparatury.

Obr. 5: Zjednodušené schéma ventovací aparatury

**Popis aparatury:****1 - bublinkový průtokoměr****2 - syčení vodními parami (volitelně)/sušení****3 - zkušební zařízení se vzorkem****4 - vakuometr****5 - záchyt desorbovaných látek****6 - pojistné záchytné patrony****7 - řídicí ventil****8 - čerpadlo**

Ve vzduchu odcházejícím ze vzorku je kontinuálně nebo periodicky měřena koncentrace kontaminantu a po ukončení experimentu je sloupec zeminy rozřezán na určitý počet dílů a je určen jednorozměrný koncentrační profil daného kontaminantu. Při vývoji této metodiky je možné se opřít o některé zahraniční studie¹²¹⁻¹²³, které se ovšem zpravidla zaměřují pouze na modelové, silně zjednodušené matrice zemin. Použitelnost těchto výsledků u reálných systémů je omezená.

Jedna z nejdůležitějších podmínek pro provádění těchto zkoušek je práce s neporušeným a reprezentativním vzorkem zeminy^{124,125}. Samotný pojem „neporušený vzorek“ je pojmem velmi relativním a při naprosto exaktním výkladu je nutné přiznat, že při jakémkoli, byť sebenepatrnějším zásahu (odběru) do horninového materiálu dojde k jeho porušení. Na základě zkušeností a dostupných technických prostředků je třeba provádět odběr vzorků tak, aby míra porušení byla co nejnižší¹²⁶⁻¹²⁸. Bohužel tento problém je nejzávažnější u materiálů, které jsou z hlediska techniky ventování nejzajímavější, např. u šterků a písků¹²⁹. Existuje několik schémat pro odběry vzorků. Jsou odebírány např. podle lokalizace kontaminantu^{124,130}. Z hlediska možnosti vzniku chyby při separaci je také důležité množství odebíraného vzorku^{131,132}.

II.5 Přehled vhodných a dostupných analytických metod

Jedním z velkých problémů při jakémkoliv hodnocení dekontaminačních procesů v zeminách je oblast analytiky těkavých látek, jinými slovy určení původních i zbytkových množství těkavých organických kontaminantů reálně přítomných v maticích^{133, 134, 135}. Zemina je jednou z nejobtížněji analyzovatelných matic vůbec. Jedním ze zásadních kroků, kte-

rý rozhoduje o kvalitě provedené analýzy, je předkoncentrace. Obecně jsou předkoncentraci používány extrakční metody, které lze pro oblast těkavých látek rozdělit na:

- 1) Kapalinové extrakce
- 2) Extrakce plynnou fází
- 3) Extrakce pevnou fází
- 4) Extrakce tekutinami v nadkritickém stavu

II.5.1 Kapalinová (Soxhletova) extrakce

Vzorek se umístí do extrakční patrony (existuje více typů provedení) a poté se extrahuje rozpouštědlem v Soxhletově extraktoru¹³⁶.

Nevýhodou je časová náročnost, velké objemy rozpouštědla a nutnost převádění analytu z extrakčního rozpouštědla do rozpouštědla vhodného pro analýzu, případně jeho zakoncentrování (např. aparatura dle Kuderny – Danische) a nebezpečí úniku těkavých látek z aparatury během extrakce (nedostatečné ochlazení).

Jednodušší je provádění extrakce pouze homogenizací vzorku ve zvoleném rozpouštědle (viz též sonikační extrakce), problémem však bývá následná filtrace. Variantou tohoto postupu je smísení vzorku s vhodným nosičem, často sušidlem, kdy vlastní extrakce se provede perkolační rozpouštědla kolonou naplněnou nosičem se vzorkem.

Zajímavou variantou je mikrovlnami podporovaná extrakce (microwave – assisted solvent extraction, MASE) analytů organickým rozpouštědlem. Podstata postupu spočívá ve skutečnosti, že sloučeniny absorbují mikrovlny úměrně své dielektrické konstantě (např.^{137,138}

Další zajímavou metodou je rozpouštědlová extrakce následovaná purge and trap, kterou popsali např. Amaral a kol.¹³⁹, a kteří uvádějí pouze 1–7 % ztrát během manipulace a 11 % ztrát po 50 dnech. Voice¹⁴⁰ porovnával několik metod a pro methanolovou extrakci uvádí velice rozdílné výsledky, nejlepší výsledky uvádí pro přímou head – space metodu. Náзор na povolený rozsah výtěžnosti/návratnosti analytických metod uvádí např. Hajšlová a kol.^{141,142}.

II.5.2 Sonikační extrakce

Tato extrakce je variantou výše uvedeného postupu, tedy extrakce pouze homogenizací vzorku ve zvoleném rozpouštědle. Pro vlastní homogenizaci je použito sonikační zařízení (tzv. ultrazvuková lázeň), problémem však bývá následná filtrace¹⁴³

II.5.3 Extrakce tekutinou v nadkritickém stavu

Superkritická fluidní extrakce (supercritical fluid extraction, SFE)¹⁴⁴ využívá vlastností tekutiny v nadkritickém stavu. Tento stav je definován kritickým tlakem (p_k) a teplotou (T_k). Tekutiny v nadkritickém stavu se vyznačují velmi nízkou viskozitou, vysokou hodnotou difuzivity, což podmiňuje účinnou solvataci dané matrice a dobrou penetraci tekutiny do jejích vnitřních částí. V praxi se ve většině případů využívá oxid uhličitý, který je nehořlavý, ekologicky téměř nezávadný a relativně levný¹³⁷. Yang a kol.¹⁴⁵ uvádí dvě hlavní výhody SFE oproti extrakci Soxhletově: 10 – 20 x menší spotřeba rozpouštědla a osmkrát kratší čas pro extrakci.

II.5.4 Obecná head-space metoda

Head-space je technický termín používaný k označení parního prostoru vzniklého nad maticí vzorku (pevného nebo kapalného^{146,147}) po uzavření do vzorkovnice. Byla vypraco-

vána definice^{148,149,150, 151, 152, 153, 154} head-space analýzy, kterou lze přeložit následovně: „head-space analýza je kombinace metod a technologických postupů užitých pro získání informací o složení, povaze či stavu kapalně (pevně) matrice pomocí analýzy plynné fáze se kterou je v kontaktu“. Českou definici pro tuto skupinu metod je možno převzít například od J. Drozda a J. Nováka¹⁵⁵ „Nepřímé stanovení těkavých složek kondenzovaných materiálů analýzou koexistující plynné fáze“. Tyto metody se využívají pro stanovení těkavých a semitěkavých organických látek.

II.5.5 Provedení a vyhodnocování head-space analýz

Head-space analýzy jsou většinou prováděny po ustálení rovnováhy v uzavřeném prostoru vzorkovnice mezi pevnou, případně kapalnou, matricí a plynou fází. Pro analýzu se odebírá vzorek plynu (head-space) nad matricí, který se analyzuje pomocí GC (vyjma např. techniky purge-and-trap, kdy je vzorek probubláván či promýván a omýván nosným plynem a tedy systém není v rovnovážném stavu). Po ustavení rovnováhy je koncentrace v plynu úměrná celkové koncentraci sledované látky v matrici (která je někdy na hranici stanovitelnosti). Proto se v některých případech používá přidavek dalších látek do matrice, které působí tzv. vysolovacím efektem – tedy zvýšení koncentrace analytu v prostoru nad matricí (Matrix Modifying Solution – MMS)^{156,157}. Zároveň snížením pH pod hodnotu 2 se inhibuje mikrobiální aktivita a je omezena dehydrohalogenační reakce připadající v úvahu u chlorovaných uhlovlků.

Další alternativou zvýšení koncentrace analytu v head-space prostoru je „heated head-space metoda“^{156,158,140}, jejíž variantou je extrakce podporovaná mikrovlnným ohřevem. Další studie naznačují cestu pro zlepšení výtěžnosti kombinací extrakce tuhé matrice např. do glykolu, a analýza head-space atmosféry nad roztokem extraktu¹⁴⁰. Hiatt a Farrová¹⁵⁹ uvádějí jako jiný postup vakuovou destilaci (kterou je možno považovat za variantu dynamické head-space) a prohlašují tuto metodu za schopnou korigovat vlivy matrice. Další podrobnosti je možno nalézt v literatuře^{160,161,162, 163}.

Jednou z možností jak se vyhnout použití rozdělovacího koeficientu je použití například metody heated head-space nebo FET (viz dále), neboť pokud zvýšíme teplotu na hodnotu, při které $K_{gs} \rightarrow \infty$, kde K_{GS} je rozdělovací koeficient plynná fáze – pevná fáze, nebo H resp. $H' \rightarrow \infty$, lze dokázat, že

$$n_{\alpha} = C_{\alpha G} \cdot V_G \quad 18$$

kde

n_{α} je počet molů kontaminantu ve vzorku,

$C_{\alpha G}$ je koncentrace kontaminantu α v plynné fázi ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a

V_G je objem head-space

Další možností jak obejít problematiku stanovení distribuční konstanty je provádění kalibrace se stejnou matricí jako je matrice analyzovaná, kdy jsou eliminovány vlivy matrice na hodnotu distribuční konstanty a hodnotu této konstanty není nutno ve výpočtu uvažovat. Nezanedbatelným problémem je v tomto případě nutnost použití identické matrice a její příprava. Druhým problémem je vliv kinetiky sorpce (desorpce) analytu na (z) matrice.

Jinou možností je použití metody standardního přídávku kdy předpokládáme, že se po přidání definovaného množství analytu hodnota distribučního koeficientu významně nezmění.

II.5.6 Statická head-space metoda

Pro dosažení rovnováhy mezi tuhou (kapalnou) a plynou fází je využíváno definovaného času stání vzorku. Poté je odebrán vzorek vzduchu a následně analyzován. Metoda je

nenáročná na zařízení, je nenákladná, může být automatizována. Ve srovnání s dynamickou head-space metodou je méně citlivá. Ve srovnání s methanolovou extrakcí je méně účinná, kromě případu, kdy matrice (zemina) obsahuje méně jak 0,25 % organického uhlíku^{158,164} resp. ¹⁶⁵. Je vhodná pro určování vysokých koncentrací těkavých látek, např. v odpadních vodách, je nejpoužívanější metodou pro analýzu v potravinách a nápojích¹⁶⁶⁻¹⁶⁸ je použitelná i pro určování emisí ze živých systémů¹⁵⁰.

II.5.7 Násobná head-space metoda

Principem je opakovaná extrakce plynem, kdy sledujeme úbytek analytu ve vzorku při každém kroku. Tento pokles je exponenciální a je možno jej popsat matematickou cestou.

Tento postup popsal například McAuliffe¹⁶⁹ a po něm další autoři^{170,155}. Výsledky násobné head-space metody jsou použitelné pro semikvantitativní i kvantitativní analýzu.

Jedním z problémů, který se může vyskytnout, je možnost, že druhý extrakční krok je oproti očekávání účinnější ve srovnání s první extrakcí. Příčinou je extrakce rozdílným médiem (plynem). V prvním kroku je extrakce prováděna prakticky vzduchem, následně již čistým plynem použitým pro extrakci (např. heliem), kdy pro určité látky může být extrakční účinnost vzduchu nižší než například helia. V těchto případech se pro určení koeficientu použijí výsledky druhého a dalších kroků.

Pro opakovanou extrakci je možno odvodit¹⁶⁹ rovnici 19:

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n = \frac{A_1}{(1 - e^{-K})} \quad 19$$

kde výraz na levé straně rovnice označuje celkovou plochu píků, která odpovídá celkovému obsahu analytu ve vzorku,

A_1 je změřená plocha odpovídající obsahu analytu po prvním kroku extrakce a

K je směrnice získaná regresí například z rovnice 20.

$$\ln A_n = \ln A_1 + (1 - n) \cdot K \quad 20$$

Pro dvě měření je možno použít upravenou rovnici 21:

$$\sum_{n=1}^{\infty} A_n = \frac{A_1}{(A_1 - A_2)} \quad 21$$

Z rovnice 19 je zřejmé, že není nutno provádět nekonečně kroků, neboť při získání ploch píků odpovídajících dvěma po sobě jdoucím měřením, je možno částečně eliminovat vlivy matrice a podmínky měření^{156,171,150,17}. Nevýhodou uvedeného postupu je větší pracnost a časová náročnost. Přesto však např. Drozd a Novák¹⁵⁵ uvádějí o jedné z modifikací: „... je patrně jedna z mála (metod), které v případě analýzy pevných materiálů dávají spolehlivé výsledky“.

II.5.8 Dynamická (kinetická) head-space metoda

V počátcích byla takto označována metoda podobná statické head-space, ale ustavení rovnováhy mezi fázemi je urychlováno mechanickým protřepáváním vzorku po přesně defi-

novanou dobu. Dnes je označována jako **kinetická head-space metoda**. Tato metoda umožňuje dosažení nižších detekčních limitů¹⁷², např. $10 \text{ pg} \cdot \text{g}^{-1}$.

V současnosti je názvem dynamická head-space metoda též označována skupina metod souhrnně nazývaných purge-and-trap (viz dále), z kapalně fáze někdy pouze striping (proublávání plynem).

II.5.9 Purge-and-trap (dynamická head-space metoda)

V praxi je na systému striping $\rightarrow$ sorpce $\rightarrow$ termická desorpce založená metoda purge-and-trap, která je součástí standardních EPA (Environmental Protection Agency) metod¹⁴³. Poprvé byla metoda purge-and-trap použita roku 1974 Bellarem a Lichtenbergem. Jde o extrakci inertním plynem s následným zachycením těkavé složky na sorpční kolonku. Stripovací metoda je účinná především pro těkavé látky s nízkou polaritou. Vhodnou volbou operačních podmínek (stripovací teplota, čas atd.) je možno izolovat i málo těkavé a polární látky. Podstatnou úlohu zde hrají i termodynamické a kinetické faktory¹⁷³: (teplota, průtok inertního plynu apod.) stejně jako faktory geometrické a materiálové¹⁷³ (velikost částic sorbentu, délka kolony, hustota náplně, vlhkost nosného plynu apod.).

Existují v zásadě dvě varianty :

- Extrakce v otevřeném systému, kdy je do kontaktu se vzorkem přiváděn stále čerstvý plyn.
- Extrakce v uzavřeném systému, v němž neustále cirkuluje inertní plyn.

V obou případech je nutno znát objem a čistotu procházejícího plynu, který je možno podle¹⁷⁴ získávat např. elektrolýzou (vodík) přímo ve stripovací cele a tedy znát množství i čistotu.

Desorpce je opět prováděna buď vymytím kontaminantu známým množstvím organického rozpouštědla (převážně sirouhlík), nebo pomocí termické desorpce^{168,157}. Takto připravený vzorek je následně analyzován nejčastěji na plynovém chromatografu. Nevýhodou^{168,157} této rozpouštědlové extrakce je možnost interference s methanolem (používaným pro zvýšení rozpustnosti analytů) s určeným analytem při analýze. Mnoho literárních zdrojů poukazuje na neobjektivnost purge-and-trap metody, kterou je možno zlepšit například prodloužením času prosávání (hrozí průnik těkavějších podílů¹²⁴), zvýšením teploty při extrakci, apod. viz literatura^{168,175}. Hiatt¹⁷⁶ referuje o neakceptovatelnosti EPA metod při analýze sedimentů. Djozan a Assadi¹⁷⁷ naopak referují o tom, že významným zlepšením je GSCT GC (Gas Stripping and Cryogenic Trapping system, napojený na GC), tedy stripovací systém se zachycením kontaminantů za nízkých teplot. V každém případě jde o vysoce účinnou metodu¹⁶² při stopové a ultrastopové analýze, kdy dosahované limity jsou udávány¹⁷⁸ v $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$ a v případě vodných roztoků¹⁵⁵ $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ (ppb) až $\text{pg} \cdot \text{g}^{-1}$ pro pevnou matici příp. $\text{pg} \cdot \text{l}^{-1}$ pro vodné roztoky (ppt). Jednou z metod zpřesnění analýzy a obejití nutnosti kryogenního chlazení při nástřiku na GC je tlakově-pulsní dávkování a přenos analytu¹⁷⁸

Zajímavé varování týkající se paměti systému purge-and-trap při vysokých koncentracích analytu uveřejnili Dietz a Kenneth¹⁶¹.

Jedním ze zajímavých momentů je nutnost vyhrát studenou sorpční kolonku na teploty, které jsou určeny nejen bodem varu rozpouštědla (kontaminantu) ale v případě např. molekulových sít (zde použitý CARBOXEN) se jedná o teploty výrazně vyšší^{124,179,180}, v našem případě cca 360°C (!!).

Problémem společným, který nutno zmínit, je sorpce na septech, případně na spojovacích materiálech. Údaje v literatuře jednoznačně hovoří pro používání spojů zábrusových (sklo) a těsnění teflonových, případně silikonových s teflonovým překrytím, popřípadě pře-

krytím hliníkovou fólií; silikon či guma se ukazují^{181,182,183} jako absolutně nevhodné. Co se týká nízké odolnosti teflonu proti sorpci na niž upozorňuje Keeley a kol¹⁸⁴, ve srovnání s překryvem hliníkovou fólií, prokázali Stuart a kol¹⁵⁶, že při nízkých koncentracích lze ztráty prakticky zanedbat.

Výhodou statické head-space metody (pro vyšší než stopové koncentrace) ve srovnání s purge-and-trap je vyšší přesnost a rychlost, což je způsobeno tím, že metoda může být snadno automatizována, teplota při desorpci může být zvýšena i nad 95 °C, může být provozována ve verzi s protřepáváním nebo vibrováním (sonikace), a pokud je analýza provedena na místě odběru vzorku, jsou sníženy ztráty a chyby vzniklé při transportu a uložení vzorku^{156,140}.

Další podrobnosti, typy sorbentů, varianty zapojení atd. viz např. souhrn v^{17,179,185} aj.

II.5.10 Mikroextrakce tuhou fází (SPME)

V poslední době je velmi často pro těkavé organické látky užívána předkoncentrační metoda SPME^{186,187} (Solid Phase Microextraction- mikroextrakce tuhou fází). Umožňuje eliminovat některé problémy související s úpravou vzorků a zakoncentrováním analytů. SPME patří mezi nepřímé metody dávkování vzorků. Je založená na zachycení a přenosu analytů na aktivní místa stacionární fáze do ustálení rovnováhy a následném uvolnění a analýze. Uvolnění se provádí opět buď tepelnou desorpcí nebo pomocí rozpouštědla. Technika je rychlá, citlivá, přesná, přístupná úplné automatizaci¹⁸⁸, použitelná pro kombinaci s elektrochemií.

Během extrakce jsou analyty z head-space sorbované přímo na křemenné vlákno potáhnuté vrstvou chemicky vázané stacionární fáze. Nedochozí při tom k úplné extrakci, ale k ustálení rozdělovací rovnováhy analytu mezi matricí vzorku, head-space a stacionární fází vlákna. Počet molekul, které přejdou do stacionární fáze vlákna je pak přímo úměrné rovnovážnému rozdělovacímu koeficientu mezi vláknem a matricí vzorku, objemu stacionární fáze na vlákně, objemu vzorku a koncentraci analytu vzorku:

$$n = K_f \cdot V_f \cdot c_0$$

Vlákno je poté zavedeno do injektoru plynového chromatografu, kde jsou analyty termicky desorbovány a analyzovány. Druhý způsob získání analytu z vlákna je rozpouštědlová

extrakce. Další podrobnosti viz např.¹⁸⁹.

Na SPME se dnes používají komerčně dostupné zařízení ve tvaru stříkaček. Zařízení může být v provedení manuální SPME či SPME s automatickým dávkováním („autosampler“ SPME)¹⁹⁰. Pro kapalné vzorky je k ustálení rovnováhy důležité promíchávání.

II.5.11 Full Evaporation technique (FET)

Podstatou metody je zvýšení teploty na hodnotu vyšší než je teplota varu analytu, kdy je analyt přítomen pouze v parní fázi a jsou tak eliminovány vlivy matrice¹. Není používán MMS¹⁵⁶.

II.5.12 Využití, aplikace head-space analýz

Metody jsou vhodné pro stanovení VOC v těžko zpracovatelných matricích a k provedení analýzy stačí velmi malé množství matrice. Zejména v poslední době se zvyšují snahy využít tyto metody v mnoha vědních i průmyslových odvětvích:

¹ Nevýhodou jsou problémy s odběrem zahřátého vzorku, jeho kondenzací a změnou objemů.

v lékařství: pro stanovení nikotinu¹⁹¹, jodu¹⁹² v moči¹⁹³, VOC v játrech^{194,195}, v krvi^{196,197,198} -zvláště zajímavá aplikace je pak stanovování malých množství alkoholů v krvi¹⁹⁹, příp. při sledování metabolitů po požití anestetik v krvi psů²⁰⁰ apod.,

v potravinářském průmyslu: pro hodnocení kvality přírodních olejů²⁰¹, zeleniny²⁰², pražené kávy²⁰³, medu podle obsahu fenolů²⁰⁴ a nezávadnosti nátěrů na obalech potravinářských výrobků²⁰⁵ apod.,

při zjišťování drog a nezákonných látek, speciálně kokainové volné báze²⁰⁶ apod.,

v kosmetickém průmyslu ^{207,208} a při analýzách škodlivosti lakových nátěrů^{209,210} apod.,

ve vzorcích životního prostředí²¹¹: určení C₁-C₅ alkylnitrátů v dešťové vodě, sněhu, jinovatce, jezerech²¹², VOC v průmyslových odpadech²¹³, sledování interakce nejčastěji se vyskytujících binárních směsí VOC v atmosféře²¹⁴, ve vodách^{215,216,217,160}, v zeminách¹⁵⁶. Velmi zajímavá je i aplikace této metody na komposty²¹⁸, zajímavé je i určování emisí kyseliny octové z tvrdého dřeva a terpenů z měkkého dřeva²¹⁹ apod., pro screening adsorpčních schopností porézních materiálů²²⁰ či vlastnosti různých polymerů¹⁷⁰ apod.,

v chemii: pro určení konstant stability organických sloučenin^{207,221,222} apod.,

v energetice: pro určení stopových množství vodíku v chladicí vodě reaktorů²²³ aj.

Pro využití přímo na lokalitě lze využít systém kontinuálního sledování ropných uhlovodíků v zemině^{23,144}. Jeho podstatou je pulsní UV laser s optickým fluorometrem, který je namontován v penetrantní sondě tvaru kužele. Lze tak zjistit kontaminaci²²⁴ do hloubky 50 m. Data ze sondy musí být korigována s ohledem na zrnitost zeminy, specifický povrch, obsah vody atd.

Detailnější rozbor výrazně přesahuje jak smysl, tak možnosti tohoto textu, tedy další podrobnosti viz např. souhrn v^{17,189,179,66,225} a dále v^{158,139 140,226,185} aj.

II.6 Vybrané metody stanovení základních parametrů

Zemina je charakterizovatelná mnoha parametry. Obecně se při stanovení základních parametrů postupuje podle platných norem ČSN, ČSN-EN, či ČSN-ISO.

II.6.1 Analýza elementárního složení

Vzorek se po dobu 4 hodin suší při 105 °C a dosuší v exsikátoru. Pro stanovení celkového obsahu uhlíku a vodíku rozmělní na třetí misce^{124,17,77}.

II.6.2 Stanovení celkového uhlíku

Pro stanovení celkového uhlíku se potom nejvíce používá tepelný rozklad vzorku a následné stanovení oxidu uhličitého, viz Analýza elementárního složení.

II.6.3 Stanovení anorganického uhlíku

Do přesně zváženého množství H₃PO₄ se nasype přesně odvážené množství zeminy. Veškerý vyvíjející se CO₂ se ponechá vytékat do atmosféry. Zjištěný rozdíl hmotnosti se přepočte na anorganický uhlík¹²⁴ ve formě CO₃²⁻.

II.6.4 Stanovení organického uhlíku

Množství organického uhlíku bylo stanoveno jako rozdíl uhlíku celkového a anorganického^{124,17,77}.

II.6.5 Stanovení distribuce velikosti částic

Při stanovení distribuce velikosti částic byla použita metoda postupného prosévání zeminy kalibrovanými sítý. ^{124,17,77}. Další literatura viz výše kap.“Vliv měrného povrchu“

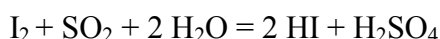
II.6.6 Stanovení obsahu vlhkosti

Gravimetricky: Často používaná metoda sušení zeminy v sušárně při teplotě 105 °C po dobu 4 hodin. Vlhkost je zde dána rozdílem hmotnosti vzorku před a po sušení. V případě většího množství těkavých kontaminantů je však tato metoda zatížena chybou. V praxi je však obsah vody řádově větší a tato chyba se neprojeví.

Další metodou je **azeotropická destilace** vody ze zeminy vhodným rozpouštědlem (ČSN 65 6062). Páry vody jsou strhávány parami rozpouštědla (dříve tzv. technický benzín, dnes např. xylen apod.) a směs kondenzuje v kalibrovaném nástavci^{227,228}, kde dojde k opětovnému rozdělení na vodnou a organickou fázi. Objem vody tak odpovídá vlhkosti vzorku. ¹²⁴

Fischerova metoda: Obsah vlhkosti se stanoví kombinací coulometrie a metody K. Fischera. Tato metoda je vhodná pro stanovení malých až stopových obsahů vody v organických rozpouštědlech nebo pevných látkách, pro měření vlhkosti v léčivech, cukrech, obilovinách. Metoda se nepoužívá pro látky, které s činidlem reagují, např. uhličitany, oxidy některých kovů, ZnO atd.

Vzorek se nastříkuje do směsi pyridinu a methanolu s obsahem oxidu siřičitého a jodidu. V reakčním prostoru je elektrolyticky anodickou oxidací vylučován na Pt síťce jod, který za účasti dalších složek v roztoku reaguje s molekulami vody podle reakce:



Protože se jedná o vratnou reakci, je nutno kyselinu sírovou chemicky vázat organickou bází – pyridinem. Jako rozpouštědlo se používá bezvodý methanol²²⁹.

Celkovou reakci je možno vyjádřit rovnicí¹²⁴



II.6.7 Stanovení specifického povrchu zeminy, objemu a distribuce velikosti pórů

Stanovení specifického povrchu zeminy, objemu a distribuce pórů probíhá na základě měření adsorpce dusíku při mínus 196 °C (teplota varu kapalného dusíku za normálního tlaku neboli normální teplota varu²³⁰). Během adsorpce jednotlivé molekuly dusíku zachycené na povrchu pevného materiálu (adsorbentu) vytváří v určitém rozmezí tlaků dusíku v okolí adsorbentu nejdříve tzv. monovrstvu. Při znalosti plochy, kterou zaujímá jedna molekula a při znalosti počtu molekul potřebných k vytvoření monovrstvy dokonale pokrývající celý povrch adsorbentu je pak možné vypočítat plochu jeho vnitřního povrchu. Pro určení distribuce velikosti pórů přístroj používá rovnici SHJ a údaje zjištěné z desorpční izotermy.

Z desorpční izotermy se pomocí metody BHJ (Barret, Jonyer, Haleenda) a Kelvinovy rovnice vypočte rozdělení velikosti pórů podle jejich velikostí. Z celkového objemu adsorbovaného při max. relativním tlaku (poslední bod adsorpční izotermy) se pak na základě znalosti hustoty kapalného dusíku za dané teploty měření vypočte (za předpokladu, že adsorbovaný

dusík má vlastnosti shodné s vlastnostmi kapalného dusíku za dané teploty) objem adsorpčních pórů.

BET povrch se počítá z hodnot adsorpční izotermy pro relativní tlak v rozmezí od 0,05 do 0,2 pomocí příslušné adsorpční rovnice.

II.6.8 Stanovení zdánlivé hustoty zeminy

Zdánlivá hustota zeminy se měří vsypáním přesné hmotnosti zeminy do odměrného válce a odečtením objemu, jaký zaujímala.

II.7 Přehled základních mezifázových rovnovážných vztahů

Zemina je materiál s vícefázovým rozhraním. Setkávají se zde látky plynné, kapalně i pevné. Člověk zatím exaktně (pokud vůbec) vyřešil přechody čistých látek mezi jednotlivými rozhraními, zatím však naše schopnosti (nebo výpočetní kapacity) nestačí na podrobné popisy komplikovaných směsí a rozhraní. Z tohoto důvodu se zavádějí (více či méně empirické) konstanty^{17,150}, které pomáhají (alespoň přibližně) určit distribuci jednotlivých látek v tak složitém systému jako je zemina.

Vzhledem k velkému množství v literatuře¹ používaných konstant, považuji za nezbytné uvést alespoň základní přehled užívaných vztahů a konstant (mnohdy těžko dostupných) i s jejich rozměry. Mimo literaturu uvedenou v poznámce velmi doporučuji přehled v ²³¹.

II.7.1 Kapalina – plyn

Základním zákonem pro rovnovážný popis distribuce složky v systému kapalina – plyn je Henryho zákon, platící pro nízké koncentrace. Jde vždy o koncentraci složky v plynné fázi dělenou koncentrací téže složky v kapalině. Vzhledem k mnoha možnostem vyjadřování koncentrací jak v plynné tak v kapalně fázi, existuje více možností pro vyjádření výsledných jednotek distribučního koeficientu K_{GW} , resp. obvykleji K_{AW} či prostě H - Henryho konstanty. Je velmi důležité při používání rozdělovacích koeficientů věnovat maximální péči výběru a zajištění konzistentnosti jednotek v použité aplikaci, ^{II}Následující Tabulka 1 ukazuje přehled často uváděných a používaných vyjádření Henryho konstanty^{18,230,232}. Tři z těchto vyjádření jsou bezrozměrná ($H_{\alpha X}$, H' a H_{α}). Další přepočtové vztahy jsou uvedeny v dále.

Tabulka 1:

$H_{\alpha G} = \frac{P_{\alpha G}}{X_{m\alpha W}} = \frac{\text{parciální tlak složky } \alpha \text{ v plynné fázi}}{\text{molární zlomek složky } \alpha \text{ ve vodě}}$	[Atm]	22
$H_{\alpha X} = \frac{X_{m\alpha G}}{X_{m\alpha W}} = \frac{\text{molární zlomek složky } \alpha \text{ v plynné fázi}}{\text{molární zlomek složky } \alpha \text{ ve vodě}}$	[-]	23
$H = \frac{P_{\alpha G}}{C_{\alpha W}} = \frac{\text{parciální tlak složky } \alpha \text{ v plynné fázi}}{\text{koncentrace složky } \alpha \text{ ve vodě}}$	[Atm·mol ⁻¹ ·m ³] [Pa·mol ⁻¹ ·m ³]	24
$H' = \frac{C'_{\alpha G}}{C'_{\alpha W}} = \frac{\text{koncentrace složky } \alpha \text{ v plynné fázi}}{\text{koncentrace složky } \alpha \text{ ve vodě}}$	[g·cm ⁻³ ·(g·cm ⁻³) ⁻¹] = [-]	25

^I Přehled viz např.: ^{17,66,179,11,278,254,18} atd.

^{II} Stejně jako i jinde v této práci, přestože jsou výpočty prováděny v SI jednotkách, považuji za nezbytné používat v přehledech i staré jednotky (např. Atm) z důvodu kompatibility textů s běžnou praxí a literaturou.

$H_{\alpha} = \frac{\gamma_{\alpha G} \cdot P_{\alpha}^0}{P_{\text{celk}}} = \frac{\text{(aktivitní koeficient složky } \alpha \text{ ve vodě)} \times \text{x tlak nasycených par složky } \alpha}{\text{celkový tlak}}$	$\begin{aligned} & [\text{Atm} \cdot \text{Atm}^{-1}] \\ & = [-] \end{aligned}$	26
---	---	----

Kde bezrozměrnou rovnici 25 lze rozepsat jako:

$$H' = \frac{C'_{\alpha G}}{C'_{\alpha W}} = \frac{\frac{X_{\alpha G} \cdot M_{\alpha \text{Celk}}}{M_{\alpha G}}}{\frac{X_{\alpha W} \cdot M_{\alpha \text{Celk}}}{M_{\alpha W}}} \quad 27$$

Kde:

$X_{\alpha G}$ je relativní zlomek (podíl) složky α v plynné fázi

$X_{\alpha W}$ je relativní zlomek (podíl) složky α v kapalně (vodné) fázi

$M_{\alpha \text{Celk}}$ je celkový obsah (hmotnost) složky α v celém systému

$M_{\alpha G}$ je obsah (hmotnost) složky α v plynné fázi

$M_{\alpha W}$ je obsah (hmotnost) složky α v kapalně (vodné) fázi

Přepočet mezi bezrozměrnou rovnicí 25 resp. 27 a rovnicí 24

$$H' = H \frac{\rho_W}{\rho_G} \quad 28$$

Kde:

ρ_A je hustota vzduchu ve vzorkovnici [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$] a

ρ_W je hustota vody ve vzorkovnici [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$].

Vztah mezi H' a H může být vyjádřen aplikací zákona ideálního plynu vztahem mezi parciálním tlakem složky v Atm (resp. Pa) a moly na litr vzduchu ($p_a = n_a \cdot R \cdot T \cdot V^{-1}$)⁶¹

Dále tedy:

$$H' = \frac{H}{RT} \frac{\rho_W}{\rho_G} \quad 29$$

resp. jen, (dle zvolených jednotek):

$$H' = \frac{H}{RT} \quad 30$$

Kde

H' je bezrozměrná Henryho konstanta [$\text{mol} \cdot \text{l}_a^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}_w$] resp. [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})^{-1}$]

H je Henryho konstanta [$\text{Atm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$], [$\text{Atm} \cdot \text{l} \cdot \text{mol}^{-1}$] resp. [$\text{Pa} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$]

R je univerzální plynová konstanta ($8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)²³⁰

T je teplota [K]

Jedním způsobem výpočtu rozdělovacího koeficientu je výpočet z rozpustnosti

$$H' = \frac{16,04 \cdot (P_{\alpha}^0) \cdot (M_{\alpha})}{(S_{\alpha W}) \cdot (T)} \quad 31$$

Kde

P_{α}^0 je tlak nasycených par složky α (pro tento vzorec [torr])

M_{α} je molekulová hmotnost složky α [g]^I resp. [g·mol⁻¹]

$S_{\alpha W}$ je rozpustnost látky α ve vodě [ppm] tedy [mg·kg⁻¹]

Pro přepočítání torr a Pa je možno využít převodního vztahu 760 torr = 101325 Pa

$$H = \frac{P_{\alpha}^0 M_{\alpha}}{760 \cdot S_{\alpha W}} \quad 32$$

jinou formou téhož pro SI jednotky je vzorec

$$H = \frac{P_{\alpha}^0}{S_{\alpha W}} \quad 33$$

Kde ovšem

H je Henryho konstanta^{II} [Pa·m³·mol⁻¹]

$S_{\alpha W}$ je rozpustnost látky α ve vodě [mol·m⁻³]

P_{α}^0 je tlak nasycených par složky α (pro tento vzorec [Pa])

Vliv teploty a tlaku je dán rovnicí²³⁰:

$$\ln H_{\alpha G}(T_2) = \ln H_{\alpha G}(T_1) - \int_{T_1}^{T_2} \frac{\bar{H}^{\otimes}}{RT^2} \quad 34$$

Kdy:

$H_{\alpha G}(T_{1,2})$ je Henryho konstanta pro teplotu T_1 resp. T_2

$\bar{H}^{\otimes}$ je diferenciální rozpouštěcí teplo plynné složky v daném rozpouštědle

Pro vyšší koncentrace (pro výpočet chování směsných par NAPL kontaminantů v rovnováze s kapalnou fází) lze použít Raoultův zákon⁶¹:

$$P_{\alpha} = P_{\alpha}^0 \cdot X_{\alpha} \quad 35$$

Kde

P_{α} je parciální tlak složky α nad roztokem

P_{α}^0 je tlak nasycené páry složky α

X_{α} je molární zlomek látky α .

^I Viz. ¹⁸

^{II} Znovu zdůrazňuji, že zde je vidět problém s jednotkami u rozdělovacích konstant a upozorňuji, že pro výpočty je zde používáno SI jednotek!

Tlak par je možno vypočíst^{230,233,61} z rovnice:

$$\log_{10}\left(\frac{p^0_A}{133,322}\right) = A - \frac{B}{C+t} \quad 36$$

Kde

p^0_α tlak nasycených par látky α (Pa)

t teplota (°C)

A, B, C konstanty pro jednotlivé uhlovodíky

II.7.2 Kapalina – pevná fáze

¹Rozpuštěné látky mohou být k povrchu tuhé fáze přitahovány a poutány působením sil různého fyzikálního původu. Tyto síly mohou mít původ: v chemické vazbě, ve van der Waalových silách, ve vodíkové vazbě a v tzv. hydrofobním efektu. Chemická vazba je založena na sdílení elektronového páru mezi dvěma atomy a uplatňuje se především při tzv. chemisorpci. Jde o proces, kdy dochází k chemické reakci a rozpuštěná látka tvoří s povrchem tuhé fáze povrchové sloučeniny (povrchové komplexy). Pokud je k reakčním centřům na povrchu přednostně přitahován a vázán jeden typ částic, hovoří se také o specifické adsorpci. Síly tohoto typu jsou velmi silné, působí ale pouze na velmi malé vzdálenosti. Intenzita interakce se projevuje vysokými adsorpčními energiemi (okolo 300 kJ.mol⁻¹ ²³⁴). Desorpce je obtížná nebo i nemožná a desorbovaná látka obecně nemusí být totožná s látkou původně sorbovanou (²³⁵). Van der Waalovy síly jsou nejobvyklejším typem interakcí rozpuštěné látky a pevného povrchu při fyzikální adsorpci. Spolu s vazbou vodíkovým můstkem se řadí mezi slabé vazebné interakce. Van der Waalovy síly jsou tvořeny příspěvky tří typů: coulombických sil, indukčních sil a disperzních sil.

Působení coulombických sil (Keesonův efekt) je omezeno pouze na polární molekuly s trvalým dipólovým momentem a na ionty.

Indukční síly (Debyův efekt) jsou založeny na vlivu indukovaného dipólu. Působí i na nepolární molekuly.

Třetím příspěvkem je působení disperzních (Londonových) sil.

Typická energie van der Waalových sil se pohybuje v řádu jednotek kJ.mol⁻¹, jsou však schopny působit díky své elektrostatické podstatě na delší vzdálenosti než chemická vazba (²³⁴).

Vazba vodíkovými můstky může být důležitým vazebným mechanismem u některých polárních organických látek. K uplatnění tohoto vazebného mechanismu dochází v případě, kdy atom vodíku je vázán na atom s vysokou elektronegativitou (zpravidla O, nebo F). Vazba vodíkovými můstky zahrnuje jednak elektrostatické interakce, jednak i kvantově mechanické interakce. Vazebné energie jsou asi 10x vyšší, než u van der Waalových sil (²³⁴). Chemická vazba a van der Waalovy síly bývají také řazeny k interakcím typu rozpuštěná látka - fázové rozhraní, vazba vodíkovými můstky může působit jak na fázovém rozhraní tak i pouze v kapalně fázi (²³⁶). Uvedené typy sil se podílejí na různých typech povrchových reakcí. Ty mohou zahrnovat například hydrolýzu povrchu, vznik povrchových komplexů, povrchovou výměnu ligandů (^{236, 237}). Přehled různých modelů adsorpce iontů je uveden v práci ²³⁸, nebo ²³⁹. Pozornost je z hlediska sorpce věnována zejména jílovým minerálům a těžkým kovům (např. ^{240,241,242}). Je zřejmé, že polární sorbenty přednostně sorbují polární částice, a nepolární povrchy mají větší afinitu k látkám nepolárním.

¹ Zpracováno podle ⁷⁷ a další podrobnosti tamtéž

Modely, kde při sorpci převládají zpravidla elektrostatické síly mezi sorbovanou částicí (iontem a povrchem), však nejsou vhodné pro popis adsorpce nepolárních molekul organických látek z vodných roztoků. Pro tento typ látek je používán model hydrofobní sorpce ve které má dominantní úlohu, tzv. hydrofobní efekt^{99,102, 236,243,244-245}, a další.

Jako hydrofobní efekt je popisováno chování nepolárních organických látek v polárním prostředí²⁴⁶, které je, na rozdíl od interakcí popsaných v předešlé kapitole, důsledkem silné vzájemné interakce molekul rozpouštědla a nikoliv interakce rozpouštěná látka - fázové rozhraní.

Za nepolární jsou pokládány takové látky, jejichž molekuly nejsou schopné interakce s polárními molekulami rozpouštědla (například vody) a jejichž molekuly ani neobsahují žádné skupiny, které jsou takové interakce schopné (například karboxylové a hydroxylové skupiny a aminoskupiny). Další charakteristickou vlastností je to, že molekuly nepolárních látek mají nulový dipólový moment a nulový elektrostatický náboj. Nepolární látky mají proto v polárních rozpouštědlech, na rozdíl od látek, které s rozpouštědlem reagují například elektrostatickými silami (ionty), velmi nízké rozpustnosti. Zároveň se nepolární látky snaží v polárním prostředí redukovat svůj povrch a vyhledávat relativně méně polární prostředí. Toto chování však není výsledek působení přitažlivých sil mezi nepolárními organickými molekulami, ale důsledek mnohem silnějších přitažlivých sil mezi molekulami vody²⁴⁶. Dochází zde k vypuzování nepolárních molekul z prostoru mezi vodními molekulami a výsledkem je snaha organických molekul hromadit se přednostně na povrchu tuhých fází. Mezi tyto látky patří například uhlovodíky a jejich halogenderiváty.

Nepolární látky bývají označovány také jako hydrofobní. Podobně jako nepolární molekuly se ve vodných roztocích chovají i organické dipóly a velké organické ionty, především pro nízkou afinitu jejich uhlovodíkové části k vodě. Organické dipóly mají v polárním prostředí tendenci orientovat nepolární části své molekuly navzájem k sobě a do okolí se obrací polárními, s okolím interagujícími skupinami. Důsledkem takového chování je, kromě jiného, také vytváření micel²⁴⁷. Ačkoliv se mohou uplatnit i přitažlivé síly mezi organickou molekulou a povrchem (především van der Waalsovy síly), dominantní pro hromadění hydrofobních látek na fázovém rozhraní^{236,245,246} tuhá fáze/kapalina je hydrofobní efekt.

Jako měřítko hydrofobnosti bývá často používáno například rozpustnosti látky ve vodě, nebo některého rozdělovacího koeficientu mezi vodou a organickým rozpouštědlem (nejčastěji rozdělovací koeficient oktanol/voda²⁴⁸).

Pro popis chování hydrofobních látek v tak složitém vícefázovém systému, jako je zemina, nelze prakticky použít přesný matematický popis každé z interakcí. Chování systému je však nutno popsat způsobem pokud možno co nejjednodušším, s minimem možných parametrů. Lze definovat rozdělovací koeficient K_d pro daný systém resp. zeminu, jako poměr rovnovážných aktivit^{77,13} dané látky sorbované na zeminu $a_{\alpha S}$ a látky v roztoku $a_{\alpha W}$:

$$K_D = K_{SW} = \frac{a_{\alpha S}}{a_{\alpha W}} \quad 37$$

Kde

K_D resp. K_{SW} je rozdělovací koeficient zemina – voda

$a_{\alpha S}$ je rovnovážná aktivita látky sorbované na zeminu

$a_{\alpha W}$ je rovnovážná aktivita látky v roztoku.

nebo v praxi a ve zředěných roztocích koncentracemi¹²⁵:

$$K_D = \frac{C_{\alpha S}}{C_{\alpha W}} \quad 38$$

Kde:

K_D je někdy též označován jako rozdělovací koeficient $[(g \cdot g^{-1}) \cdot (g \cdot ml^{-1})^{-1}] = [ml \cdot g^{-1}]$ $(g \cdot ml^{-1} \text{ head space}) / (g \cdot ml^{-1} \text{ roztoku})$ tedy Henryho konstanta^{161,17}.

$C_{\alpha S}$ je koncentrace látky a sorbované na zeminu $[g \cdot g^{-1}]$

$C_{\alpha W}$ je koncentrace složky a v kapalině $[g \cdot ml^{-1}]$ nebo $[g \cdot g^{-1}]$.

K_D může být např. podle Schwarzenbacha a kol.²⁴⁹ rozepsáno jako vliv mnoha příspěvků:

$$K_D = \frac{C_{om} \cdot f_{oc} + C_{min} \cdot A + C_{ie} \cdot \sigma_{ie} \cdot A + c_{rxn} \cdot \sigma_{rxn} \cdot A}{C_{w,neut} + C_{w,ion}} \quad 39$$

Kde

c_{om} je koncentrace sorbované látky vázané na přírodní organickou hmotu

f_{oc} je hmotnostní podíl organické hmoty

c_{min} je koncentrace sorbované látky vázaná na minerální povrch

A je plocha minerálního povrchu

c_{ie} je koncentrace ionizovaného sorbatu, vázaného na místa s opačným nábojem na pevném povrchu

σ_{ie} je čistá koncentrace příslušně nabitých sorpčních míst na pevném povrchu

c_{rxn} je koncentrace sorbované látky vázané reverzibilní chemickou reakcí na povrchu

σ_{rxn} je koncentrace reakčních míst na pevném povrchu

$c_{w,neut}$ je koncentrace nenabitě látky v roztoku

$c_{w,ion}$ je koncentrace nabitě látky v roztoku.

Distribuce nepolárních látek mezi vodu a zeminy (tedy půdy, sedimenty, a suspendované částice), nebo organismy, může být v mnoha případech popsáno jako rozdělovací proces mezi vodnou fází a organickou hmotu přítomnou v zemině.

Organická hmota se z 50–80 % skládá z huminových a naftenových kyselin a 10–30% polysacharidů. Tyto složky představují kolem 90% humusu. Byly navrženy typické struktury huminových kyselin. Typická molekula huminové kyseliny je tvořena z kondenzovaných aromatických hydroxylovaných fenolových struktur spojených přes kyslík, dusík nebo síru a obsahující volné hydroxylové, karbonylové a karboxylové skupiny^{102,94}. Z těchto údajů je zřejmé, že se organický uhlík v zemině vyskytuje ve více formách. Podle Murphyové a kol.²⁵⁰ je typ organického uhlíku vázaného na minerálním povrchu ovlivňován přímo úměrně obsahem aromatických sloučenin a nepřímo úměrně poměrem kyslík/uhlík.

Analogicky k rozdělovacímu koeficientu vzduch – voda (Henryho konstantě) lze toto rozdělování popsat bezrozměrným koeficientem K_{OC} ^{99,38}:

$$K_{OC} = \frac{C_{\alpha OC}}{C_{\alpha W}} \quad 40$$

Kde:

K_{OC} je rozdělovací koeficient organická fáze zeminy-voda

$C_{\alpha OC}$ je koncentrace složky v organické fázi

$C_{\alpha W}$ je koncentrace složky α ve vodě.

Hodnota rozdělovacího koeficientu K_{OC} silně závisí na chemických a fyzikálních vlastnostech vrstvy organického uhlíku²⁵⁰. Z toho vyplývá i různé rozdělení typů organického uhlíku podle hloubky a zvodnění vrstvy.

Karickhoff⁹⁹ prokázal těsnou závislost mezi K_D a K_{OC} , kdy velikost sorpce hydrofobních kontaminantů koreluje s obsahem organického uhlíku v zemině:

$$K_D = K_{OC} \cdot f_{OC} \quad 41$$

nebo jinak:

$$K_D = K_{OC} \cdot \frac{OC}{100} \quad 42$$

kde

K_D je rozdělovací koeficient definován vztahem 39

f_{OC} je hmotnostní podíl organického uhlíku v zemině

K_{OC} je poměr rovnovážných aktivit dané látky v organické hmotě sedimentu (zeminy) a ve vodě.

OC je obsah organického uhlíku v zemině v procentech [%]

Toto zjednodušení sorpčních procesů na pouhou sorpci na organický uhlík⁶⁴ (tedy s vynecháním všech ostatních sorpčních mechanismů¹) je možné za předpokladu^{251,252,67} úplného pokrytí pevné fáze vodou, které lze uvažovat již při velmi nízkých obsazích vody (vlhkosti zeminy), tedy že obsah vody je nejméně 4 % a obsah organického uhlíku²⁵³ je vyšší než 0,1 %

Rovnovážné rozdělení kontaminantu mezi zeminu a vodu lze popsat rovnicí pro distribuční koeficient K_{SW} ($= K_D$), $[g \cdot g^{-1}]$, definovaný vztahem 38, který lze dále rozvést:

$$K_D = \frac{C_{\alpha S}}{C_{\alpha W}} = \frac{\frac{X_{\alpha S} \cdot M_{\alpha Celk}}{M_S}}{\frac{X_{\alpha W} \cdot M_{\alpha Celk}}{M_W}} \quad 43$$

Kde:

$C_{\alpha S}$ a $C_{\alpha W}$ jsou vyjádřeny v $[mg \cdot g^{-1}]$ viz pozn. ^{II}

Teplotní závislost rozdělovacích konstant studoval např. Dewulf a kol.³⁸.

II.7.3 Kapalina – kapalina

Rozdělovací koeficient n-oktanol – voda, K_{OW} , původně vyvinutý pro simulaci sorpce na živé systémy, nyní s výhodou používaný pro vyjádření distribuce v systému organické rozpouštědlo – voda, jinými slovy jde o rozdělování mezi dvě nemísitelné fáze. Velice často je používán pro vyjádření „hydrofobnosti“ dané látky a tedy pro vyjádření chování kontaminantů (polutantů) vzhledem k organickému uhlíku a tedy jeho zadrž v prostředí²⁵⁴.

$$K_{OW} = \frac{C_{\alpha O}}{C_{\alpha W}} \quad 44$$

Kde:

^I Vliv minerálního povrchu oproti vlivu organického uhlíku studovali například Chiou a kol.⁹⁸, kteří uvádějí že adsorpce vlhkými minerálními frakcemi zemin je díky silné dipólové interakci mezi půdními minerály a vodou, která vyřazuje nepolární organické látky z reakcí s těmito složkami půdy, prakticky nepodstatná

^{II} jednotky v tomto případě nejsou v souladu s SI systémem, avšak jsou odbornou veřejností v oblasti sání zemin kontaminovaných VOCs často uvažovány jako nejvhodnější

K_{OW} je rozdělovací koeficient n-oktanol – voda
 $C_{\alpha O}$ je koncentrace složky α v organické fázi (organickém rozpouštědle^I)
 $C_{\alpha W}$ je koncentrace složky α ve vodné fázi.

Tento koeficient je dále používán v mnoha dalších rovnovážných výpočtech^{255,98,256,257,243,244}. Bylo vypracováno mnoho způsobů výpočtu K_{OW} , metody a výsledky jsou shrnuty například v literatuře²⁴⁹ a nově v²⁵⁸

II.7.4 Pevná fáze – plyn

Rozdělovací koeficient K_{AS} , definovaný jako poměr koncentrací v plynné a pevné fázi⁶¹:

$$K_{AS} = \frac{C_{\alpha G}}{C_{\alpha S}} \quad 45$$

kde:

K_{AS} je rozdělovací koeficient plynná fáze-zemina [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$, tedy $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$], resp. [$\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$]

$C_{\alpha G}$ je koncentrace složky α ve vzduchu – [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]

$C_{\alpha S}$ je koncentrace složky α ve zemině. – [$\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$]

Který je běžně uváděn jako:¹⁶:

$$K_{AS} = \frac{H}{K_{SW}} \quad 46$$

Kde:

K_{AS} je rozdělovací koeficient plynná fáze-zemina [závisí na rozměru H]

H je Henryho konstanta

K_{SW} je bezrozměrný rozdělovací koeficient vzduch – voda [$\text{mol} \cdot \text{l}_s^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{l}_w$].

II.7.5 Souhrn pro třífázový systém

Následující text, upravený podle Čermákové^{64,259} shrnuje rozdělování kontaminantu za rovnovážných podmínek v třífázovém systému^{64,18,254}. Zjednodušený systém tří fází je definován jako uzavřený, a sestává z pevné matrice (zeminy) o hmotnosti MS [g], vodné fáze MW [g] a plynné fáze o hmotnosti MG [g] a tento systém je kompletně popsán soustavou rovnic 48, 49, 50 a 51. V rovnováze je kontaminant rozdělován mezi všechny fáze podle určitých pravidel. Kontaminant NENÍ přítomen ve formě kapaln^{II}é fáze a obsah vody a organického uhlíku splňuje určitá kritéria - viz. komentář k rovnicím 41 a 42. Relativní podíly¹⁸ kontaminantu vzhledem k celému systému tří fází musí splňovat následující rovnici^{64,259}

$$X_{\alpha S} + X_{\alpha W} + X_{\alpha G} = 1 \quad 47$$

Kde:

^I v tomto případě oktanolu ☺

^{II} Důvodem je přítomnost další fáze v systému a tedy výrazné zkomplikování výpočtů, pokud vynecháme linearizační přístup zavedený v²⁵⁴. Ventování pevné látky jako např. naftalenu by snad šlo s výhradou další fáze-viz výše, avšak převážná většina kontaminantů, které jsou odstraňovány ventováním je za běžných teplot kapalných...

$X_{\alpha S}$	je relativní podíl kontaminantu v zemině, definovaný rovnicí 48
$X_{\alpha W}$	je relativní podíl kontaminantu ve vodě, definovaný rovnicí 49
$X_{\alpha G}$	je relativní podíl kontaminantu v plynné fázi (vzduchu), definovaný rovnicí 50

$$X_{\alpha S} = \frac{X_{\alpha W} \cdot M_S \cdot K_{OC} \cdot OC}{M_W \cdot 100} \quad 48$$

$$X_{\alpha W} = \frac{X_{\alpha G} \cdot M_W}{H \cdot M_G} \quad 49$$

$$X_{\alpha G} = \frac{H \cdot X_{\alpha W} \cdot M_G}{M_W} \quad 50$$

Z rovnic 48, 49 a 50 je možno vyjádřit relativní zlomek $X_{\alpha G}$:

$$X_{\alpha G} = \frac{1}{1 + \frac{M_W}{H \cdot M_G} + \frac{K_{OC} \cdot OC \cdot M_S}{H \cdot M_G \cdot 100}} \quad 51$$

Zároveň byl odvozen jednoduchý model pro výpočet rovnovážné křivky rozdělování kontaminantu pro dvě fáze, ^{17,74}

$$\frac{m_{\alpha \text{celk}}}{m_{\alpha 0}} = \exp \left[- \left(\frac{Q \cdot K_D}{m_S + K_D \cdot V_G} \right) \right] \cdot t \quad 52$$

Kde:

K_D	je rozdělovací koeficient pro systém plyn-zemina [$\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$]
m_{celk}	je zbývající hmotnost kontaminantů v zemině [kg]
m_0	počáteční hmotnost kontaminantů [kg]
m_S	je celková hmotnost sanované zeminy [kg]
Q	je rychlost prosávání vzduchem [$\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$]
V_A	je objem head-space [l]
t	je doba sanace [s]

II.7.6 Záchyt na trubičky a termodesorpce

Pro lehčí kontaminanty (např. pro C_1 a C_2 chlorované uhlovodíky) byla zvolena zavedená¹ technika termodesorpce, jinými slovy součást analytické prekoncentrační varianty zvané

¹ Zavedená značí, že pro tuto techniku nebylo nutno pořizovat dodatečné přístroje a vybavení a zároveň byly v laboratoři vyvinuty a ověřeny standardní postupy

dynamická headspace resp. „Purge-and-trap“. Vzhledem k tomu, že metoda Purge and trap, ve variantě s termickou desorpcí již byla v laboratoři používána a byla dále ověřována¹⁷, byly převzaty standardy a metodiky prakticky beze změn, včetně záchytných a pojistných trubiček, povolených průtočných rychlostí²⁶¹ a limitů průrazu (breakthrough volume) pro daný sorbent¹⁸⁰.

Shrneme-li: Sorpční trubičky byly plněny komerčně dostupným molekulovým sítem CARBOXENTM 569, mesh 20/45 fy SUPELCO. Jedná se o velmi hydrofobní sorbent, používaný ve vysoce vlhkém prostředí, s vysokou sorpční kapacitou pro organické molekuly a nízkou sorpční kapacitou pro vodu. Každá sorpční trubička obsahovala 100 mg sorbentu. Sorbent byl aktivován pomocí zařízení pro tepelnou desorpci po dobu 24 hodin při teplotě 220 °C a následně 10 hodin při teplotě 350 °C, za současného profukování dusíkem za přetlaku 0,35 kPa.¹⁷

II.7.7 Záchyt do methanolu

Pro těžší kontaminanty (např. pro C₆ až C₁₈ uhlovodíky – tedy letecký petrolej) byla zvolena metoda záchytu kontaminantu z proudu plynu do kapaliny - do methanolu^{120,262}

Použití sorpčních trubiček (termodesorpce z pevného sorbentu se ukázalo jako prakticky nemožné z důvodu obtížného transportu při jejich desorpci^I a zároveň tomu, že termická desorpce byla v počátcích práce připojena na GC CHROM5 s náplňovou kolonou, která neumožňovala dostatečně vysoké teploty při běhu programu analýzy na GC^{II}. Methanol byl vybrán z důvodu relativní dostupnosti, dobré ceny při dostatečné čistotě a vhodným vlastnostem. Bod varu methanolu²⁶³ (64,7°C, resp²⁶⁴ 65 °C) je dostatečně vzdálen od bodu varu leteckého petroleje. To je vhodné vzhledem k analytické koncepci – plynové chromatografii s FID (plamenově ionizačním) detektorem. Letecký petrolej je také v methanolu relativně dobře rozpustný^{III}.

^I Vysvětlení je snedné - starší námi používaná konfigurace neumožňuje vyhřívat cesty přenosu desorbovaných kontaminantů z desorpční pícky do GC, (které jsou z teflonu a v těchto cestách kontaminanty radostně kondenzují) a kdy tento problém je nově řešen kompletně vyhřívanou (většinou odporově) kapilárou.

^{II} Podrobnosti v přílohách, parametry GC CHROM5 a kolony

^{III} Platí pouze pro případ, kdy nasycení methanolu vodou nezačne laicky řečeno „vadit rozpouštění kontaminantů“

III. Experimentální část

III.1 Rozdělení prací a jejich popis a zdůvodnění

Kapitola „Princip laboratorních ventovacích zkoušek“ je stručným náhledem na výsledné uspořádání prací a nutných analýz.

Kapitola „Schéma, základní konstrukční prvky zařízení“ podává stručný náhled na použitou aparaturu a její základní prvky, kdy detaily jednotlivých variant jsou podrobněji popsány v jednotlivých aplikacích.

Vzhledem k trvalé potřebě a zároveň neexistenci jakéhokoliv náznaku Metodiky ventovacích laboratorních zkoušek (viz kapitolu) bylo v rámci této práce provedeno několik relativně různorodých testování, které ověřovaly vhodnost jak aparatury, tak myšlenky a proveditelnosti. Nutnost získávání několika sad typově různých parametrů v rámci vývoje metodiky vedla k provádění následujících prací:

III.2 Princip laboratorních ventovacích zkoušek

Laboratorní ventovací zkouška vychází z definovaného prosávání vzduchu sloupem reálného vzorku zeminy nebo horninového materiálu, který byl odebrán přímo z kontaminované lokality. Pod pojmem „definované prosávání“ je míněn proces, při kterém jsou přesně sledovány nebo řízeny všechny důležité parametry procesu, tedy například při udržení konstantního tlakového spádu je sledováno průtokové množství, zatímco při konstantním průtokovém množství je na daném vzorku měřen vývoj tlakového gradientu. Prosávání je uspořádáno tak, aby transport kontaminantů ve vzorku zeminy byl jednorozměrný. Ve vzduchu odcházejícím ze vzorku je kontinuálně nebo periodicky měřena koncentrace kontaminantu.

Po ukončení experimentu je sloupec zeminy rozřezán na určitý počet dílů ze kterých je určen jednorozměrný koncentrační profil daného kontaminantu a stanoven vlhkostní profil. Při vývoji této metodiky je možné se opřít o některé zahraniční studie, které se ovšem zpravidla zaměřují pouze na modelové, silně zjednodušené matrice zemin. Použitelnost těchto výsledků je však u reálných systémů omezená.

Jedna z nejdůležitějších podmínek pro provádění těchto zkoušek je práce s neporušeným a reprezentativním vzorkem zeminy. Samotný pojem „neporušený vzorek“ je pojmem velmi relativním a zidealizovaným. Je nutné přiznat, že při jakémkoli, byť sebenepatrnějším zásahu do kontaminovaného materiálu dojde k jeho porušení. Na základě zkušeností a dostupných technických prostředků je třeba provádět odběr vzorků tak, aby míra porušení byla co nejnížší. Bohužel tento problém je nejzávažnější u materiálů, které jsou z hlediska techniky ventování nejzajímavější, např. u štěrku a písků.

III.3 Schéma, základní konstrukční prvky zařízení, ověření vhodnosti aparatury

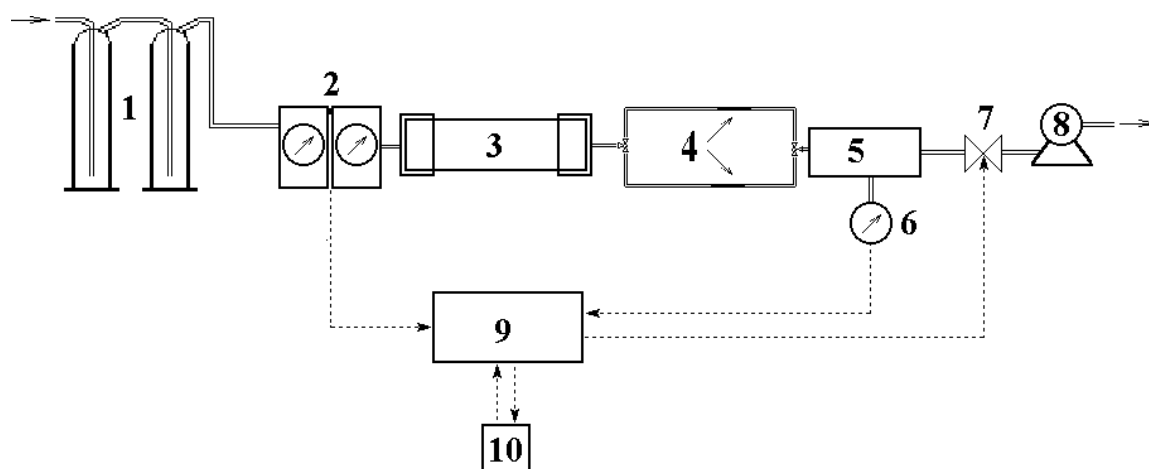
Pro provádění odběrů neporušených vzorků zemin byla vybrána běžně dostupná ruční odběrová souprava od společnosti Eijkelkamp. Součástí této soupravy je odběrový válec z nerezové oceli (délka 24 cm, průměr 4 cm), který je na jedné straně opatřen ostrým, z vnější strany skoseným břitem a který z daného materiálu vyřízne sloupec o výše specifikovaných rozměrech¹. Při použití této soupravy je nejprve ručním vrtákem o průměru 7 cm odvrtána

¹ Respektive o 4 cm kratší, kvůli odběrové hlavě.

svrchní část zeminy nebo horniny a po dosažení požadované hloubky je provedeno výše zmíněné vykrojení sloupce reálného materiálu. Ruční vrtání je s pomocí této soupravy možné až do hloubky přibližně 6 metrů, což je na většině kontaminovaných lokalit hloubka dostačující. Je-li zapotřebí provést odběr z větší hloubky, je nutné v rámci hloubení ventovacieho vrtu odbírat vzorky jádra a z nich teprve vykrajet vlastní sloupec do odběrového válce.

Zařízení navržené pro provádění ventovacích zkoušek je schematicky ukázáno na následujícím obrázku.

Obr. 6 Schéma experimentálního zařízení pro provádění laboratorních ventovacích zkoušek:



- 1 - Promývačky
- 2 - Průtoková čidla
- 3 - Odběrový válec se zeminou
- 4 - Vzorkování výstupu
- 5 - Vzdušník

- 6 - Tlakoměr
- 7 - Regulační ventil
- 8 - Čerpadlo
- 9 - Řídící jednotka
- 10 - Počítač

Základem tohoto zařízení je výše popsaný odběrový válec, nyní tedy již naplněný vzorkem kontaminovaného materiálu a uzavřený odběrovými čely.

Obr. 7: Odběrové válce se vzorkem (utěsněný) a s nasazenými čely



S pomocí čerpadla je na tomto válci vytvářen tlakový gradient. Vzduch, který vstupuje do odběrového válce prochází nejprve dvěma promývačkami (z nichž první velkoobjemová je naplněna vodou, druhá je prázdná a slouží k případnému zachycování kapek) jejichž úkolem je zajistit, aby vzduch přicházel do válce nasycený vodou. Druhou variantou je předřazení sušící U-kolony. Mezi promývačkami/sušící kolonou a odběrovým válcem jsou umístěna dvě měřicí čidla, první měří průtok v rozmezí 0 - 50 cm³/min, druhé potom v rozmezí průtoků 10 - 500 cm³/min. Zároveň je použit bublinový průtokoměr na hlavním vstupu, pro případ kalibrace čidel a nebo jejich selhání. Signál z těchto čidel jde přes řídicí jednotku ovládanou počítačem. Na výstupu z válce je umístěno vzorkovací zařízení. Jsou to buď sorpční trubičky, které umožňují kontinuální nebo periodické sledování koncentrace kontaminujících látek v odcházejícím vzduchu a nebo promývací láhve (bublačky), v našem případě plněné methanolem. Pravidelný průtok vzduchu válcem zajišťuje elektronický ventil. Jako záložní systém slouží soustava ručně ovládaných ventilů s přisáváním. Tlakové rázy tlumí vzdušník. Tlakový gradient dosahovaný na válci je potom měřen tlakoměrem.

Následující obrázky poskytují bližší představu o sestavě a jednotlivých podrobnostech aparatury.

Obr. 8: Celkový pohled na aparaturu



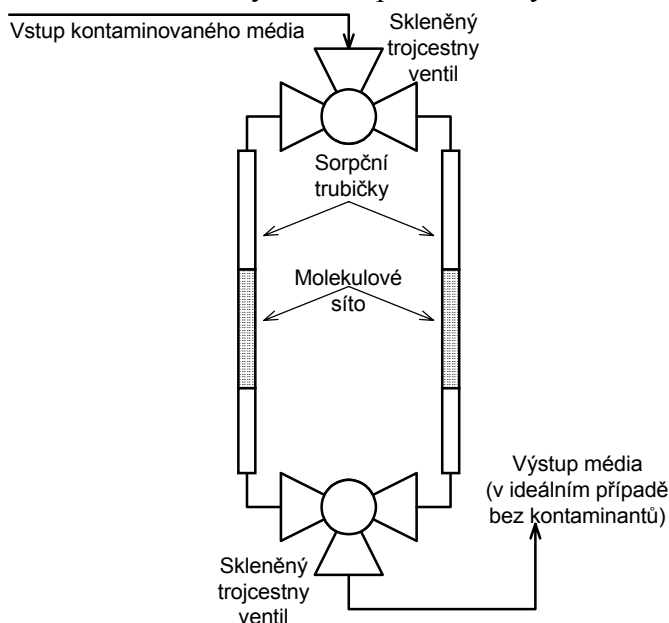
Obr. 9: Detailní pohled na odběrový válec včetně těsnících uzávěrů a vymezovacích vložek



Obr. 10: Detailní pohled na rozebraný kompletní odběrový válec včetně těsnících uzávěrů, vymezovacích vložek, filtračních vložek, těsnících čel a těsnění

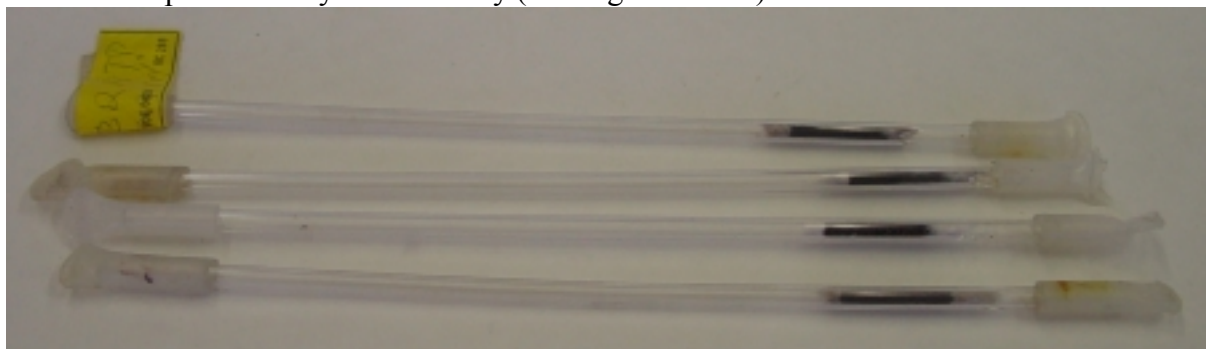


Obr. 11 Detail záchytu na sorpční trubičky



Z Obr. 11 je zřejmý princip tzv. semi-kontinuálního (integračního) vzorkování látek (kontaminantů) vystupujících z kolony. Toto zapojení umožňuje vzorkovat prakticky bez přerušení toku plynů a bez zrušení tlakových poměrů panujících v aparatuře v průběhu zkoušek. Jedná se o zjednodušené schéma, neboť v praxi jsou většinou sorpční trubičky řazeny sériově po dvou, přičemž druhá zabezpečuje systém proti průrazu kontaminantů (a tedy jejich ztrátě) a z toho vyplývajícím nepřesnostem.

Obr. 12: Sorpční trubičky s PE uzávěry (100 mg Carboxen)



IV. Použitá literatura

1. MZP, Kroová, H., Švoma, J. a Gruntorád, J., Zajištění jakosti sanačních prací, (2000).
2. Kaleris, V. a Croise, J., Erratum to "Estimation of cleanup time for continuous and pulsed soil vapor extraction" [Journal of Hydrology 194(1997) 330-356], Journal of Hydrology 219(3-4), 227 (1999).
3. Kaleris, V. a Croise, J., Estimation of cleanup time in layered soils by vapor extraction, Journal of Contaminant Hydrology 36, 105-129 (1999).
4. Kaleris, V., Influence of rate-limited sorption on the cleanup of layered soils by vapor extraction, Journal of Contaminant Hydrology In Press, Uncorrected Proof.
5. Kaleris, V. a Croise, J., Estimation of cleanup time for continuous and pulsed soil vapor extraction, Journal of Hydrology 194(1-4), 330-356 (1997).
6. Herčík, F., Přehled sanačních technologií a jejich vývoj, Odpady 5, 19-21 (1999).
7. Landa, I., Přístupy k sanaci horninového prostředí znečištěného těkavými organickými látkami, EKO 5, 18-20 (1999).
8. Janků, J., Odhad účinnosti ventování při kontaminaci těkavými chlorovanými uhlovodíky, Odpady 4, 12 (1998).

9. Čermák, J., Landa, I., Janků, J. a Kubal, M., Využití vzdušné extrakce při sanaci starých ekologických zátěží, EKO 6, 17 (1999).
10. Janků, J., Kubal, M., Čermák, J., Horsák, J. a Čermáková, H., Laboratorní ventovací zkoušky, návrh metodiky, Odpady 3, 26 (2001).
11. Janků, J., Čermák, J., Kubal, M., Horsák, J., Borýsek, A. a Čermáková, H., Laboratorní zkoušky ventovatelnosti, 60-65 (2001).
12. Kubal, M., Janků, J., Čermák, J. a Landa, I., Metodika laboratorních ventovacích zkoušek, (1999).
13. Kuo, J., Practical Design Calculations for Groundwater and Soil Remediation, (1999).
14. Analysis of Selected Enhancements for Soil Vapor Extraction, 1-246 (2001).
15. Nadim, F., Nadim, A., Hoag, G. E. a Dahmani, A. M., Desorption rate limitation in the extraction of organic molecules from unsaturated soils during soil venting operations, Journal of Contaminant Hydrology 25 (1-2), 21-37 (1997).
16. Burkhard, J. a Kubal, M., Dekontaminační technologie, (1999).
17. Čermák, J., Aplikace head-space metody v kvantitativní analýze těkavých kontaminantů v zeminách, (1998).
18. Clarke, A. N., Wilson, D. J., Clarke, J. H., Reible, D. D., Mutch, R. D. Jr., Scott, J. I., Conner, J. R., dePercin, P. R., Ayen, R. J., Swannstrom, C. P., Palmer, C. R., Hoeppe, R. E., Hinchee, R. E., Norris, R. D. a Oma, K. H., Hazardous waste site soil remediation: Theory and application of innovative technologies, (1994).
19. Wilson, D. J. a Clarke, A. N., Modeling of in situ techniques for treatment of contaminated soils : soil vapor extraction, sparging, and bioventing, (1995).
20. Kovář, M., Staré ekologické zátěže a jejich řešení ve firmě KAP, spol. sr.o., EKO 2, 24-26 (1999).
21. Landa, I., Aktualizace analýzy rizika lokalita Ralsko - letiště Hradčany, metodická příručka prací, 1 (2000).
22. Johnson, P. C., Johnson, R. L., Neaville, C., Hansen, E. E., Stearns, S. M. a Dortch, I. J., An Assessment of Conventional In Situ Air Sparging Pilot Test, Ground Water 35(5), 765-774 (1997).
23. Kvapil, P., Etude du traitement des sols contaminés par des BTEX par la technique du venting, 1-185 (2000).
24. EPA, U. S., Bioventing Principles and Practice, (1995).
25. Herčík, F. a Prokšová, S., Aplikace ventingu a bioventingu při sanaci letiště Hradčany, Odpady 2, 15-17 (1997).
26. Eyk, J. v., Petroleum bioventing, (1997).
27. Rathfelder, K. M., Lang, J. R. a Abriola, L. M., a numerical model MISER for the simulation of coupled physical, chemical and biological processes in soil vapor extraction and bioventing systems, Journal of Contaminant Hydrology 43, 239-270 (2000).
28. Vidic, R. D., Pohland, F. G. a Canadian Society for Civil Engineering., Innovative technologies for site remediation and hazardous waste management :proceedings of the national conference, (1995).
29. Walton, J. C., Casey, D., Anker, C. a LeMone, D., Optimization Of Contaminant Removal For Heterogeneous Systems By Soil Venting, (2001).
30. Wickramanayake, G. B., Risk, regulatory, and monitoring considerations :remediation of chlorinated and recalcitrant compounds (C2-1), (2000).
31. Mohr, D. H. a Merz, P. H., Application of a 2D air flow model to soil vapor extraction and bioventing case studies, Ground Water 33(3), 433 (1995).
32. EPA, U. S., How to Evaluate Alternative Cleanup Technologies for Underground Storage Tank Sites. a Guide for Corrective Action Plan Reviewers, (1995).
33. Filmer, R. W. a Corey, A. T., Transport and retention of virus-sized particles in porous media,(no. 1) (1966).

34. Ferguson, J. F. a Pietari, J. M. H., Anaerobic transformations and bioremediation of chlorinated solvents, *Environmental Pollution* 107, 209-215 (2000).
35. Skubal, K. L., Barcelona, M. J. a Adriaens, P., An assessment of natural biotransformation of petroleum hydrocarbons and chlorinated solvents at an aquifer plume transect, *Journal of Contaminant Hydrology* 49, 151-169 (2001).
36. Heron, G., Zutphen, M. V., Christensen, T. H. a Enfield, C. G., Soil Heating for Enhanced Remediation of Chlorinated Solvents: a Laboratory Study on Resistive Heating and Vapor Extraction in a Silty, Low-Permeable Soil Contaminated with Trichloroethylene, *Environmental Science & Technology* 32, 1474-1481 (1998).
37. McGahey, C. a Bouwer, E. J., Biodegradation of ethylene glycol in simulated subsurface environments, *Water, Science, and Technology* 26(1-2), 41-49 (1992).
38. Dewulf, J., Van Langenhove, H. a Graré, S., Sediment/Water And Octanol/Water Equilibrium Partitioning Of Volatile Organic Compounds: Temperature Dependence In The 2 ± 25 °C Range, *Water Research* 33(10), 2424-2436 (1999).
39. Dewulf, J. a Van Langenhove, H., Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural waters: a review on recent developments of analytical methodology, performance and interpretation of field measurements, *Journal of Chromatography* a 843, 163-177 (1999).
40. Roose, P., Dewulf, J., Brinkman, U. A. T. a Langenhove, H. V., Measurement of Volatile Organic Compounds in Sediments of the Scheldt Estuary and the Southern North Sea, *Water Research* 35(6), 1478-1488 (2001).
41. Ashworth, R. A., Air-water partitioning coefficients of organics in dilute aqueous solutions, *Journal of Hazardous Materials* 18, 25-36 (1988).
42. Gosset, J. M., Measurement of Henry's law constant for C1 and C2 chlorinated hydrocarbons, *Environmental Science & Technology* 21(2), 202-208 (1987).
43. Wilson, D. J., Rodriguez-Maroto, J. M. a Gomez-Lahoz, C., Soil clean up by in-situ aeration. XXIII, Effect of air channeling, *Separation Science and Technology* 30(12), 2491-2508 (1995).
44. Bird, R. B., Stewart, W. E. a Lightfoot, E. N., *Transport phenomena*, (1960).
45. EPA, U. S., *Soil Vapor Extraction, Chapter II, II-1-II-30* (1995).
46. Walton, J. C. a Anker, C. B., Secondary effects of soil venting and potential low cost enhancements, *Ground Water Monitoring and Remediation* (2001).
47. *Soil Survey Laboratory Information Manual, Soil Survey Investigations Report No. 45, Version 1.0* (1995).
48. *Soil Survey Staff, Soil Taxonomy a Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys, Second Edition*, 1999, 1-870 (1999).
49. *Soil Survey Staff, Keys to Soil Taxonomy a Basic System of Soil Classification for Making and Interpreting Soil Surveys, Eighth Edition*, 1998, 1-328 (1999).
50. *United States. Soil Management Support Services. a Virginia Polytechnic Institute and State University. Crop and Soil Environmental Sciences Dept., Keys to soil taxonomy, 4th ed. (no. 19.)* (1990).
51. Wilding, L. P., Smeck, N. E. a Hall, G. F., *Pedogenesis and soil taxonomy*, (11A-11B.) (1983).
52. Schoenberger, P. J., Wysocki, D. A., Benham, E. C. a Broderson, W. D., *Field Book for Describing and Sampling Soil, version 1.1*, 1-182 (1998).
53. Konta, J., *Kvantitativní systém reziduálních hornin, sedimentů a vulkanoklastických usazenin*, 1-375 (1973).
54. *Pitty, A. F., Introduction to Geomorphology*, (1973).
55. *Pitter, P., Hydrochemie*, 2, 1-583 (1990).
56. *Soil Survey Laboratory Methods Manual, Soil Survey Investigations Report No. 42, Version 3.0* (1996).

57. EPA, U. S., Soil Vapor Extraction Technology: Reference Handbook. EPA/540/2-91/003 (1991).
58. Shalders, R., Darcy's Law, (2001).
59. Bear, J. a Verruijt, A., Modelling groundwater flow and pollution: Theory and Applications of Transport in Porous Media, 1, 1-414 (1987).
60. Číslerová, M. a Vogel, T., Transportní procesy, 1-182 (1998).
61. Moore, W. J., Fyzikální chemie, (1979).
62. Tekáč, V., Návod k laboratorním cvičením z analytiky a technologie ochrany ovzduší, (2000).
63. Borovec, Z., Metody laboratorního výzkumu hornin a minerálů, (2001).
64. Čermáková, H., Souhrn k disertační práci, Unpublished Work (2001).
65. Čermák, P., Studie vlivu sulfidace na texturu ZnO, (1998).
66. Čermáková, H., Studium transportních procesů při dekontaminaci zemin metodami ventingu, (1999).
67. Polášková, B., Stanovení sorpčních křivek vybraných těkavých organických látek v zeminách a jejich závislost na fyzikálně – chemických vlastnostech matrice, 1-63 (2000).
68. Ball, W. P., Buehler, C., Harmon, T. C., Mackay, D. M. a Roberts, P. V., Characterization of a sandy aquifer material at the grain scale, J.Contam.Hydrol. 5, 253-295 (1990).
69. Štamberg, K., Modelování migračních procesů v životním prostředí, 1-120 (1998).
70. Černý, S. a Smíšek, M., Rtuťová porosimetrie, Chemické listy 56, 1296-1301 (1962).
71. Nypl, V., Hydrologie, metrologie, pedologie II, (1986).
72. Valsaraj, K. T., Qaisi, K. M., Constant, W. D., Thibodeaux, L. J. a Ro, K. S., Diffusive transport of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from contaminated soil to overlying water, Journal of Hazardous Materials 59, 1-12 (1998).
73. Hálek, V. a Švec, J., Hydraulika podzemní vody, (1973).
74. Kubal, M., Nepublikované materiály k předmětu dekontaminační technologie, Unpublished Work (1998).
75. Arocha, M. A., Jackman, A. P. a McCoy, B. B. J., Adsorption kinetics of toluene on soil agglomerates: Soil as a biporous sorbent, Environmental Science & Technology 30, No.5, 1500-1507 (1996).
76. Morrissey, F. A. a Grismer, M. E., Kinetics of volatile organic compound sorption/desorption on clay minerals, J.Contam.Hydrology 36, 291-312 (1999).
77. Vencelides, Z., Interakce 1,4 - dichlorbenzenu s klastickým sedimentem, (1997).
78. Horáková, M., Analytika vody, (2000).
79. Horáková, M., Lischke, P. a Grünwald, A., Chemické, a fyzikální metody analýzy vody, 2, 1-389 (1989).
80. Lischke, P. a Frank, V., Hydrologie, meteorologie, pedologie I, (1984).
81. Skopp, J., Jawson, M. D. a Doran, J. W., Steady-state aerobic microbial activity as function of soil water content, Soil Sci.Soc.Am.J. 54, 1619-1625 (1990).
82. Linn, D. M. a Doran, J. W., Effect of water filled pore space on carbon dioxide and nitrous oxide production in tilled and nontilled soils, Soil Sci.Soc.Am.J. 48, 1267-1272 (1984).
83. Greaves, J. R. a Carter, E. G., Influence of moisture on the bacterial activities of the soil, Soil Science 10, 361-387 (1920).
84. Peterson, S. M., Lion, L. W. a Shoemaker, C. A., Influence of vapor-phase sorption and diffusion on the fate of trichloroethylene in an unsaturated aquifer system, Environmental Science & Technology 22, 571-578 (1988).
85. Pennel, K. D., Rhue, R. D., Suresh, P., Rao, C. a Johnston, C. T., Vapor phase sorption of p-Xylene and water on soils and clay mineral, Environmental Science & Technology 26, 756-763 (1992).

86. Culver, T. B., Shoemaker, C. A. a Lion, L. W., Impact of vapor sorption on the subsurface transport of volatile organic compounds: a numerical model and analysis, *Water Resources Research* 27(9), 2259-2270 (1991).
87. Corey, A. T., *Mechanics of Immiscible Fluids in Porous Media*, (1985).
88. Schaefer, C. E., Arands, R. R. a Kosson, D. S., Modeling of the gaseous diffusion coefficient in the presence of NAPL, *Journal of Contaminant Hydrology* 33 , 431-437 (1998).
89. Schaefer, C. E., Schmitt, C., Werth, C. J. a Reinhard, M., Binary Desorption Isotherms of TCE and PCE from Silica Gel and Natural Solids , *Environmental Science & Technology* 34(20), 4341-4347 (2000).
90. Brusseau, M. L., Popovicova, J. a Silva, J. A. K., Characterizing Gas-Water Interfacial and Bulk-Water Partitioning for Gas-Phase Transport of Organic Contaminants in Unsaturated Porous Media, *Environmental Science & Technology* 31, 1645-1649 (1997).
91. Rabideau, A. J., Blayden, J. M. a Ganguly, C., Field Performance of Air-Sparging System for Removing TCE from Groundwater , *Environmental Science & Technology* 33, 157-162 (1999).
92. Štěpánek, F., Nepublikované materiály a ústní informace, Unpublished Work (1999).
93. Šváb, M., Souhrn k disertační práci, Unpublished Work (2002).
94. Bohn, H. L., McNeal, B. L. a O'Connor, G. A., *Soil chemistry*, (1979).
95. Heintz, A. a Reinhardt, G., *Chemie a životní prostředí*, (1996).
96. Havelka, B., Ivanc, J. a Knop, K., *Výživa rostlín a hnojení*, (1979).
97. Franks, C. D. a Goings, K. A., *Estimated Soil Organic Matter - Field Method*, (2001).
98. Chiou, C. T., Porter, P. E. a Schmedding, D. W., Partitioning equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water, *Environmental Science & Technology* 17, No. 4, 227-231 (1983).
99. Karickhoff, S. W., Organic pollutant sorption in aquatic systems, *J.Hydraulic Engineer.* 110, 707-735 (1984).
100. Hassett, J. J., Banworth, W. L., Wood, S. G. a Means, J. C., Sorption of alfa-naphtol: Implications concerning the limits of hydrophobic sorption, *Soil Sci.Soc.Am.J.* (1981).
101. Gu, B., Schmitt, J., Liang, L. a McCarthy, J. F., Adsorption and desorption of natural organic matter on iron oxide: mechanisms and models, *Environmental Science & Technology* 28, No. 1, 38-46 (1994).
102. Huang, P. M., Adsorption processes in soil, 1(3), 47-59 (1980).
103. Schindler, P. W. a Stumm, W., The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals, 1(4), 83-110 (1987).
104. Khung, K. H. S. a McBride, M. B., Bounding of chlorophenols on iron and aluminium oxides, *Environmental Science & Technology* 25, No. 4, 702-709 (1991).
105. McBride, M. B., Adsorption of phenols and substituted phenols by iron oxides, *Env.Toxicol.Chem.* 10, No. 4, 441-449 (1991).
106. McKnight, D. M., Bencala, K. E., Feder, G. L. a Thorn, K. A., Sorption of dissolved organic carbon by hydrous alumina and iron oxides occurring at the confluence of Deer River with Snake River, Summit county, Colorado, *Environmental Science & Technology* 26, No. 7, 1388-1397 (1992).
107. Urich, H. J. a Stone, A. T., Oxidation of chlorophenols adsorbed to manganese oxide surfaces, *Environmental Science & Technology* 23. No.4, 421-428 (1989).
108. Zachara, J. M. a et.al, Quinoline sorption to subsurface materials: Role of pH and retention of organic cations, *Environmental Science & Technology* 20, 620-627 (1986).
109. Stevenson, F. J., *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*, 2nd ed. (1982).

110. de Jonge, H. a Mittelmeijer-Hazeleger, M. C., Adsorption of CO₂ and N₂ on soil organic matter: Nature of porosity, surface area and diffusion mechanisms, *Environmental Science & Technology* 30, No. 2, 408-413 (1996).
111. Forstner, U. a Wittmann, G. T. W., Metal pollution in aquatic environment, 1, 1-486 (1979).
112. Nkedi-Kizza, P., Brusseau, M. L. a Hornsby, A. G., Nonequilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals and through soil column with aqueous and mixed solvent phase, *Environmental Science & Technology* 23, No. 7, 814-820 (1989).
113. Lafrance, P., Banton, O., Campbell, P. G. C. a Villeneuve, J. P., a complexation - adsorption model describing the influence of dissolved organic matter on mobility of hydrophobic compounds in groundwater, *Water Sci. Technol.* 22(6) (1990).
114. Abdul, A. S., Gibson, T. L. a Rai, P. N., Use of humic acid to remove organic contaminants from hydrogeologic systems, *Environmental Science & Technology* 24, No. 3 (1990).
115. Abdul, A. S. a Gibson, T. L., Laboratory studies of surfactant-enhanced washing of polychlorinated biphenyls from sandy materia, *Environmental Science & Technology* 25, No. 4, 665-671 (1991).
116. Nzungu, V. A., Voudrias, E., Nkedi-Kizza, P., Wamper, J. M. a Weaver, C. E., Organic cosolvent effects on sorption of hydrophobic organic chemicals by organoclays, *Environmental Science & Technology* 30, No. 1, 89-96 (1996).
117. Tipping, E., The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta* 45, 191-199 (1981).
118. Schnitzer, M. a Khan, S. U., Soil organic matter, 1, -319 (1978).
119. Brown, M. J. a Burris, D. R., Enhanced organic contaminant sorption on soil treated with cationic surfactants, *Ground Water* 34, No. 4, 734-744 (1996).
120. EPA, U. S., Sample preparation for volatile organic compounds, EPA METHOD 5000, (2001).
121. Werth, C. J. a Reinard, M., Effects of Temperature on Trichlorethylene Desorption from Silica Gel and Natural Sediments, *Environmental Science & Technology* 31, 689-696 (1997).
122. Ruthven, D. M., Principles of Adsorption and Adsorption Processes, 82-83 (1984).
123. Hassett, J. J. a Banwart, W. L., Reactions and Movement of Organic Chemicals in Soils, *Soil Science Society of America* 22, 31-34 (1989).
124. Janků, J., *Analytika odpadů*, (1999).
125. Volka, K., Popl, M., Hejtmánek, M., Karlík, M., Ksandr, Z., Kučera, Z. a Polej, B., *Instrumentální analýza*, 1, 5-295 (1986).
126. Fortunati, G. U., Banfi, C. a Pastureni, M., *Fresenius' J. Anal. Chem.*, 348 (1-2), 86-100, 1994 384(1-2), 86-100 (1994).
127. Brown, L. E. a Reinsch, T. G., *ASTM Spec. Tech. Publ.*, STP 1162(32), 40 (1993).
128. Burton, G. A. Jr., In *Sediment Toxicity Assessment*, 37-66 (1992).
129. Janků, J., *Analytické hodnocení odpadů*, *Odpady* 2, 13-14 (1998).
130. McBratney, A. B. a Laslett, G. M., *Soil Environ.* 1, 435-439 (1993).
131. Lame, F. P. J. a Defize, P. R., *Environmental Science & Technology* 27(10), 2035-2044 (1993).
132. Skalski, J. R. a Word, J. Q., *Environ. Toxicol. Chem.* 13(1), 9-15 (1994).
133. Northcott, G. L. a Jones, K. C., Spiking hydrophobic organic compounds into soil and sediment: a review and critique of adopted procedures, *Env. Toxicol. Chem.* 19, 2418-2430 (2000).

134. Northcott, G. L. a Jones, K. C., Developing a standard spiking procedure for the introduction of hydrophobic organic: a review and critique of adopted procedures, *Env.Toxicol.Chem.* 19, 2409-2417 (2000).
135. Northcott, G. L. a Jones, K. C., Partitioning, extractability, and formation of nonextractable PAH residues in soil. 1. Compound differences in aging and sequestration, *Environmental Science & Technology* 35(6), 1103-1110 (2001).
136. EPA, U. S., METHOD 3540C SOXHLET EXTRACTION, Revision 3 December 1996 (1996).
137. Hajšlová, J., Holadová, K., Kocourek, V. a Poustka, J., Separací a analytické metody v ochraně životního prostředí, (1996).
138. Acierno, D., Barba, A. A., d'Amore, M., Fiumara, V. a Pinto, I. M., On the Role of Dielectric Properties in Remediating a VOC's Contaminated Soil by Microwave Application, (2002).
139. Amaral, O., Olivella, L., Grimalt, J. a Albaiges, J., Combined solvent extraction-purge and trap method for the determination of volatile organic compounds in sediments, *Journal of chromatography A*, 675, 177-187 (1994).
140. Voice, T. a Kolb, B., Static and Dynamic Headspace Analysis of Volatile Organic Compounds in Soil, *Environmental Science & Technology* 27, 709-713 (1993).
141. Hajšlová, J., Alterová, K., Křivánková, J. a Godula, M., Aplikace chromatografických metod ve stopové analýze pesticidů, 105-123 (1999).
142. EU, EU Council Directive 94/43/EC, 43/EC (1994).
143. EPA, U. S., METHOD 5030B PURGE-AND-TRAP FOR AQUEOUS SAMPLES, Revision 2 (1996).
144. Jankovský, M. a Kovář, J., Stanovení ropných uhlovodíků (PAH) v půdách snadno a rychle, *EKO* 6, 12-16 (1999).
145. Yang, Y., Hawthorne, S. B. a Miller, D. J., Comparison of sorbent and solvent trapping after supercritical fluid extraction of volatile petroleum hydrocarbons from soil, *J.Chromatogr.A* 699, 265-276 (1995).
146. Scharf, E. a Markelov, M., Headspace and theory, <None Specified> (1999).
147. Scharf, E., Markelov, M. a Talanker, L. E., No. 206 (1983).
148. Ioffe, B. V. a Vitenberg, A. G., (1983).
149. Ioffe, B. V., *Zh.Anal.Khim.* (1663) (1981).
150. Ioffe, B. V., New applications of gas chromatographic headspace analysis, *Journal of chromatography* 290, 363-375 (1984).
151. Ioffe, B. V., Bystrova, G. I. a Zenkevich, I. G., Parofaznyj Analiz Metodom Diskretnoj Gazovoj Ekstrakcii s Promezutocnym Koncentrirovaniem, *Zhurnal Analyticeskoj Chimii* 36, 306-310 (1985).
152. Isidorov, V. A., Zenkevich, I. G. a Ioffe, B. V., Volatile hydrocarbons in the urban air, *Gig.Sanit.* (1), 19-21 (1981).
153. Vitenberg, A. G., Tsibul'skaia, I. A. a Ioffe, B. V., Gas chromatographic vapor-phase analysis of volatile fatty acids in clinical material for rapid diagnosis of anaerobic infections, *Lab Delo* (3), 151-154 (1985).
154. Vitenberg, A. G., Stolbovoi, A. V., Ioffe, B. V., Kocherovets, V. I. a Tsibul'skaia, I. A., Head-space gas chromatographic analysis in the rapid diagnosis of anaerobic infections, *Zh.Mikrobiol.Epidemiol.Immunobiol.* (1), 20-24 (1986).
155. Drozd, J. a Novák, J., Nepřímé stanovení těkavých složek kondenzovaných materiálů analýzou koexistující plynné fáze, *Chemické listy* 75, 1148-1158 (1981).
156. Stuart, J. D., Miller, M. E. a Williams-Burnett, M. L., The effect of various soil matrices on the analysis of VOC by automated static headspace/gas chromatography, *J.Soil Contamination* 6(5), 439-463 (1997).
157. EPA, U. S., Field Measurements, (1986).

158. Minnich, M. M., Schumacher, B. A. a Zimmerman, J. H., Comparison of Soil VOCs measured by Soil gas, heated headspace, and methanol extraction techniques, <None Specified> 6(2), 187-203 (1997).
159. Hiatt, M. H. a Farr, C. M., Volatile organic compound determinations using surrogate-based correction for method and matrix effects, *Analytical Chemistry* 67, 426-433 (1995).
160. Lukačovič, L., Mikulas, M., Vanko a. a Kiss, G., Application of headspace gas chromatography to the determination of chlorinated hydrocarbons in waste waters, *Journal of chromatography* 207, 373-377 (1981).
161. Dietz, E. A. a Singley, K. F., Determination of chlorinated hydrocarbons in water by headspace gas chromatography, *Analytical Chemistry* 51(11), 1809-1814 (1979).
162. Charles, M. J. a Simmons, M. S., Recovery studies of Volatile Organics in Sediments Using Purge and Trap, *Analytical Chemistry* 59/no 8 (1987).
163. Banerjee, D. K. a Gray, M. R., Analysis of Hydrocarbon-Contaminated Soil by Thermal Extraction-Gas Chromatography, *Environmental Science & Technology* 31, 646-650 (1997).
164. EPA, U. S., Volatile organic compounds in soils and other solid matrices using equilibrium headspace analysis, EPA METHOD 5021, (2001).
165. EPA, U. S., Method 3810 HEADSPACE, (1986).
166. Matich, A. J., Rowan, D. D. a Banks, N. H., Solid phase microextraction for quantitative headspace sampling of apple volatiles, *Analytical chemistry* 68(23), 4114-4118 (1996).
167. Overton, S. W. a Manura, J. J., Analysis of volatile organics in cooking oils by thermal desorption gas chromatography-mass spectrometry, *J.Agric.Food Chem.* 43(5), 1314-1320 (1995).
168. Opravilová, M., Aplikace head - space metody v kvantitativní analýze těkavých kontaminantů v zeminách, (1997).
169. McAuliffe, C., GC determination of solutes by multiple phase equilibration, *Chem.Tech.* 1, 45-51 (1971).
170. Gudat, A. E. a Brillante, S. M., Multiple headspace extraction-capillary gas chromatography for the quantitative determination of volatiles in PBlid matrices, Hewlett Packard Application Note 228-356, 1996., 228-356 (1996).
171. Kolb, B. a Ettre, L. S., Theory and Practice of Multiple Headspace Extraction, *Chromatographia* 32(11/12), 505-509 (1982).
172. Chang, L. I. a Klee, M. S., Purge and trap GC-MS determination of trace volatile compounds in drinking water using the HP 5973 series MSD and volatile interface, <None Specified> , 228-381 (1997).
173. Matisová, E. a Škrabáková, S., Analýza mnohozložkových zmesí kapilární GC vo vzorkách životného prostredia, *Slovnaft Dnes* 37(1), 88-95 (1995).
174. Wasik, S. P., *J.Chromatogr.Sci.* 12, 845 (1974).
175. Kostianen, R., Effect of operating parameters in purge and trap GC-MS of polar and nonpolar organic compounds, *Chromatographia* 38, 709 (1994).
176. Hiatt, M. H., *Analytical Chemistry* 53, 1541-1543 (1981).
177. Djozan, D. J. a Assadi, Y., Optimization of the gas stripping and cryogenic trapping method for capillary gas chromatographic analysis of traces of volatile halogenated compounds in drinking water, *Journal of chromatography* 697, 525-532 (1995).
178. Rothweiler, B., The use of static and dynamic headspace sampling for the trace analysis of volatile organic pollutants in environmental samples, Hewlett Packard Application Note , 228-261 (1994).
179. Janků, J., Čermák, J., Kubal, M. a Horsák, J., Problematika analýzy těkavých kontaminantů v zeminách, 37 (1999).
180. Carboxen 569 Breakthrough Volume Data , (2001).

181. Davis, P. L., J.Chromatogr. 8, 423 (1970).
182. Gilliver, P. J. a Nursten, H. E., Chem.Ind. 541 (1971).
183. Maier, H. G., Eine Fehlermöglichkeit bei der Kopfraumanalyse, J.Chromatogr. 50, 329 (1970).
184. Keeley, D. F., Hoffpaur, M. A. a Meriwether, J. R., Analytical Chemistry 58, 1258-1259 (1985).
185. EPA, U. S., Closed-system purge-and-trap and extraction for Volatile organics in soil and waste samples, EPA Method 5035, 1-24 (1996).
186. Boyd, B. A. A., Meng, C., Yu, Z. L., Zhang, Z. a M.J.Yang, J. B., Environmental Science & Technology 28(13), 569A-574A (1994).
187. Zhang, Z. a Pawliszyn, J., Analytical Chemistry 65, 1843-1852 (1993).
188. Arthur, C. L., Killam, L. M., Buchholz, K. D. a Pawliszyn, J., Analytical Chemistry 64, 1960-1966 (1992).
189. Čermáková, H., Čermák, J., Janků, J. a Kubal, M., Přehled „head-space“ metod v analytice životního prostředí, EKO 2 , 16 (2000).
190. Sedláková, J., Matisová, E. a Slezáčková, M., Chemické listy 92, 633-642 (1998).
191. Sungwoo, P., Baeseck, S., Jaehoon, Y., Namyee, K., Hosang, S., Wansoo, H. a Ilkwang, K., Anal.Sci.Technol. 10(1), 1-8 (1997).
192. Zhanming, F., Tingyu, W., Shixu, W. a Songhua, N., Fenxi Shiyanshi 15(4), 65-67 (1996).
193. Fustinoni, S., Giampiccolo, R., Pulvirenti, S., Buratti, M. a Colombi, A., Head-space solid-phase microextraction for the determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in urine, J.Chromatogr., B: Biomed.Sci.Appl. 723(1+2), 105-115 (1999).
194. Mortensen, B. a Nilsen, O. G., Allometric species comparison of toluene and n-hexane metabolism: prediction of hepatic clearance in man from experiments with rodent liver S9 in a head space vial equilibration system, Pharmacol.Toxicol. 82(4), 183-188 (1998).
195. Mortensen, B., Loekken, T., Zahlse, K. a Nilsen, O. G., Comparison and in vivo relevance of two different in vitro head-space metabolic systems: liver S9 and liver slices, Pharmacol.Toxicol. 81(1), 35-41 (1997).
196. Fustinoni, S., Buratti, M., Giampiccolo, R., Pulvirenti, S. a Colombi, A., [Biological monitoring of exposure to solvents: a method for the gas- chromatographic determination of aromatic hydrocarbons in the blood and urine], Med.Lav. 87(1), 63-75 (1996).
197. Lee, X.-P., Kumazawa, T., Kurosawa, T., Akiya, K., Akiya, Y., Furuta, S. a Sato, K., Simple extraction of methanol in human whole blood by head-space solid-phase microextraction (SPME), Jpn.J.Forensic Toxicol. 16(1), 64-68 (1998).
198. Madro, R., Buszewicz, G., Czekajska-Luckiewicz, H. a Krajka, A., Relations between water content in a blood sample and ethanol determination results, Z Zagadnien Nauk Sadowych 35, 129-139 (1997).
199. Gomolka, E., Pach, J. a Piekoszewski, W., Comparison of head-space and head-space-SPME techniques for determination of low concentrations of alcohols in blood by means of gas chromatography method., Z Zagadnien Nauk Sadowych 38(26), 35 (1998).
200. Chen, X. a Huang, W., Study on influence of N2O on concentration of enflurane in blood during uptake of anesthetic mixture by head-space gas chromatography., Fujian Fenxi Ceshi 6(4), 764-767 (1997).
201. Angerosa, F., Di Giacinto, L., Vito, R. a Cumitini, S., Sensory evaluation of virgin olive oils by artificial neural network processing of dynamic head-space gas chromatographic data., J.Sci.Food Agric. 72(3), 323-328 (1996).
202. Iwasaki, Y., Harasaki, T., Tsuru, J., Hisano, H. a Ikeda, Y., Determination of DCIP in vegetables using solid-phase micro extraction and capillary GC/MS, Shokuhin Eiseigaku Zasshi 38(5), 347-350 (2002).

203. Munari, M., Mastrocola, D., Nicoli, M. C. a Severini, C., Kinetics of formation of volatile compounds during coffee roasting, *Ind.Aliment.* 36(358), 454-459 (1997).
204. Conte, L. S., Bortolomeazzi, R., Moret, S., Sabatini, A. G. a Marcazzan, G. L., Application of solid-phase microextraction in the determination of phenol in honey, *Riv.Sci.Aliment.* 26(3/4), 97-102 (1997).
205. Lambert, C. a Larroque, M., Dynamic head-space analysis of epoxy coatings for food usage, *Sci.Aliments* 17(5), 457-469 (1997).
206. Orzechovska, G. E., Poziomek, E. J. a Tersol, M., *Procec.ERDEC Sci.Conf.Chem.Biol.Def.Res.*, 905-910 (1998).
207. Saito, Y., Tanemura, I., Ueda, H. a Sato, T., Simultaneous determination of the stability constants for fragrance materials with 2-hydroxypropyl- β -cyclodextrin by static head-space gas chromatography., *Chem.Pharm.Bull.* 46(7), 1177-1179 (1998).
208. Ehara, Y., Oguri, N., Saito, S. a Marumo, Y., Purge and trap/GC for the forensic analysis of lipstick, *Bunseki Kagaku* 46(9), 733-736 (1997).
209. Censullo, A. C., Jones, D. R. a Wills, M. T., Direct VOC analysis of water-based coatings by gas chromatography and solid-phase microextraction, *J.Coat.Technol.* 69(869), 33-41 (1997).
210. Hinz, D. C., Kwarteng-Acheampong, W. a Wenclawiak, B. W., *Fresenius' J.Anal.Chem.* 364(7), 641-642 (1999).
211. Wardencki, W., Problems with the determination of environmental sulphur compounds by gas chromatography, *Journal of Chromatography* a 793(1), 1-19 (1998).
212. Hauff, K., Fischer, R. G. a Ballschmiter, K., Determination of C1-C5 alkyl nitrates in rain, snow, white frost, lake, and tap water by a combined codistillation head-space gas chromatography technique. Determination of Henry's law constants by head-space GC., *Chemosphere* 37(13), 2599-2615 (2002).
213. Noma, Y., Leaching test of volatile organic compounds in industrial wastes, *Hiroshima-ken Hoken Kankyo Senta Kenkyu Hokoku* 5, 35-39 (1997).
214. Mortensen, B., Osvoll, P. O., Woldbaek, T., Zahlse, K., Eide, I. a Nilsen, O. G., In vitro screening for metabolic interactions among frequently occurring binary mixtures of volatile organic chemicals in Norwegian occupational atmosphere, *Pharmacol.Toxicol.* 83(2), 49-56 (1998).
215. Milina, R., Stoianova, O. a Pavlova, A., Quantitative trace analysis of volatile aromatic hydrocarbons in water, *Anal.Lab.* 7(1), 36-39 (2002).
216. Wistrom, A. O., Chou, T., Chang, D. P. Y. a Schroeder, E. D., a method for measuring haloform formation during wastewater chlorination, *Water Research* 30(12), 3146-3151 (1996).
217. Imanishi, K. a Saito, K., The improvement of the head space/gas chromatographic/mass spectrometric method for the simultaneous analysis of volatile organic compounds in environmental water samples, *Nara-ken Eisei Kenkyusho Nenpo* 30, 54-52 (1996).
218. Sukesan, S. a Watwood, M. E., Effects of hydrocarbon enrichment on trichloroethylene biodegradation and microbial populations in finished compost, *J.Appl.Microbiol.* 85(4), 635-642 (1998).
219. Risholm-Sundmann, M., Lundgren, M., Vestin, E. a Herder, P., Emissions of acetic acid and other volatile organic compounds from different species of solid wood, *Holz Roh-Werkst.* 56(2), 125-129 (2002).
220. Klopogge, J. T., Korbijn, L. a Koster, T. P. M., Head-space gaschromatography, a quick and simple method to screen adsorption capabilities of porous materials: adsorption of chlorbenzene on modified montmorillonite, *Applied Clay Science* 12(1-2), 85-91 (1997).

221. Saito, Y., Yoshihara, K., Tanemura, I., Ueda, H. a Sato, T., Determination of the stability constants of benzene and alkylbenzenes with α -cyclodextrin by static head-space gas chromatography, *Chem.Pharm.Bull.* 45(10), 1711-1713 (1997).
222. Yoshihara, K., Tanemura, I., Saito, Y., Ueda, H. a Sato, T., a new competitive method using static head-space gas chromatography for the determination of cyclodextrin complex stability constants, *Chem.Pharm.Bull.* 45(12), 2076-2078 (1997).
223. Jiang, L. a Xin, R., Determination of trace quantities of hydrogen in cooling water from nuclear heating reactor by head space gas chromatography, *Fenxi Shiyanshi* 16(3), 48-50 (2002).
224. Apitz, S. E., Borbridge, L. M., Theriault, G. A. a Lieberman, S. H., Remote in situ determination of in soils: field results and laboratory investigations, *Analysis* 20, 461-474 (1992).
225. AAC Trinity, Sediment Sample Collection and Methanol Preservation for Volatile Analysis, USEPA SW-846 Method 5035 (2001).
226. Couch, M. W., Schmidt, C. J. a Wasdo, S. C., a comparison of sampling techniques for VOCs in soil, *Advances in Environmental Research* 4, 97-102 (2000).
227. Prjanisnikov, N. a Telnow, S. M., *Zeitschr.Anal.Chem.* 76, 161 (1929).
228. Volf, M. B. a Beran, M., Laboratorní sklo, jeho konstrukce, kalibrace, funkce a užití, II. díl, (1960).
229. Direct, s. r. o., Coulometr WT 901 Stanovení obsahu vody, (1996).
230. Malijevský, A., Novák, P. J., Labík, S. a Malijevská, I., Breviář fyzikální chemie, 1-509 (1 A.D.).
231. Ball, W. P., Equilibrium sorption and diffusion rate studies with halogenated organic chemicals and sandy aquifer material, 1, 1-356 (1989).
232. Hovorka, S. a Dohnal, V., Determination of Air-Water Partitioning of Volatile Halogenated Hydrocarbons by the Inert Gas Stripping Method, <None Specified> (1999).
233. Lange, N. A., Handbook of chemistry, (1967).
234. Klikorka, J., Hájek, B. a Votinsky, J., Obecná a anorganická chemie, 1, 1-491 (1985).
235. Bugros, W. D., Novák, J. T. a Berry, D. F., Reversible sorption and irreversible binding of naphthalene and alpha-naphthol to soil: Elucidation of processes, *Environmental Science & Technology* 30, No. 4, 1205-1211 (1996).
236. Westall, J. C., Adsorption mechanisms in aquatic surface chemistry, 1(1), 3-32 (1987).
237. Bolt, G. H. a Van Riemsdijk, W. H., Surface processes in soil, 1(6), 127-166 (1987).
238. Kepák, F., Sorpce a koloidní vlastnosti radionuklidu ve vodných roztocích, 1, -171 (1985).
239. Parsons, R., The electric double layer at the solid-solution interface, 1(2), 33-48 (1987).
240. Borovec, Z., Trace elements accumulation in clay minerals, 1, 201-208 (1982).
241. Borovec, Z., Vliv vyměnných kationtů na vazbu iontů těžkých kovů kaolinitem, illitem a montmorillonitem, *Acta Universitatis Carolinae Konta*, No. 1-2, 81-100 (1982).
242. Bourgh, A. C. M., Metals in aquatic and terrestrial systems: sorption, speciation, and mobilization, 1(1), 3-32 (1988).
243. Chiou, C. T., Malcolm, R. M., Briton, T. I. a Kile, D. E., Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids, *Environmental Science & Technology* 20, No.5, 502-508 (1986).
244. Chiou, C. T., Kile, D. E., Briton, T. I., Malcolm, R. M. a Leenheer, J. A., a comparison of water solubility enhancement of organic solutes by aquatic humic materials and commercial humic acids, *Environmental Science & Technology* 21, No.12, 1231-1234 (1987).
245. Tanford, C., The hydrophobic effect, (1980).
246. Stumm, W. a Morgan, J. J., Aquatic chemistry, 2 (1981).
247. Stumm, W., Chemistry of solid-water interface, (1992).

248. Mackay, D. M., Solubility, partition coefficients, volatility, and evaporation rates,1(2), 31-46 (1980).
249. Schwarzenbach, R. P., Gschwend, P. M. a Imboden, D. M., Environmental organic chemistry, (1993).
250. Murphy, E. M., Zachara, J. M. a Smith, S. C., Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds, Environmental Science & Technology 24, No. 10, 1507-1516 (1990).
251. Steinberg, S. M., Schmeltzer, J. S. a Kreamer, D. K., Sorption of Benzene and Trichloroethylene (TCE) on a Desert Soil: Effects of moisture and Organic Matter, Chemosphere 33, 961-980 (1996).
252. Maraqua, M. A., Wallace, R. B. a Voice, T., Effects of residence time and degree of water saturation on sorption nonequilibrium parameters, J.Contam.Hydrology 36, 53 (1999).
253. Batterman, S., Kulshrestha, A. a Cheng, H., Hydrocarbon vapor transport in Low moisture soils, Environmental Science & Technology 29, 171-180 (1995).
254. Mackay, D., Wan - Zing, S. a Kuo - Ching, M., Illustrated Handbook of physical – chemical properties and environmental fate for organic chemicals, (1995).
255. Chiou, C. T., Schmedding, D. W. a Manes, M., Partitioning of organic compounds in octanol-water system, Environmental Science & Technology 16, No. 1, 4-10 (1982).
256. Chiou, C. T., Partitioning coefficients of organic compounds in lipid-water systems and correlations with fish bioconcentration factor, Environmental Science & Technology 19, No.1, 57-62 (1985).
257. Chiou, C. T. a Schmedding, D. W., Partitioning of organic compounds in Octanol - water system, Environmental Science & Technology 19, No. 1, 57-62 (1985).
258. Costanza, M. S. a Brusseau, M. L., Contaminant Vapor Adsorption at the Gas-Water Interface in Soils, Environmental Science & Technology 34(1) (2000).
259. Čermáková, H., Janků, J., Kubal, M. a Čermák, J., Teoretické posouzení použitelnosti techniky statické head-space při analýze těkavých organických látek v zeminách, Chemické listy 12, 814-817 (2001).
260. Kulhánek, A., Stanovení sorpčních křivek těkavých organických látek v zeminách a jejich závislost na fyzikálně-chemických vlastnostech matrice, (2001).
261. EPA, U. S., Compendium of Methods for the Determination of Toxic Organic Compounds in Ambient Air Second Edition Compendium Method TO-17 Determination of Volatile Organic Compounds in Ambient Air Using Active Sampling Onto Sorbent Tubes , (1999).
262. Elfvendahl, S., Kylin, H., Kishimba, M. A. a Mihale, M., Environmental Contamination from Obsolete Stocks of Pesticides- a Case Stud at Vikuge Farm. Tanzaia., (2001).
263. Mervart, M. a Šob, J., Chemické tabulky, vlastnosti prvků, anorganických a organických sloučenin, (1955).
264. CRC Handbook of Chemistry and Physics, (1999).
265. Čermáková, H., Ztráty VOCs na perforovaných silikonových septech s teflonovým pokrytím , Unpublished Work (2001).
266. Míka, V., Neužil, L. a Vlček, J., Sbíрка příkladů z chemického inženýrství, (1978).
267. Ministerstvo Životního Prostředí, Postup zpracování analýzy rizika,Zpravodaj MŽP 8/1996 (1996).
268. Kroupa, A. a Kulhánek, A., Určení sorpční křivky tetrachlorethylenu na jílovité zemině a její použití při laboratorním posouzení ventovatelnosti, studentská vědecká odborná činnost(1999).
269. Čermáková, H., Kubal, M., Janků, J., Čermák, J. a Borýsek, A., The Distribution of Tetrachlorethylen in Artificial Soil - Application in Static Headspace Analysis, Environmental Toxicology and Chemistry in press (2001).

-
270. Harper, B., Stiver, W. H. a Zytner, R. G., The Influence of Soil Water Content on Soil Vapour Extraction Performance, (1996).
271. Dindal, A. B., Ma, C. Y., Skeen, T. J. a Jenkins, R. A., Novel Calibration Technique for Headspace Analysis of Semivolatile Compounds, J.Chromatogr. 793, 397-402 (1998).
272. Česká rafinérská, Katalog výrobků, (1999).
273. ČSN, ČSN 65 6520, (1987).
274. Nazarev, N. V., Chemické jedy v průmyslu I, (1959).
275. Benzina, s. p., Katalog výrobků, (1991).
276. Skácel, F., Tekáč, V. a Bičák, T., Nová vyhláška MŽP k provozu zdrojů znečištění ovzduší těkavými organickými látkami, 16-19 (2001).
277. Pitter, P., Hydrochemické tabulky,1, 1-320 (1990).
278. Boethling, R. S. a Mackay, D., Handbook of property estimation methods for chemicals : environmental and health sciences, (2000).
279. Landa, I., Vliv legislativních předpisů na rozvoj analytických metod, Analytická data a jejich využití v praxi, Seč, Halousková, O., (Edit), (2002)
280. Etapová zpráva: Ověření účinnosti ventingu nesaturované zóny na lokalitě základního závodu OEZ Letohrad s.r.o., (1999)