

# SORPCIA

## PRIEMYSELNÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK V PÔDACH A SEDIMENTOCH



EDGAR HILLER  
SLAVOMÍR ČERŇANSKÝ  
VERONIKA TATARKOVÁ

2011

Vydanie tejto publikácie podporili granty Kultúrnej a edukačnej grantovej agentúry MŠVVaŠ SR č. 3/7234/09 s názvom "Informačné technológie ako nástroj vzdelávania v oblasti hodnotenia environmentálnych a ekologických rizík a ozdravovania životného prostredia" a Vedeckej grantovej agentúry MŠVVaŠ a SAV č. 1/0492/11 s názvom "Retenčné a degradačné charakteristiky vybraných herbicídov v poľnohospodárskych pôdach Žitného ostrova".

## **Sorpcia priemyselných organických látok v pôdach a sedimentoch**

© doc. RNDr. Edgar Hiller, PhD., Mgr. Slavomír Čerňanský, PhD., Mgr. Veronika Tatarková

Recenzenti:

prof. RNDr. Agáta Fargašová, DrSc.

prof. Ing. Peter Fečko, CSc.

Vydala: Univerzita Komenského v Bratislave

1. vydanie, 2011

Náklad: 300 ks

*Za odbornú a jazykovú stránku publikácie zodpovedajú autori.*

**ISBN: 978-80-223-3110-4**

# Obsah

## SLOVO NA ÚVOD

<b>1. SYNTETICKÉ ORGANICKÉ LÁTKY</b>	<b>1</b>
1.1. KLASIFIKÁCIA ORGANICKÝCH LÁTOK A NIEKTORÉ PŘÍKLADY	2
1.1.1. <i>Uhl'ovodíky</i>	2
1.1.2. <i>Halogénderiváty</i>	5
1.1.3. <i>Zlúčeniny kyslíka</i>	7
1.1.4. <i>Zlúčeniny dusíka</i>	11
1.1.5. <i>Zlúčeniny síry</i>	14
1.1.6. <i>Zlúčeniny fosforu</i>	16
1.1.7. <i>Zlúčeniny s komplexnou stavbou</i>	17
<b>2. PEVNÉ FÁZY PRÍTOMNÉ V ŽIVOTNOM PROSTREDÍ</b>	<b>19</b>
2.1. ORGANICKÝ MATERIÁL	19
2.1.1. <i>Identifikovateľný materiál biogénneho pôvodu</i>	21
2.1.2. <i>Humínové látky</i>	21
2.1.3. <i>Geopolyméry: kerogén a uhlie</i>	23
2.1.3.1. Kerogén a bitumén (organická hmota v sedimentoch)	23
2.1.3.2. Uhlie	27
2.1.4. <i>Organický materiál vzniknutý voľným spálením a pyrolýzou</i>	28
2.2. ANORGANICKÝ MATERIÁL	30
2.2.1. <i>Fylosilikáty (Ílové minerály)</i>	31
2.2.1.1. Podskupina kaolinitu	32
2.2.1.2. Podskupina dioktaedrických smektitov	36
2.2.1.3. Skupina vermikulitu	39
2.2.1.4. Skupina sľúd	39
2.2.1.5. Skupina chloritov	40
2.2.1.6. Alofán a Imogolit	41
2.2.2. <i>Oxidy železa, hliníka a mangánu</i>	43
<b>3. SORPCIA ORGANICKÝCH LÁTOK V PÔDACH A SEDIMENTOCH</b>	<b>48</b>
3.1. ÚVOD	48
3.2. EXPERIMENTÁLNE METÓDY STANOVENIA SORPCIE	49
3.2.1. <i>Statický režim – nádobkové experimenty</i>	49
3.2.2. <i>Dynamický režim – pôdne kolóny a reaktory</i>	52
3.3. KVANTIFIKÁCIA SORPČNÝCH PROCESOV	56
3.4. MECHANIZMY INTERAKCIE ORGANICKÝCH LÁTOK S ORGANICKOU HMOTOU	60
3.4.1. <i>Iónová väzba (Katiónová výmena)</i>	62
3.4.2. <i>Vodíkový mostík</i>	62
3.4.3. <i>Donor–akceptorové viazanie</i>	63
3.4.4. <i>Kovalentné väzby</i>	65
3.4.5. <i>Ligandová výmena (Katiónový mostík)</i>	67
3.4.6. <i>Interakcia typu dipól–dipól a van der Waalsove sily</i>	67
3.4.7. <i>Hydrofóbne mechanizmy retencie</i>	68
3.5. SORPCIA NEUTRÁLNYCH ORGANICKÝCH LÁTOK Z VODY V ORGANICKEJ HMOTE	68
3.5.1. <i>Vplyv celkového obsahu organickej hmoty v pôdach a sedimentoch</i>	71
3.5.2. <i>Kvalitatívne vlastnosti organickej hmoty a ich vzťah k sorpcii</i>	75

3.5.3. Stanovenie hodnôt $K_{oc}$ z $K_{ow}$ a $S_w$ .....	84
3.5.4. Vplyv iónovej sily roztoku ( $I$ ) .....	90
3.5.4.1. Rozpusťnosť vo vode.....	90
3.5.4.2. Sorpcia ako funkcia salinity .....	93
3.5.5. <i>Reziduálny uhlík a jeho úloha v sorpcii organických látok</i> .....	96
3.5.5.1. Sorpcia v čistých formách reziduálneho uhlíka a geopolyméroch.....	97
3.5.5.2. Sorpcia reziduálnym uhlíkom a geopolymérmí: dôsledky pre distribúciu organických látok v životnom prostredí.....	104
3.5.5.3. Dôsledky účinnej sorpcie organických látok reziduálnym uhlíkom pre ich bioakumuláciu, biologický rozklad, toxicitu a celkovú retenciu.....	107
3.5.6. <i>Vplyv teploty na sorpciu organických látok v pôdach a sedimentoch</i> .....	116
3.5.6.1. Kvantifikácia závislosti sorpcie od teploty .....	117
3.5.6.2. Sumarizácia a interpretácia výsledkov o vplyve teploty na sorpciu .....	118
3.5.7. <i>Vplyv organických rozpúšťadiel</i> .....	122
3.5.8. <i>Vplyv rozpustenej organickej hmoty (DOM)</i> .....	125
3.5.8.1. Rozdiely medzi pevnou a rozpustenou organickou hmotou .....	126
3.5.8.2. Interakcie v sústave organická látka – DOM – pevná fáza .....	126
3.5.8.3. Kvalitatívne vlastnosti DOM a jej vplyv na sorpciu organických látok .....	129
3.5.8.4. Kvantita DOM a jej vplyv na sorpciu organických látok.....	133
3.5.8.5. Vplyv vlastností organických kontaminantov .....	134
3.5.8.6. Vplyv vlastností prostredia na sorpciu organických látok na DOM .....	136
3.6. ORGANICKÉ KYSELINY A ZÁSADY – DISOCIAČNÉ KONŠTANTY, ŠPECIÁCIA A ROZPUSTNOSŤ VO VODE, ROZDELOVACIE ROVNOVÁHY A ICH SORPCIA .....	137
3.6.1. <i>Organické kyseliny</i> .....	137
3.6.2. <i>Organické zásady</i> .....	138
3.6.3. <i>Špeciácia v prírodných vodách</i> .....	140
3.6.4. <i>Rozpusťnosť vo vode a rozdeľovacia rovnováha v sústave n-oktanol – voda</i> .....	143
3.6.5. <i>Sorpcia organických kyselín a zásad v pôdach a sedimentoch</i> .....	146
3.6.5.1. Organické kyseliny.....	148
3.6.5.2. Organické zásady .....	152
3.7. SORPCIA ORGANICKÝCH LÁTOK ANORGANICKÝMI ZLOŽKAMI PŮD A SEDIMENTOV ....	158
3.7.1. <i>Adsorpcia vodnej pary a pár prchavých organických látok na povrchy minerálov a na pôdy</i> .....	161
3.7.2. <i>Vplyv vlhkosti na sorpciu pár organických látok v pôdach</i> .....	165
3.7.3. <i>Sorpcia organických látok z vody minerálnymi pôdami a sedimentami</i> .....	172
3.7.3.1. Neiónové, hydrofóbne a neutrálne organické látky.....	172
3.7.3.2. Ionizovateľné (kyslé a zásadité) organické látky .....	179
3.7.4. <i>Úloha minerálov v sorpcii organických látok</i> .....	187
<b>4. DYNAMIKA DISTRIBUČNÝCH PROCESOV</b> .....	<b>190</b>
4.1. ČAS A RETENCIA ORGANICKÝCH LÁTOK .....	190
4.1.1. <i>Mechanizmy pomalej sorpcie–desorpcie</i> .....	195
4.1.1.1 Pórová difúzia brzdená sorpciou .....	197
4.1.1.2 Difúzia organickou matricou.....	200
4.1.1.3 Uzavretie a izolácia v dôsledku rekonfigurácie pevnej fázy .....	202
4.1.2. <i>Bioprístupnosť a čas kontaktu</i> .....	207
<b>5. POVRCHOVO–AKTÍVNE LÁTKY</b> .....	<b>219</b>
5.1. SORPCIA POVRCHOVO–AKTÍVNYCH LÁTOK V PŮDACH A SEDIMENTOCH.....	221
5.2. MICELÁRNE ROZPÚŠŤANIE ORGANICKÝCH LÁTOK A JEHO VÝZNAM .....	230

5.2.1. <i>Micelárne rozpúšťanie</i> .....	230
5.2.1.1. Micelárne rozpúšťanie v roztokoch s jednou povrchovo–aktívnou látkou .	231
5.2.1.2. Micelárne rozpúšťanie v roztokoch zmesí povrchovo-aktívnych látok .....	236
5.3. SORPCIA ORGANICKÝCH LÁTKOK V PRÍTOMNOSTI POVRCHOVO–AKTÍVNYCH LÁTKOK ...	238
5.4. ODSTRAŇOVANIE ORGANICKÝCH LÁTKOK POMOCOU TENZIDOV .....	243
5.4.1. <i>Laboratórny výskum</i> .....	244
5.4.2. <i>Terénny výskum</i> .....	247
<b>POUŽITÁ LITERATÚRA</b>	<b>250</b>
<b>REGISTER</b>	



## Slovo na úvod

**Z** hľadiska ochrany kvality života a zdravia obyvateľov ako aj celej živej prírody je nevyhnutné neustále spoznávanie a pochopenie zákonitosti migrácie a distribúcie syntetických organických látok v prírodnom prostredí. Len na základe takýchto poznatkov je možné realizovať hodnotenie environmentálneho rizika ako je napr. určenie pravdepodobnosti, s ktorou náhly únik organických látok bude viesť k znečisteniu podzemných vôd, vyvíjať účinné technologické postupy na odstraňovanie znečistenia a navrhovať také organické látky a preventívne opatrenia, ktoré budú minimalizovať negatívne vplyvy na zdravie obyvateľstva a všetky ekosystémy.

Keď sa takáto kontaminujúca syntetická organická látka dostane do prírodného prostredia, a je jedno akým spôsobom, bude sa prerozdeľovať medzi jednotlivými zložkami prostredia: pôdu/sediment, vodu, atmosféru a živú biomasu. Prchavé organické látky sa budú hromadiť predovšetkým vo vzduchu (zemská atmosféra, pôdny vzduch a pod.), lipofilné budú mať tendenciu akumulovať sa v živej biomase a v pôdach/sedimentoch a polárne, vo vode dobre rozpustné organické látky zostanú prevažne v prírodných vodách. Toto prerozdelenie organickej látky medzi jednotlivými zložkami prostredia ako aj čas, za ktorý toto prerozdelenie prebehne a jej výsledná koncentrácia v danej zložke závisí od veľkého počtu faktorov, avšak zvlášť dôležité sú fyzikálno–chemické vlastnosti samotnej organickej látky (napr. rozpustnosť vo vode, prchavosť, schopnosť bio-abiotických premien a lipofilnosť).

Sorpcia je fundamentálny proces buď fyzikálnej alebo chemickej podstaty, ktorý ovplyvňuje migráciu a distribúciu syntetických organických látok v prírodnom prostredí a podmieňuje ich obsah v jednotlivých zložkách. Termín sorpcia vyjadruje fixáciu (alebo asociáciu) organickej látky (buď rozpustenej vo vodnom roztoku alebo vo forme pár) v pevnej fáze bez odvolávania sa na určitý presne definovaný mechanizmus sorpcie. Dlhá životnosť kontaminujúcich organických látok v pôdach, ich migrácia do podzemných vôd alebo hodnotenie miery možného znečistenia podzemných vôd po náhlej priemyselnej havárii alebo v dôsledku prítomnosti úložiska odpadov, to sú z environmentálneho a zdravotného hľadiska nesmierne dôležité problémy, ktoré bez poznania sorpčných procesov organických látok nie je možné skúmať a pochopiť. Sorpcia má tiež vplyv na vyprchávanie organických látok, ich biologickú aktivitu a toxikologické vlastnosti, vo veľkej miere určuje dostupnosť organických polutantov do rastlín a ich bioakumuláciu ako aj bio–abiotické transformačné reakcie. Sorpčné procesy sú tiež základnou súčasťou čistiarenských technológií vôd, napr. používanie granulovaného aktívneho uhlia pri odstraňovaní syntetických a prírodných organických látok z vody. Čas zdržania organickej látky vo vodnom prostredí a jej prerozdelenie medzi vodu, sedimenty a biotu závisí od jej schopnosti viazať sa na rozptýlené častice a akumulovať sa v sedimentoch. Sorpčná afinita organickej látky k abiotickým a biotickým fázam tak výrazne podmieňuje mieru detoxifikácie vodného prostredia a jej čas odozvy na meniacu sa koncentráciu.

Sorpcia organickej látky v prírodných pevných zložkách je veľmi zložitý proces, ktorý je okrem fyzikálno–chemických vlastností samotnej organickej látky podmienený rôznymi vlastnosťami pevnej zložky. Zo základných vlastností možno spomenúť relatívny podiel organickej hmoty a minerálov v pôde/sedimente a ich príslušné zloženie. Nakoľko pôdy a sedimenty vznikajú vo veľmi odlišných klimatických a geologických prostrediach, štruktúrne a chemické zloženie organickej hmoty a zastúpenie jednotlivých typov minerálov je výrazne rozdielne a to dokonca aj na úrovni častíc. Významnú úlohu v sorpčných procesoch organických látok v pôdach a sedimentoch zohrávajú aj ďalšie vonkajšie

fyzikálno–chemické charakteristiky ako sú zloženie prírodných vodných roztokov, teplota alebo čas kontaktu kontaminujúcej organickej látky s pôdou/sedimentom.

Do rúk sa Vám dostáva kniha, ktorej hlavným cieľom je poskytnúť podrobný prehľad o tejto zložitosti sorpčných procesov a ich význame pre distribúciu syntetických organických látok v bio–abiotických zložkách prírodného prostredia. Kniha by mala súčasne slúžiť ako príručka, ktorá všetkým odborníkom a ďalším záujemcom v oblasti znečistenia i ochrany životného prostredia môže pomôcť rozšíriť ich poznanie a informácie ukryté v tomto odbornom diele používať v environmentálnej praxi. Informácie o sorpčných procesoch človekom vyrábaných organických látok v pôdach/sedimentoch, ktoré sú spomenuté v tejto knihe, sú nami len zosumarizované a logicky rozčlenené do viacerých kapitol a pokrývajú nielen výsledky výskumu svetových bádateľov, ale aj výsledky získané autormi uvedenej knihy. Spísanie knihy si okrem odborných skúseností autorov vyžadovalo stovky, ba až tisíce hodín stravených pri štúdiu literárnych prameňov, pri výbere dát a ich grafickom spracovaní a pri konečných technických úpravách. Myslíme si, že je to vôbec prvé odborné dielo vydané na Slovensku, ktoré sa venuje sorpčným procesom syntetických organických látok v pevných zložkách životného prostredia.

Záverom autori srdečne ďakujú všetkým spolupracovníkom, ktorí sa svojimi pripomienkami alebo iným spôsobom zúčastnili na vzniku tejto knihy ako aj zamestnávateľovi – Univerzite Komenského v Bratislave, Prírodovedecká fakulta – za vytvorené pracovné podmienky.

*Autori*



# 1. Syntetické organické látky

**S** cieľom regulácie nežiadúcich organizmov ako sú buriny, škodlivý hmyz, hlodavce a patogény, ľudská spoločnosť už mnoho desaťročí zámerne uvoľňuje do prírodného prostredia rôznorodé syntetické organické látky, ktoré dokážu eliminovať týchto škodcov. Napr. na likvidáciu komárov sa už viac ako 50 rokov používa všetkým ľuďom známa insekticídna látka DDT. Využívanie tohto insekticídu bolo tak úspešné a účinné pri prevencii voči malárii, že DDT sa začal považovať za jednu z najväčších každodenných potrieb človeka. Podobne aj ďalšie biocídne organické látky, napr. pentachlórofenol (látka používaná proti slimákom na zabránenie schistosomiázy a dezinfekčný prostriedok) alebo tributylcín (biocídny, antifoluantný prípravok používaný ako súčasť náterov chladiacich veží a lodí v boji proti zarastaniu vodnými organizmami) sa ukázali ako extrémne účinné pomocné opatrenia na spoločenské problémy spôsobené inými živými organizmami. Už z týchto príkladov je zrejmé, že ľudská spoločnosť úmyselne vnáša organické látky do svojho životného priestoru.

Ďalšie organické látky medzitým pomohli ľudskej spoločnosti dosiahnuť významný technologický pokrok. Spoločnosť sa naučila ťažiť prírodné organické látky ako sú fosilné palivá, využívať ich na výrobu energie a syntézu ďalších organických látok. Priemyselne vyrábané organické látky, napr. tetraetylolovo, chlórované rozpúšťadlá, freóny, metyl-*t*-butyl éter, polychlórované bifenyly a mnohé iné umožnili spoločnosti vyvinúť veľa užitočných výrobkov a zabezpečiť zvýšenie účinnosti a bezpečnosti priemyselných výrobných technológií. Aj keď všetky tieto činnosti podliehajú neraz prísny opatreniam a kontrole, vždy dochádza k určitým únikom týchto organických látok do prírodného prostredia.

Nie je preto vôbec prekvapujúce, že prítomnosť cudzorodých organických látok v prírodnom prostredí vyvoláva od určitej doby mnohé problémy. Už veľmi skoro od začiatku používania DDT sa zistilo, že má veľmi škodlivé účinky na necieľové vodné organizmy, napr. na pstruha jazerného. Okrem toho sa ukázalo, že lokálne používanie syntetických organických látok nevyhnutne vedie k ich rozšíreniu aj do oblastí, kde sa vôbec nevyužívali a k ich prítomnosti v tkanivách rôznych rastlín a zvierat. Snáď najväznejšie boli neskoršie zistenia, že dokonca aj perzistentné nebiocídne organické látky vyvolávajú pri niektorých živých organizmoch chorobné zmeny. Alarmujúca je už mnoho rokov známa bioakumulačná schopnosť rôznych perzistentných organických látok, ktoré sa dokážu v tele živočícha nahromadiť až na toxické úrovne.

Súčasná ľudská spoločnosť sa neustále rozširuje a ekonomicky napreduje, čo znamená, že na tejto svojej ceste využíva čoraz viac energie, hmotných predmetov i priestoru. Keď sa zoberie do úvahy skutočnosť, že tento vývoj so sebou prináša aj nárast aplikácie syntetických organických látok, je zrejmé, že znečistenie prírodných zložiek (vody, pôdy, sedimenty a ovzdušie) sa bude stupňovať a bude hlavným predmetom v ochrane životného prostredia. Podľa OECD (Organizácia pre hospodársku spoluprácu a rozvoj) je globálna ročná produkcia syntetických organických látok a materiálov viac ako 300 miliónov ton a v súčasnosti sa používa približne 100000 (prevažne organických) syntetických látok, pričom tento počet neustále rastie.

### 1.1. Klasifikácia organických látok a niektoré príklady

Pri triedení organických látok zaujímavých z hľadiska ich prítomnosti v prírodnom prostredí sa namiesto klasického prístupu klasifikácie podľa ich štruktúry používa triedenie na základe niektorých fyzikálno–chemických vlastností, zdroja alebo použitia takýchto organických látok. V literatúre sa možno bežne stretnúť s pojmami ako prchavé organické látky, hydrofóbne látky, povrchovo–aktívne látky, rozpúšťadlá, plastifikátory, pesticídy, organické farbivá a pigmenty, humánne alebo veterinárne liečivá. Z praktického hľadiska má takéto triedenie nesporné výhody, no treba si uvedomiť, že do každej takto definovanej skupiny organických látok patria obyčajne látky s veľmi odlišnou štruktúrou a vlastnosťami. Z tohto dôvodu sa budú aj zákonitosti migrácie a distribúcie organických látok v rámci jednej skupiny prejavovať veľmi rozdielne.

Na pojmové rozlíšenie jednotlivých organických látok sa používa názvoslovie (systematická nomenklatúra). Ide o sústavu zásad a pravidiel, podľa ktorých sa dá slovné vyjadriť štruktúra zlúčeniny. Základy medzinárodnej nomenklatúry organických látok boli definované v r. 1892 na Medzinárodnom kongrese pre reformu chemickej nomenklatúry v Ženeve a preto býva označovaná ako tzv. ženevská nomenklatúra. Detailné pojednanie o tejto nomenklatúre možno nájsť v akejkoľvek učebnici organickej chémie.

Dodnes sa možno stretnúť z najstaršími názvami organických látok, ktoré sa označujú pojmom „triviálne“. Nesúvisia so stavbou, ale s pôvodom alebo určitou vlastnosťou organickej látky. Sú to napr. močovina, kyselina mravenčia, glycerol ( $\gamma\lambda\psi\kappa\epsilon\pi\omicron\varsigma$  = sladký), morfín, kyselina octová, atď. Vzhľadom k ich jednoduchosti a krátkosti sa v mnohých prípadoch používajú dodnes, ale ich používanie sa postupne obmedzuje, pretože neumožňujú systematickú registráciu danej látky podľa jej chemickej štruktúry.

#### 1.1.1. Uhl'ovodíky

Uhl'ovodíky sa podľa štruktúry rozdeľujú do troch skupín:

- alifatické* (acyklické) uhl'ovodíky, ktoré neobsahujú kruhové zoskupenie atómov uhlíka,
- alicyklické* uhl'ovodíky, ktoré obsahujú jeden alebo viac cyklov,
- aromatické* uhl'ovodíky obsahujúce cykly s konjugovaným systémom väzieb, t.j. s pravidelne sa striedajúcimi jednoduchými a dvojitými väzbami.

Alifatické i alicyklické uhl'ovodíky môžu byť nasýtené (neobsahujú násobné väzby) alebo nenasýtené (obsahujú jednu alebo viac dvojných resp. trojných väzieb). Vzhľadom k tomu, že od uhl'ovodíkov sú odvodené všetky ostatné organické látky (sú ich deriváty), aj tieto sa dajú deliť podľa rovnakého princípu na cyklické a acyklické. Cyklické organické látky môžu byť izocyklické (v kruhu sú len atómy uhlíka, podľa stupňa nasýtenia sú potom alicyklické (nasýtené a nenasýtené), resp. aromatické) alebo heterocyklické (obsahujú v kruhu jeden alebo viac iných atómov ako uhlík, môžu byť nasýtené, nenasýtené, či aromatické). Nasýtený alifatický uhl'ovodík sa nazýva *alkán* alebo triviálne *parafín*. Ak sa z neho odvádza substituent, označuje sa pojmom *alkyl*. Alkylové substituenty sú bežnou súčasťou syntetických organických látok a ich všeobecný vzorec je  $-C_nH_{2n+1}$ . Bežné alkylové substituenty sú napr. metyl, etyl, propyl a butyl. Známe sú tzv. *izoalkány* (dve metylové skupiny na konci nerozvetveného reťazca) a *neoalkány* (tri metylové skupiny na konci reťazca) (tab. 1.1). Alkylové substituenty môžu byť primárne, sekundárne a terciárne. Ak sa

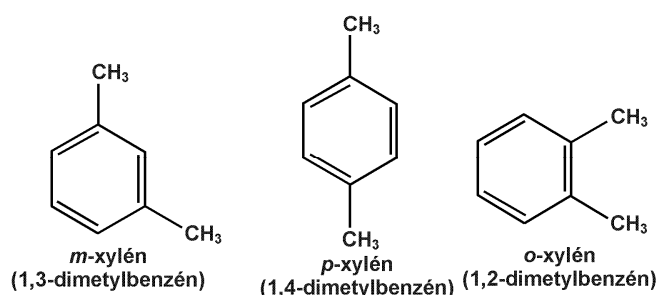
## KAPITOLA 1

jedna alkylová skupina viaže na jeden uhlík reťazca, ide o *primárny* substituent, *sekundárny* je vtedy, keď sa dve alkylové skupiny viažu na jeden uhlík reťazca a nakoniec *terciárny* alkylový substituent vyjadruje viazanie troch alkylových skupín na jeden uhlík reťazca.

**Tabuľka 1.1** Niektoré nasýtené alifatické uhľovodíky.

Názov	Sumárny vzorec	Štruktúrny vzorec	Zjednodušený zápis štruktúry
bután	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	
izobután	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
pentán	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	H <sub>3</sub> C-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	
izopentán	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
neopentán	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	

Prítomnosť dvojitej väzby v molekule uhľovodíka má za následok zmenu koncovky jeho názvu na *-én* (všeobecný názov je *alkén* a triviálne *olefin*). V prípade trojitej väzby sa koncovka mení na *-ín* (*alkín*). V prípade, že v molekule sú prítomné viaceré násobné väzby, používa sa pred koncovkou násobiaca predpona (*-dién*, *-trién*, *-diín*, atď). Aromatické uhľovodíky majú všeobecný systematický názov *arén* a odtrhnutím atómu vodíka vzniká radikál *aryl*. Nomenklatúra aromatických uhľovodíkov je založená na triviálnych názvoch niekoľkých základných arénov (benzén, naftalén, antracén a pod.). Pri tvorbe názvov však existujú určité nepravidelnosti, napr. radikál odvodený od benzénu nemá názov benzyl, ale fenyl. Názov benzyl je vyhradený pre radikál vzniknutý odtrhnutím vodíka od metylovej skupiny toluénu. Izoméne disubstituované benzény s relatívnou polohou substituentov 1,2-, 1,3-, resp. 1,4- sa môžu rozlíšiť predponami *o-* (orto), *m-* (meta) a *p-* (para) (obr. 1.1). Aromatické jadrá sa znázorňujú buď pravidelným šesťuholníkom s tromi dvojitými väzbami alebo kružnicou v strede.

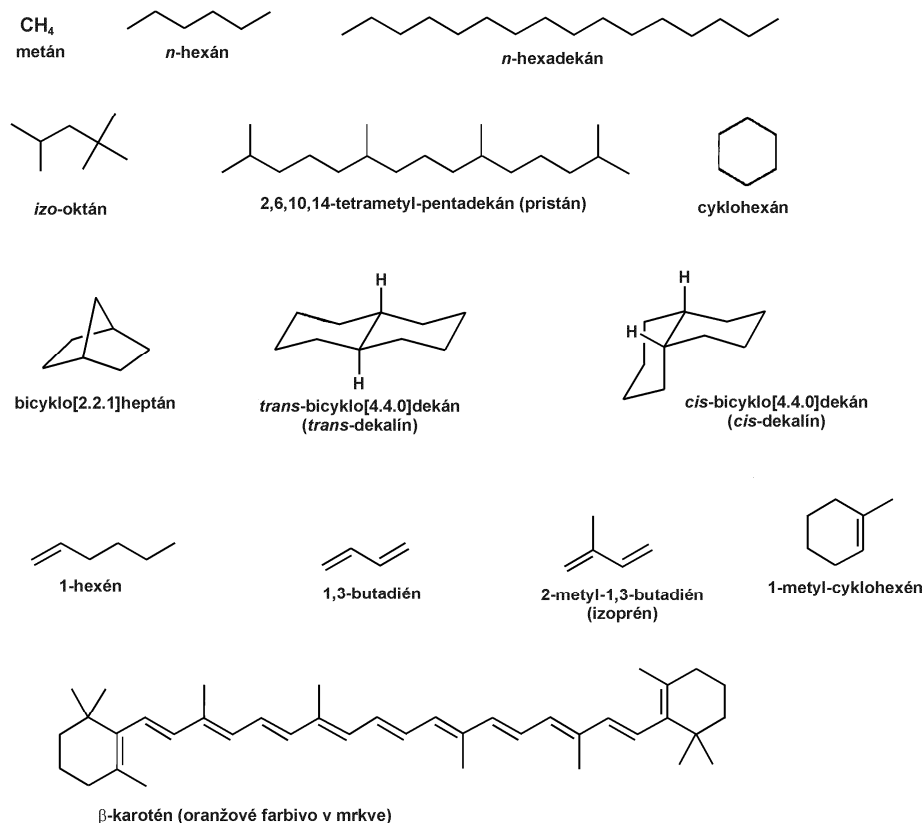


**Obr. 1.1** Možné polohy substituentov na aromatickom kruhu na príklade xylénu.

Uhľovodíky sú bežnou súčasťou prírodného prostredia. Prírodné uhľovodíky majú veľmi rozdielnu veľkosť, najkratší je metán a z tých veľkých možno spomenúť napr.  $\beta$ -karotén, čo je prírodné oranžové farbivo nachádzajúce sa v mrkve a v ľudskom tele sa premieňa na dôležitý vitamín A (obr. 1.2). Fosilné palivá (ropa a uhlie) sú prírodným zdrojom mnohých alifatických, rozvetvených, olefinických, cyklických a aromatických uhľovodíkov. Spracovanie ropy a uhlia, výroba ropných derivátov a ich používanie je

## KAPITOLA 1

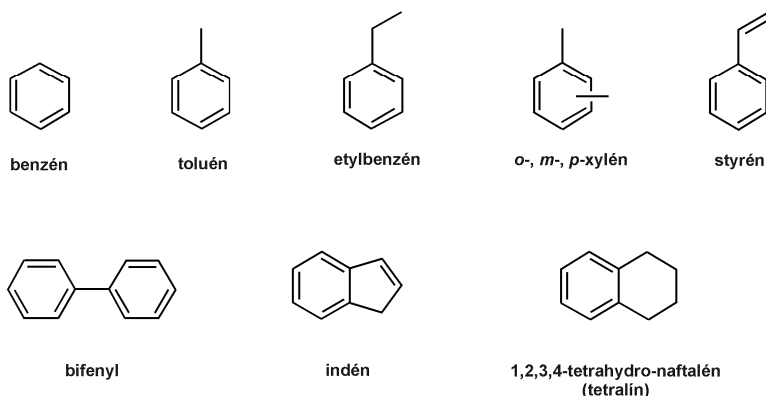
základným antropogénnym zdrojom znečistenia životného prostredia uhl'ovodíkmi. Azda najhoršie z hľadiska znečistenia životného prostredia ropnými uhl'ovodíkmi sú priemyselne havárie ako havária tankeru *Exxon Valdez* v r. 1989 alebo prasknutie podmorského potrubia a rozsiahly únik ropy v r. 2010 v Mexickom zálive. Aj keď ropné uhl'ovodíky pochádzajú z jedného zdroja, správanie jednotlivých uhl'ovodíkov v prostredí je značne rozdielne. Niektoré vprchávajú do ovzdušia a ľahko podliehajú fotochemickým reakciám, iné sa pevne viažu do prírodnej organickej hmoty alebo sa hromadia v tkanivách živých organizmov. Je známe, že mnohé uhl'ovodíky majú karcinogénne účinky, zatiaľ čo ďalšie nie sú vôbec problematické z hľadiska zdravia človeka a ostatných živých organizmov. Väčšina týchto uhl'ovodíkov sú výrazne nepolárne látky, majú hydrofóbnu povahu a nezúčastňujú sa na polárnych interakciách s vodou (napr. nemajú schopnosť vytvárať vodíkové väzby). Spomedzi obrovského počtu uhl'ovodíkov prítomných v životnom prostredí majú z hľadiska znečistenia významné postavenie tzv. BTEX látky (skratka pre organické látky benzén, toluén, etylbenzén a tri izoméry xylénu) a polycyklické aromatické uhl'ovodíky (PAU) (obr. 1.3). BTEX látky sú súčasťou benzínu, kde zvyšujú oktánové číslo a tiež sa používajú ako rozpúšťadlá. Ako také ich možno nájsť v pôdach a podzemných vodách, takže významnou mierou sa podieľajú na znečistení týchto prírodných zložiek. Hlavnými antropogénnymi a prírodnými zdrojmi polycyklických aromatických uhl'ovodíkov v životnom prostredí sú napr. spaľovanie fosílnych palív (ropa, uhlie a ich deriváty), lesné požiare, havarijné úniky ropných látok a používanie kreozotu na ochranu dreva. Z hľadiska zdravia človeka sú PAU považované za významné znečisťujúce látky, pretože mnohé z nich (napr. benzo(a)pyrén) majú preukázateľné karcinogénne účinky. Polycyklické aromatické uhl'ovodíky sú známe svojou bioakumulačnou schopnosťou, takže aj z ekotoxikologického hľadiska sú predmetom rozsiahlych štúdií.



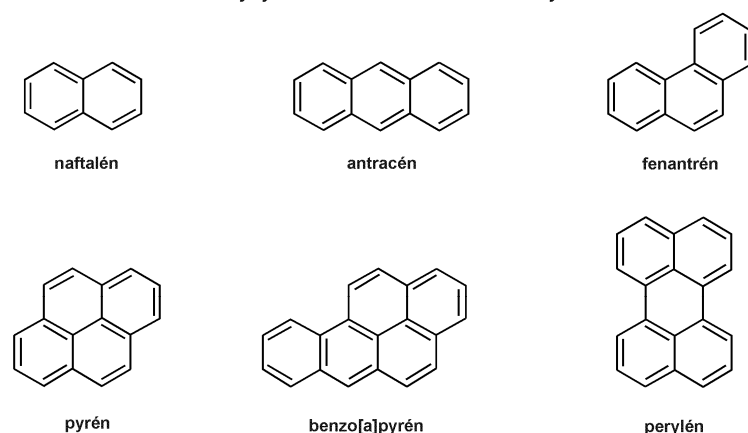
Obr. 1.2 Vybrané ukážky alifatických, alicyklických a olefinických uhl'ovodíkov.

## KAPITOLA 1

### Deriváty benzénu



### Polycyklické aromatické uhľovodíky



Obr. 1.3 Z environmentálneho hľadiska významné deriváty benzénu a polycyklické aromatické uhľovodíky.

### 1.1.2. Halogénderiváty

Viaceré z organických látok, ktoré prispievajú k znečisteniu prírodného prostredia, obsahujú jeden alebo viac atómov halogénov, najmä chlór a menej často fluór alebo bróm. Aj keď v posledných dvoch desaťročiach vzrástol počet známych halogénderivátov vytvorených prirodzeným spôsobom, najväčšie environmentálne problémy súvisia s halogénderivátmi, ktoré antropogénne vstupujú do prostredia. Tieto halogénované uhľovodíky sa stále vyrábajú vo veľkých množstvách. Vďaka vysokej elektronegativite halogénových prvkov tvoria s atómom uhlíka veľmi silné väzby, čo zvyšuje ich stabilitu a v neposlednom rade aj pretrvávanie v životnom prostredí. Mnohé agrochemikálie, ktoré dokážu zabraňovať tvorbe enzýmov, sú v podstate fluórom stabilizované analógy prírodných enzýmových substrátov (namiesto skupiny CH majú skupinu CF). Okrem toho majú halogénové prvky prítomné v organických látkach malú schopnosť podieľať sa na vzniku vodíkových väzieb s donormi atómov vodíka ako je napr. voda. To je jeden z hlavných dôvodov, prečo sú halogénované organické látky (predovšetkým aromatické) hydrofóbne a prejavujú dobrú schopnosť akumulácie v organických fázach vrátane živých organizmov.

Z kvantitatívneho hľadiska sú najviac používané a prítomné v zložkách prírodného prostredia halogénderiváty, ktoré obsahujú viac ako jeden atóm halogénového prvku. Na základe vhodného výberu druhu halogénového prvku a počtu atómov sa dá vyrobiť celá

## KAPITOLA 1

škála halogénovaných uhlíkovodíkov vo forme inertných, nehorľavých plynov, kvapalín a pevných látok z rozdielnymi fyzikálno–chemickými vlastnosťami. Typickými príkladmi sú halogénované C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> uhlíkovodíky (tab. 1.2), ktoré sa používajú vo veľkých množstvách (rádovo v stovkách až tisícoch ton ročne) ako hnacie hmoty, chladiace médiá, nadúvadlá pri výrobe plastických pien, anestetiká a ako rozpúšťadlá v rôznych činnostiach. Sú to predovšetkým chlórfluóvané uhlíkovodíky (tzv. *freóny*), ktoré prchajú do troposféry, majú vysokú životnosť a prispievajú k viacerým globálnym environmentálnym problémom ako sú strata stratosférickej ozónovej vrstvy a globálne otepľovanie. Tieto látky sa v súčasnosti nahrádzajú hydrofluóvanými- a hydrochlórfluóvanými uhlíkovodíkmi (HFC a HCFC), ktoré sú v atmosfére ľahšie odbúrateľné, ale i tak nepredstavujú konečné riešenie problémov znečistenia atmosféry a ich dôsledkov.

**Tabuľka 1.2** Vybrané príklady priemyselne vyrábaných chlórfluóvaných uhlíkovodíkov.

Názov	Vzorec	Použitie
dichlórdifluómetán (CFC–12)	CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	
trichlórfuómetán (CFC–11)	CCl <sub>3</sub> F	baliace a hnacie plyny,
chlórdifluómetán (HCFC–22)	CHClF <sub>2</sub>	chladiace kvapaliny,
1,1,1,2-tetrafluóretán (HCFC–134a)	CF <sub>3</sub> -CHF	pri výrobe pien z plastu
1,1-dichlór-1-fluóretán (HCFC-141b)	CCl <sub>2</sub> F-CH <sub>3</sub>	
dichlómetán (metylén chlorid)	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	
trichlóretén (trichlóretylén)	CHCl=CCl <sub>2</sub>	rozpúšťadlá
tetrachlóretén (perchlóretylén)	CCl <sub>2</sub> =CCl <sub>2</sub>	
1,1,1-trichlóretán	CCl <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	

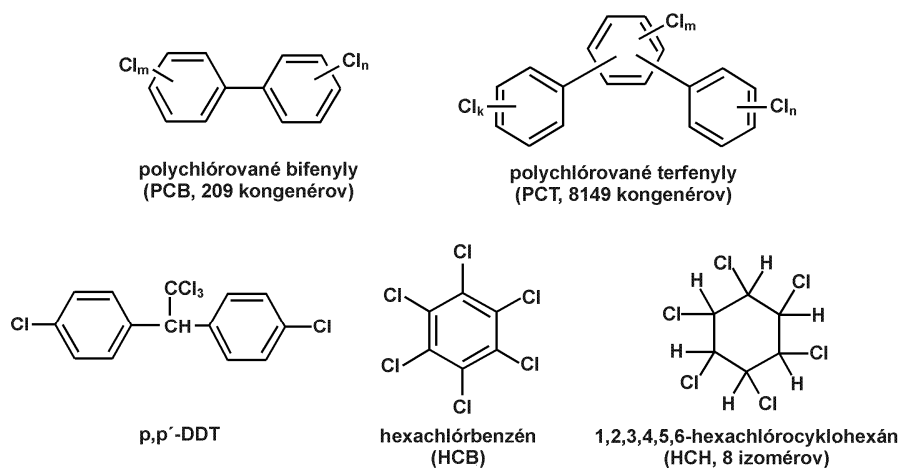
Chlóvané rozpúšťadlá ako napr. dichlómetán, trichlóretén, tetrachlóretén a 1,1,1-trichlóretán patria neustále k bežným znečisťujúcim látkam podzemných vôd. V oxidačných podmienkach sú tieto látky veľmi stále a mnohokrát spôsobujú znečistenie veľkého objemu podzemných vôd, pretože v horninovom prostredí sú veľmi mobilné. V anoxickom prostredí (bez kyslíka) môžu tieto látky podliehať *redukčnej dehalogenácii*, pri ktorej dochádza k odštiepeniu atómov halogénového prvku a ku vzniku látok s menším počtom atómov halogénu.

Spomenuté halogénderiváty sú len jednou zo skupín halogénovaných uhlíkovodíkov, ktoré sa významne podieľajú na znečistení životného prostredia. Ďalšiu dôležitú skupinu tvoria *polychlóvané aromatické uhlíkovodíky*, ktoré sú všeobecne veľmi perzistentné a majú vysokú bioakumulačnú schopnosť. K nim patria aj *polychlóvané bifenyly* (PCB) a *polychlóvané terfenyly* (PCT), ktoré okrem mnohých iných toxických účinkov sa v súčasnosti považujú aj za látky narušujúce endokrinný systém, t.j. poškodzujú hormonálnu rovnováhu v organizmoch (obr. 1.4). Tieto organické látky sa používali ako technické zmesi pozostávajúce z odlišných *kongenérov*, čo sú vlastne izoméry a látky s rozdielnym počtom atómov chlóru a ich polohou na bifenyle. V prípade PCB je známych až 209 kongenérov a v prípade PCT je to až neuveriteľných 8149 kongenérov. Do zákazu ich používania (napr. v r. 1979 v USA) sa ich spolu vyrobilo až 1×10<sup>9</sup> kg. Ich použitie bolo veľmi široké ako aditíva do farieb, lakov, voskov, tonerov, hydraulických zariadení a teplonosných médií a ako náplne do transformátorov, kondenzátorov a ďalších zariadení. V životnom prostredí sa nachádzajú hľadane všade, a to aj napriek ich 30-ročnému zákazu výroby a používania. Spolu s ďalšími perzistentnými polychlóvanými uhlíkovodíkmi (napr. organochlóvané pesticídy *p,p'*-DDT, hexachlórbenzén a hexachlórcyklohexán) boli identifikované kdekoľvek

## KAPITOLA 1

na svete, v sedimentoch oceánov, v arktickom snehu ako aj v mlieku tučniakov, čo poukazuje na globálne mechanizmy ich transportu v prostredí. K PCB štruktúrne príbuzné *polybrómované bifenyly* (PBB), ktoré sa dodnes používajú ako ohňuvzdorné materiály, sú ďalšou skupinou halogénderivátov, ktoré znečisťujú životné prostredie a prejavujú sa škodlivým pôsobením na človeka a ďalšie živé organizmy.

Človek vnáša do životného prostredia značné množstvá ďalších známych i neznámych halogénovaných uhľovodíkov, ktoré sa používajú pri dezinfekcii odpadových a pitných vôd a bielení v celulózovom a papierenskom priemysle. Významnou skupinou týchto látok sú napr. trihalometány ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHBrCl}_2$ ,  $\text{CHBr}_2\text{Cl}$  a  $\text{CHBr}_3$ ).



Obr. 1.4 Niektoré chlórované perzistentné organické polutanty, ktoré sú bežne prítomné v životnom prostredí.

### 1.1.3. Zlúčeniny kyslíka

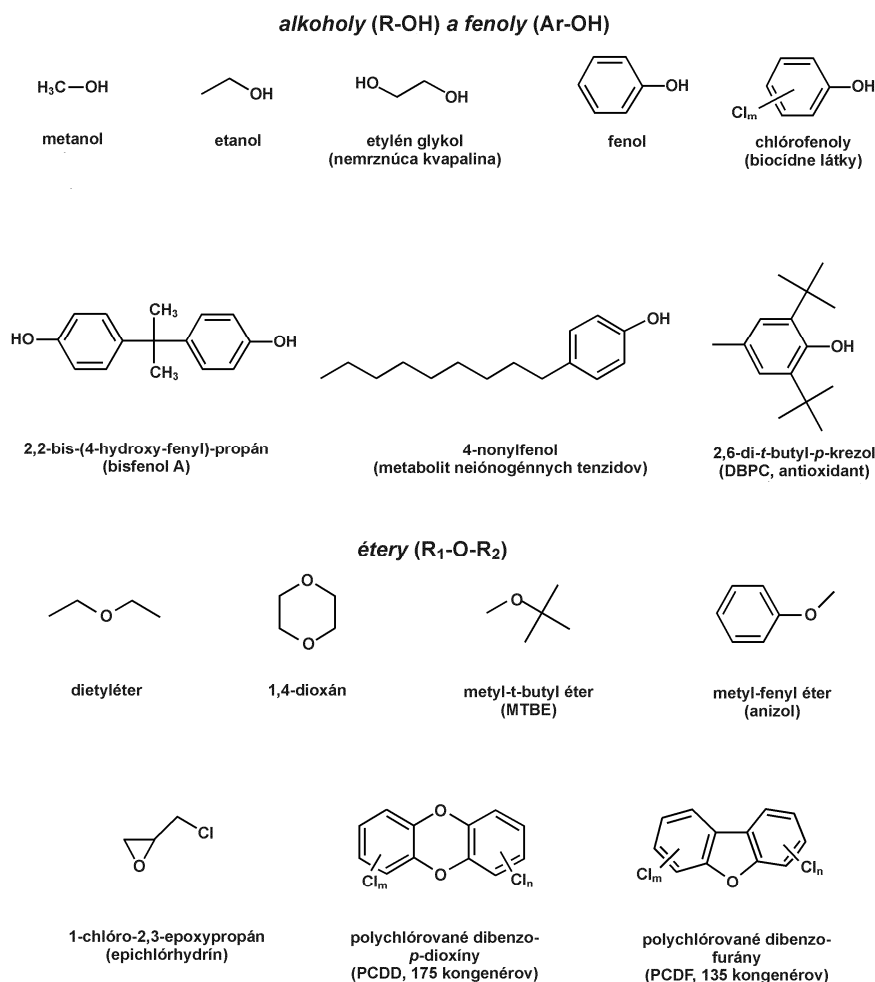
Spomedzi atómov prítomných v prírodných a syntetických organických látkach, kyslík zohráva osobitnú úlohu, pretože je súčasťou počtu dôležitých funkčných skupín. Vysoká elektronegativita atómu kyslíka mu umožňuje tvoriť polárne väzby s vodíkom, uhlíkom, dusíkom, fosforom a sírou. Prítomnosť týchto funkčných skupín má veľký vplyv na fyzikálno–chemické vlastnosti a reaktivitu danej organickej látky.

#### Alkoholy a étery

Všetky alkoholy obsahujú hydroxylovú skupinu  $-\text{OH}$ . Étery obsahujú väzbu typu  $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ , kde  $\text{R}$  a  $\text{R}'$  sú buď alkylové substituenty alebo arylové substituenty. Na obr. 1.5 sú uvedené niektoré priemyselne alebo toxikologicky známe organické látky tohto typu. Prítomnosť hydroxylovej a éterickej skupiny výrazne ovplyvňuje fyzikálno–chemické vlastnosti a rozdeľovacie rovnováhy organických látok, pretože kyslík sa podieľa na vodíkových väzbách s inými zložkami prírodného systému. Schopnosť podieľať sa na vodíkovej väzbe je väčšia u hydroxylovej skupine, pretože  $\text{R}-\text{OH}$  môže byť donorom vodíka i akceptorom vodíka, zatiaľ čo étery sú iba akceptory vodíka. Mnohé aromatické alkoholy (napr. fenoly) patria k slabým organickým kyselinám, pretože  $-\text{OH}$  môže vo vodnom roztoku disociovať. Pentachlórofenol môže slúžiť ako príklad tohto správania. Vo vodnom roztoku s  $\text{pH} = 7$  je viac ako 99% PCP disociovaného a vystupuje vo forme záporne nabitých

## KAPITOLA 1

iónov – pentachlórofenolátov. Neskôr v časti 3.6 sa dozvieme, že tieto elektricky nabité molekuly majú úplne odlišné sorpčné správanie ako ich elektricky neutrálne molekuly. Fenoly so substituentmi, ktoré sa správajú ako donory elektrónov (napr. alkylové skupiny), ľahko podliehajú v prírode oxidačným reakciám za vzniku širokej škály produktov. Niektoré fenoly, ktoré sa ľahko oxidujú a tvoria stabilné radikály sa dokonca využívajú ako antioxidanty (napr. DBPC, obr. 1.5) v ropných derivátoch, gume, potravinárskych obaloch, krmivách pre zvieratá, atď.



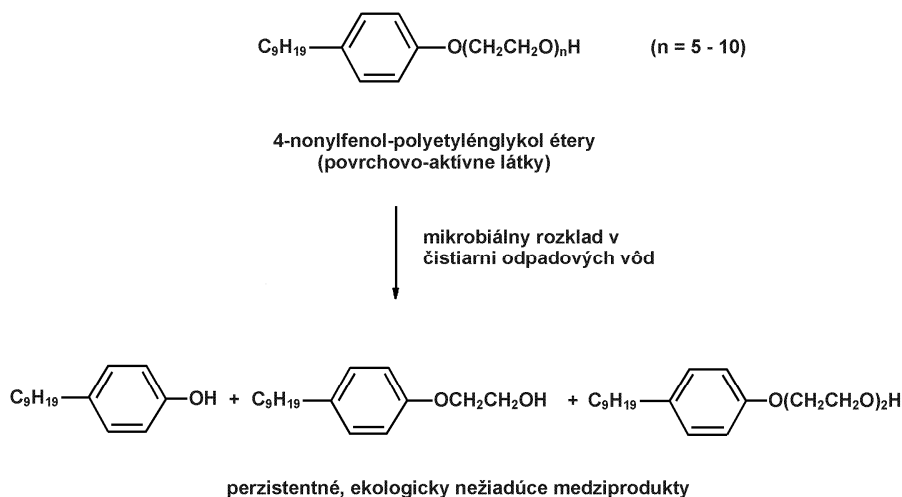
**Obr. 1.5** Vybrané príklady priemyselne dôležitých ako aj z environmentálneho hľadiska významných organických látok zo skupiny alkoholov a éterov.

Niektoré z organických látok uvedených na obr. 1.5 sa vyrábajú v obrovských množstvách. Napr. globálna ročná výroba metanolu je  $40 \times 10^6$  ton a metyl-*t*-butyl éteru (MBTE) približne  $13,5 \times 10^6$  ton. Metanol je organická látka, ktorá pre životné prostredie nepredstavuje problém, zatiaľ čo MBTE používaný ako aditívum do benzínu je v súčasnosti bežnou znečisťujúcou látkou vodných ekosystémov, najmä podzemných vôd (Squillace et al. 1997), pretože je to mobilná, vo vode dobre rozpustná látka a ťažko odbúrateľná zo životného prostredia. Fenoly sa taktiež používajú vo veľkých množstvách v rôznych priemyselných procesoch. Vznikajú tiež prirodzeným spôsobom, buď abiotickými reakciami (hydroxyláciou vo vzduchu) alebo biologickými procesmi. Napr. 4-nonylfenol vzniká mikrobiálnym rozkladom 4-nonylfenol polyetylén glykol éterov (obr. 1.6), ktoré sa používajú



## KAPITOLA 1

ako tenzidy (povrchovo-aktívne látky) (Giger et al. 1984; Ahel et al. 1996). Pri mikrobiálnom rozklade týchto éterov je problém v tom, že za určitých okolností sa produkujú organické látky, ktorých škodlivé účinky sú ďaleko vážnejšie ako pôvodných látok. Ukazuje sa, že 4-nonylfenol narušuje endokrinný systém, a preto mnohé krajiny pristúpili k obmedzeniu používania spomenutých 4-nonylfenol polyetylénglykol éterov.



**Obr. 1.6** Mikrobiálnym rozkladom povrchovo-aktívnych látok zo skupiny nonylfenol-polyetylénglykol éterov môžu vznikať produkty, ktoré sú perzistentné a škodlivé pre životné prostredie.

### Polychlórované dibenzo-*p*-dioxíny a dibenzo-furány

Polychlórované *dibenzo-p-dioxíny* (PCDD) a *dibenzo-furány* (PCDF) (obr. 1.5) sa v environmentálnych vedách často vyčleňujú ako samostatná skupina organických látok, pretože predstavujú v súčasnosti jednu z najvážnejších skupín perzistentných organických polutantov ohrozujúcich životné prostredie a ľudskú populáciu. Tieto organické látky sa priemyselne nevyrábajú, vznikajú vlastne ako medziprodukty spaľovacích procesov (napr. spaľovanie komunálneho, priemyselného a ďalšieho odpadu, ale aj pri horení uhlia a dreva) a pri výrobe rôznych chlórovaných pesticídov ako sú chlórované fenoly a fenoxycetové kyseliny (Alcock & Jones 1996). Niektoré z kongenéro PCDD a PCDF majú veľmi toxické prejavy (napr. 2,3,7,8-tetrachlóro dibenzo-*p*-dioxín) čo ich radí k často sledovaným látkam z hľadiska výskumu ich zdrojov, distribúcie a správania v jednotlivých zložkách životného prostredia. Pre obidve uvedené skupiny látok je príznačná vysoká stabilita v zložkách životného prostredia a lipofilnosť, čo má za následok ich dlhodobé pretrvávanie v pôdach, sedimentoch, ovzduší a živých organizmoch a rozšírenie na celom svete. Príbuzné k týmto organickým látkam sú aj *polybrómované difenylétery*, ktoré sa používajú ako ohňuvzdorné látky a v súčasnej dobe sa tiež považujú za významné znečisťujúce látky životného prostredia (de Boer et al. 2000).

### Aldehydy a ketóny

Obidve skupiny látok obsahujú karbonylovú skupinu C=O, na ktorú sa v prípade *aldehydov* viaže jeden alkyl (alebo aryl) a atóm vodíka a v prípade *ketónov* dva alkyly, arylly alebo alkyl a aryl (obr. 1.7). Podobne ako pri éteroch, karbonylová skupina prijíma vodík, a preto sú niektoré jednoduché aldehydy a ketóny veľmi dobré rozpúšťadlá (napr.

## KAPITOLA 1

acetaldehyd, acetón, 2-butanón, obr. 1.7). Mnohé dôležité organické medzi produkty využívané v priemysle obsahujú karbonylové skupiny, pretože karbonylová skupina je reaktívna. Niektoré z jednoduchých aldehydov, napr. *izobutylaldehyd* (obr. 1.7) môže vzniknúť pri úprave vôd. Ich zvýšená prítomnosť vo vodách sa navyše prejavuje nepríjemným zápachom a navyše viaceré z aldehydov môžu mať karcinogénne účinky (Froese et al. 1999).

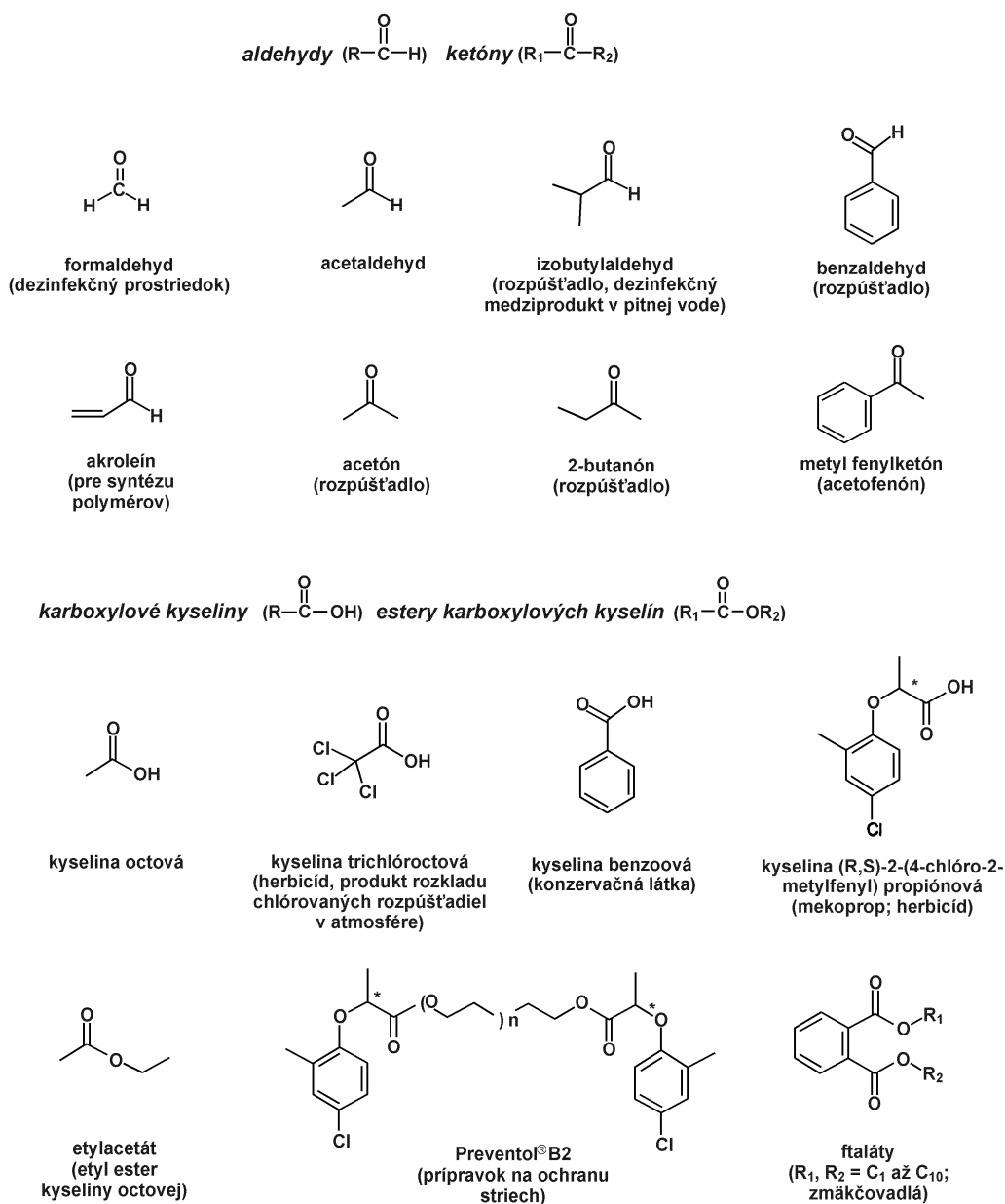
### Karboxylové kyseliny a ich funkčné deriváty

Za vhodných podmienok sa dajú alkoholy a aldehydy oxidovať na *karboxylové kyseliny*, ktoré obsahujú karboxylovú skupinu  $-\text{COOH}$  (obr. 1.7). Ako ich názov napovedá, ide o kyseliny, ktoré vo vodnom roztoku môžu disociovať. Hodnoty  $\text{pK}_a$  (viď podkapitolu 3.6) karboxylových kyselín sú v rozpätí 0–6 a závisia od typu alkylového (arylového) substituenta, ktorý sa pripája na karboxylovú skupinu. Prevládajúcou formou výskytu karboxylových kyselín v prírodných vodách ( $\text{pH} \approx 5\text{--}8$ ) sú preto prevažne záporne nabité anióny. Karboxylové skupiny môžu prijímať, ale i odovzdávať vodík, čo znamená, že prítomnosť karboxylovej skupiny výrazne zvyšuje rozpustnosť danej látky vo vode. Zdrojom takýchto látok v životnom prostredí je používanie herbicídov na báze karboxylových kyselín (napr. mekoprop, MCPA, obr. 1.7), ale aj abiotické a biologické transformačné reakcie iných látok. Napr. halogénované kyseliny octové, ku ktorým patrí kyselina mono-, di- a trichlóroctová, boli nájdené v dažďovej vode vo vysokých koncentráciách ( $> 1 \mu\text{g l}^{-1}$ ). Tieto halogénované karboxylové kyseliny môžu vzniknúť v zemskej atmosfére prirodzenou oxidáciou chlórovaných a fluórovaných etánov a eténov (Berg et al. 2000). V prírode sa karboxylové kyseliny tvoria aj hydrolýzou funkčných derivátov karboxylových kyselín ako sú *estery* a *amidy karboxylových kyselín*.

### Estery karboxylových kyselín

Nahradením hydroxylovej skupiny v  $-\text{COOH}$  za skupinu OR sa vytvoria *estery karboxylových kyselín* so všeobecným vzorcom  $\text{R}-\text{COOR}'$ . K týmto látkam patria napr. ftaláty (obr. 1.7), čo sú diestery kyseliny ftalovej. Symboly  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_2$  označujú uhľovodíkové substituenty, vo väčšine prípadov ide o alkylové s počtom atómov uhlíka 1–10. Ročná globálna produkcia ftalátov, ktoré sa používajú ako plastifikátory, sa odhaduje na viac ako 1 milión ton. Ftaláty sú bežne identifikované v environmentálnych a biologických médiách. K tejto skupine syntetických organických látok patria aj viaceré pesticídy, kde vlastne prítomný ester karboxylovej kyseliny pomalou hydrolýzou vytvára biologicky aktívnu látku na báze karboxylovej kyseliny. Takouto látkou je napr. Preventol<sup>®</sup> B2 (obr. 1.7), ktorý sa používa na prevenciu proti prerastaniu koreňov v asfaltových stavebných materiáloch ako sú strešné krytiny, tesniace prostriedky, izolačné materiály a asfaltové zmesi. Počas hydrolýzy Preventol<sup>®</sup> B2 uvoľňuje R a S enantioméry mekopropu. Bucheli et al. (1998a) v štúdiu o výskyte a správaní pesticídov počas infiltrácie odtokových vôd zo striech do podzemnej vody zistili, že koncentrácia obidvoch enantiomérov mekopropu bola oveľa vyššia v odtokových vodách zo striech (až  $500 \mu\text{g l}^{-1}$ ) ako v dažďovej vode, ktorá nebola v kontakte so strechami. V ďalšej štúdiu (Bucheli et al. 1998b) ukázali, že zdrojom enantiomérov mekopropu bol Preventol<sup>®</sup> B2 prítomný v asfaltových izolačných pásoch, ktoré sa používajú na rovných strechách. Porovnanie množstiev enantiomérov mekopropu zo striech a z poľnohospodárskej aplikácie, ktoré sa dostávajú do povrchových vôd vo Švajčiarsku, ukázalo, že tieto množstvá sú čo do veľkosti približne rovnaké.

## KAPITOLA 1



Obr. 1.7 Príklady bežných organických látok, ktoré obsahujú karboxylové skupiny.

### 1.1.4. Zlúčeniny dusíka

V organických látkach sú bežné rôzne funkčné skupiny dusíka, pretože dusík vystupuje vo viacerých oxidačných stupňoch. V tab. 1.3 sú uvedené funkčné skupiny, ktoré obsahujú dusík. Z tab. 1.3 je možné vidieť, že dusík tvorí zvyčajne tri väzby a vo zvláštnych prípadoch až štyri väzby a oxidačné číslo sa môže pohybovať od  $-III$  až po  $+V$ .



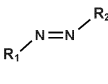



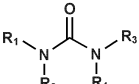

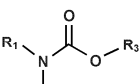

#### Amíny a ich deriváty

Amíny sú deriváty amoniaku, v ktorom sú jeden, dva alebo tri vodíky nahradené alkylovými alebo arylovými substituentmi (obr. 1.8). Podľa tohto kritéria sa rozlišujú

## KAPITOLA 1

primárne amíny  $R-NH_2$ , sekundárne  $RNHR'$  a terciárne  $RN(R')R$ . Amino skupina je prítomná v mnohých prírodných (napr. aminokyseliny, aminosacharidy) a syntetických organických látkach. Aromatické organické látky s amino skupinou, najmä aminobenzény (anilíny, obr. 1.8) sú dôležité medziprodukty pre syntézu rozličných organických látok ako sú farbivá, liečivá, pesticídy, antioxidanty a i. Z hľadiska chemického má prítomnosť amino skupín v danej organickej látke veľký vplyv na jej vlastnosti a reaktivitu. Amino skupiny sa zúčastňujú na tvorbe vodíkových väzieb ako akceptory vodíka a v menšej miere ako donory vodíka (týka sa to len primárnych a sekundárnych amínov). Organické látky s amino skupinou prejavujú vlastnosti slabých zásad. Keď sú prítomné vo vodnom roztoku, môžu prijať protón a tvoria kladne nabité amóniové ióny. Táto vlastnosť sa osobitne prejavuje pri alifatických amino látkach (napr. trietylamin, obr. 1.8), ktoré sú v porovnaní s aromatickými amino látkami oveľa silnejšie zásady. Alkyláciou niektorých amínov vznikajú kvartérne amóniové látky, ktoré tvoria stabilné kationy a používajú sa ako povrchovo-aktívne látky (obr. 1.8). Amino skupiny viazané na aromatické kruhy majú vlastnosti donorov  $\pi$ -elektrónov. Zaujímavým príkladom je azofarbivo, Disperse Blue 79 (obr. 1.8), v ktorom možno dosiahnuť posun v adsorpcii viditeľného svetla (modrá farba) zavedením substituenta ako silného donora elektrónov (napr. dialkylamino skupina) do para-polohy k azo skupine na jednom z benzénových kruhov a dvoch substituentov ako silných akceptorov elektrónov (dve nitro skupiny) do orto- a para-polohy na druhom benzénovom kruhu.

Tabuľka 1.3 Funkčné skupiny dusíka, ktoré sa nachádzajú v syntetických organických látkach.

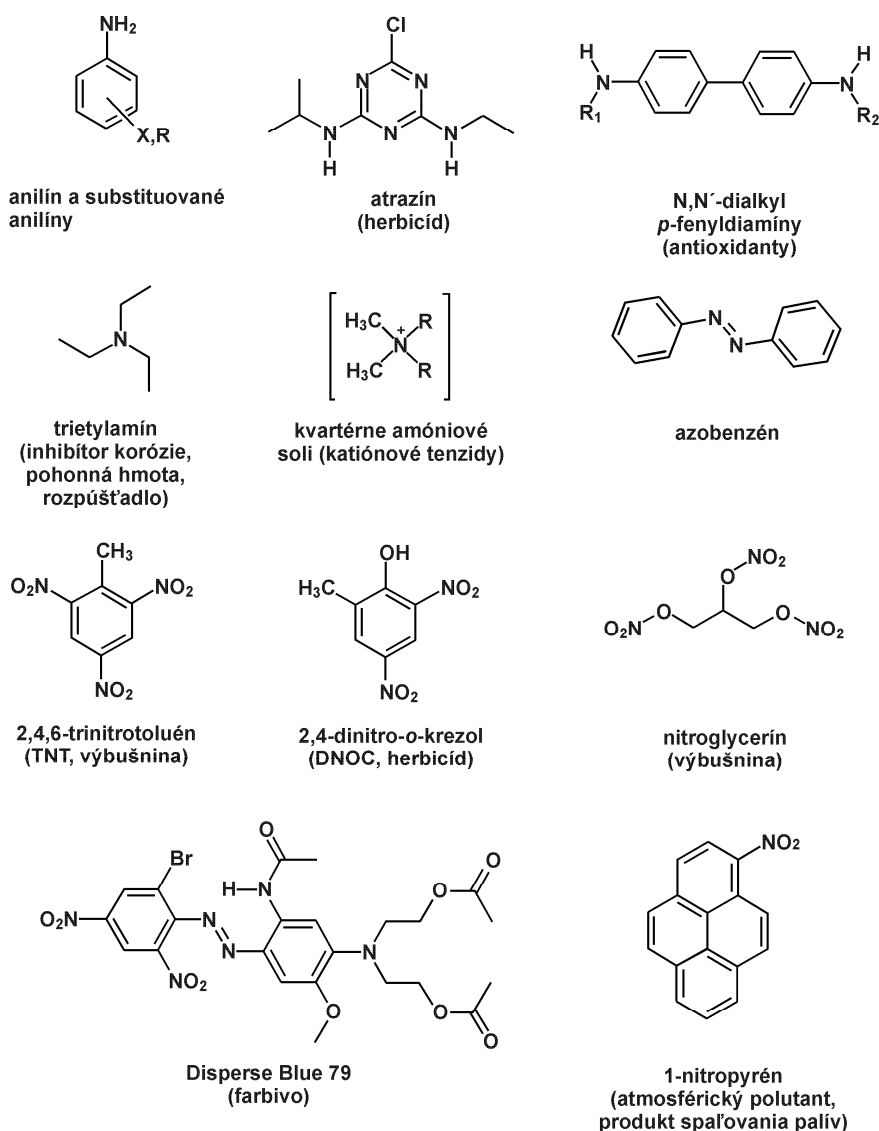
Skupina	Názov a oxidačné číslo dusíka	Skupina	Názov a oxidačné číslo dusíka
	amónium (-III)	$R_1-NH-NH-R_2$	hydrazo (-II)
	amino (-III)		azo (-I)
	amid karboxylových kyselín (-III)		hydroxylamín (-I)
$R-C\equiv N$	kyano, nitrilo (-III)		nitroso (+I)
	močovina (-III)		nitro (+III)
	karbamát (-III)		nitrato (+V)

### Nitroderiváty

Veľké množstvo syntetických organických látok obsahuje jednu alebo viacero  $-NO_2$  funkčných skupín, ktoré sa viažu na aromatický kruh alebo alifatický reťazec. Zvlášť významné postavenie majú nitroaromatické látky, pretože sa používajú v rozličných odvetviach chemického priemyslu a sú súčasťou viacerých produktov ako sú výbušniny (napr. TNT), agrochemikálie (napr. DNOC) a farbivá (napr. Disperse Blue 79). Veľa nitroaromatických látok vzniká aj v ovzduší prirodzenou cestou prostredníctvom

## KAPITOLA 1

fotochemických reakcií (Atkinson 2000). Takéto nitroaromatické látky môžu vznikáť aj počas spaľovania benzínu a nafty v motoroch (Trempe et al. 1993) a teda doprava môže významne prispievať k vstupu týchto značne toxických látok do životného prostredia (napr. nitropyrén, obr. 1.8). Nitro skupina je silný akceptor elektrónov a dokáže delokalizovať  $\pi$ -elektróny na aromatickom kruhu. Táto delokalizácia  $\pi$ -elektrónov ovplyvňuje niektoré vlastnosti, napr. disociačné konštanty kyslých alebo zásaditých funkčných skupín viazaných na aromatický kruh, špecifické interakcie aromatických látok s donormi elektrónov ako sú atómy kyslíka prítomné na povrchoch ílových minerálov alebo absorpciu svetla aromatickou látkou. Nitro skupiny sú zároveň aj silným oxidačným činidlom, čo sa využíva pri príprave výbušnín. Prítomnosť nitro skupín v TNT umožňuje veľmi rýchlu oxidáciu jeho molekúl, ktorá následne vedie k uvoľneniu veľkého množstva energie za krátky čas. V redukčných podmienkach môže dochádzať k transformácii nitro skupiny na nitroso skupinu ( $-\text{NO}$ ), hydroxylamínovú skupinu ( $\text{NH}_2-\text{OH}$ ) a nakoniec až na amino skupinu ( $-\text{NH}_2$ ). Tieto redoxné reakcie majú veľký význam pri hodnotení rizík oblastí s muničnými odpadmi, ktoré vo viacerých krajinách spôsobujú vážne environmentálne problémy, najmä znečisťovanie pôd a podzemných vôd (Haderlein et al. 2000).



Obr. 1.8 Vybrané príklady dusíkatých organických látok.

## 1.1.5. Zlúčeniny síry

Síra môže v organických látkach vystupovať vo viacerých oxidačných stupňoch (od -II až po +VI). V tab. 1.4 sú uvedené príklady funkčných skupín síry. Síra javí schopnosť expanzie valenčných vrstiev, takže môže pojať viac elektrónov ako to predpisuje jednoduché oktetové pravidlo. Z toho vyplýva, že atóm síry môže byť obklopený 10 (sulfoxid) alebo dokonca 12 (napr. sulfóny, sulfónové kyseliny a ich deriváty) elektrónmi, vlastnosť, ktorá umožňuje na rozdiel od analogických zlúčenín kyslíka podliehať takýmto látkam rôznym redoxným reakciám. Na rozdiel od atómu kyslíka má síra menšiu elektronegativitu a oveľa slabšiu tendenciu viazať sa vodíkovými mostíkmi. Okrem toho sa v porovnaní s atómom kyslíka síra viaže slabšie na atóm uhlíka a vodíka, takže tioly (-SH) sú silnejšie kyseliny ako alkoholy.

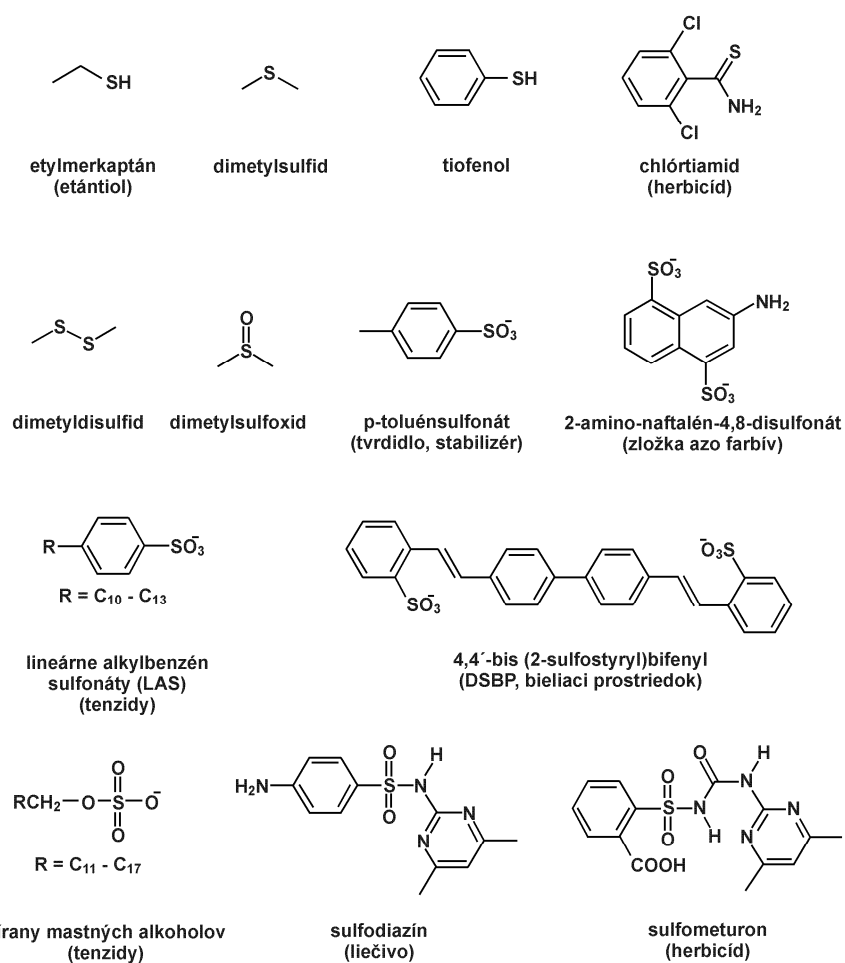
Tabuľka 1.4 Funkčné skupiny síry, ktoré sú bežne prítomné v mnohých syntetických organických látkach.

Skupina	Názov a oxidačné číslo síry	Skupina	Názov a oxidačné číslo síry
$R-SH$	tiol, merkaptán (-II)	$\begin{array}{c} O \\    \\ R-S-OH \\    \\ O \end{array}$	kyselina sulfónová (+IV)
$R_1-S-R_2$	tioéter, sulfid (-II)	$\begin{array}{c} O \\    \\ R_1-S-O-R_2 \\    \\ O \end{array}$	ester kyseliny sulfónovej (+IV)
$\begin{array}{c} S \\    \\ R_1-C-R_2 \end{array}$	tiokarbonyl (-II)	$\begin{array}{c} O \\    \\ R_1-S-N \\    \quad \diagup \quad \diagdown \\ O \quad R_2 \quad R_3 \end{array}$	amid kyseliny sulfónovej, sulfónamid (+IV)
$R_1-S-S-R_2$	disulfid (-I)	$\begin{array}{c} O \\    \\ R_1-O-S-O-R_2 \\    \\ O \end{array}$	ester kyseliny sírovej, síran (+VI)
$\begin{array}{c} O \\    \\ R_1-S-R_2 \end{array}$	sulfoxid (0)		
$\begin{array}{c} O \\    \\ R_1-S-R_2 \\    \\ O \end{array}$	sulfón (+II)		

Na obr. 1.9 sú znázornené ukážky organických látok, v ktorých funkčné skupiny síry určujú ich vlastnosti a reaktivitu. Spomedzi organických látok s redukovanými formami síry (-I, -II) a nízkou molekulovou hmotnosťou sú bežné merkaptány, dialkylsulfidy a dialkyldisulfidy, ktorých pôvod môže byť antropogénny ako aj prírodný. Napr. dimetylsulfid je prchavá organická látka síry, ktorá vzniká biologickou činnosťou morského fytoplanktónu a je významnou súčasťou globálneho kolobehu síry v prírode. Tioétery ( $R_1-S-R_2$ ) alebo tioestery ( $R_1-CO-SR_2$ ) sú zložkou pesticídov a v pesticídoch sa bežne nahrádzajú skupiny C=O alebo P=O za skupiny C=S alebo P=S (napr. chlórthiamid, obr. 1.9). Takáto zámena sa robí kvôli zníženiu celkovej toxicity pesticídnej látky. Po vstupe pesticídu do cieľového organizmu je potom enzymatickou cestou síra nahradená za kyslík, čím sa zvyšuje toxický účinok tohto pesticídu voči cieľovému organizmu.

## KAPITOLA 1

Spomedzi organických látok obsahujúcich oxidované formy síry treba spomenúť najmä aromatické sulfónové kyseliny (obr. 1.9). Nakoľko sulfónové kyseliny majú veľmi nízke hodnoty disociačných konštánt  $pK_a$  ( $< 1$ ), vo vodnom roztoku sú úplne disociované a vystupujú vo forme záporne nabitých sulfonátov. Prítomnosť sulfónovej skupiny tak výrazne zvyšuje hydrofilnosť (a teda aj rozpustnosť vo vode) danej organickej látky. Toto je hlavný dôvod prečo sa sulfónové skupiny včleňujú do širokej škály dôležitých syntetických organických látok ako sú tenzidy (napr. lineárne alkylbenzén sulfonáty, obr. 1.9), aniónové azofarbivá, fluorescenčné bieliace činidlá (obr. 1.9) a stavebné materiály na báze organických látok. Široké využívanie a vysoká rozpustnosť vo vode týchto organických látok je hlavnou príčinou ich výskytu v odpadových ako aj v prírodných vodách (Stoll & Giger 1998; Suter et al. 1999).



Obr. 1.9 Syntetické a prírodné organické látky obsahujúce sírne funkčné skupiny.

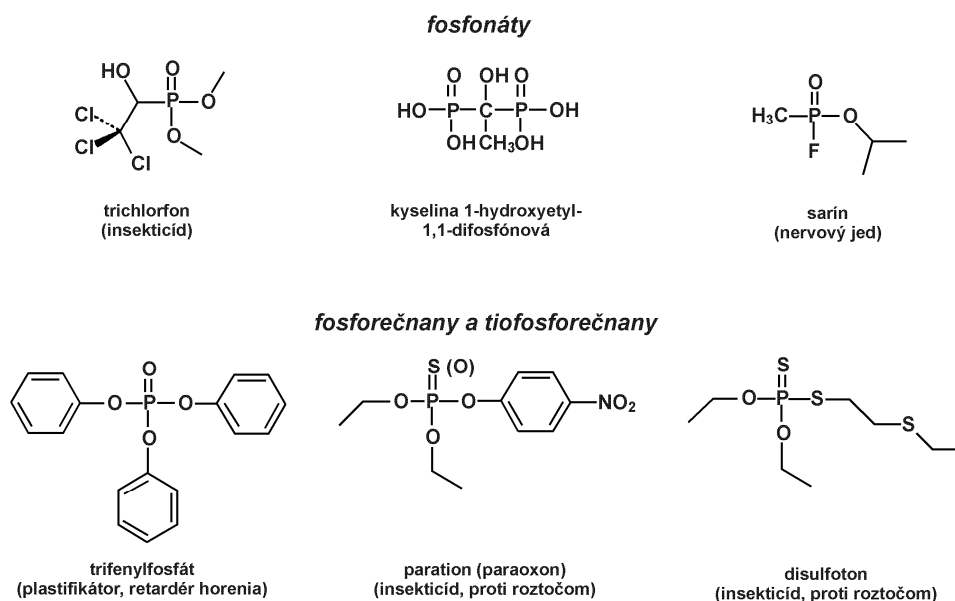
Osobitnú pozornosť zo skupiny organických látok so sulfónovými skupinami si zaslужujú lineárne alkylbenzén sulfonáty (LAS), pretože sa vyrábajú a používajú vo veľkom množstve ( $> 2 \times 10^6$  ton ročne; Ainsworth 1996). Bežne sú prítomné v prírodných vodách (Matthis et al. 1999) ako aj v pôdach, kde ich zdrojom je aplikácia splaškových kalov (Jensen 1999). Lineárne alkylbenzén sulfonáty a ďalšie na trhu dostupné tenzidy [napr. alkylfenol polyetylén glykol étery (obr. 1.6), kvartérne amóniové soli (obr. 1.8) alebo sírany masných alkoholov (obr. 1.9)] nie sú jednoduché látky, ale sú tvorené zmesou látok

## KAPITOLA 1

rozdielnej dĺžky uhl'ovodíkového reťazca. Vďaka ich čiastočne hydrofilným a hydrofóbnym vlastnostiam majú povrchovo–aktívne látky určité osobitosti, ktoré ich z hľadiska správania v prírodnom prostredí výrazne odlišujú od ostatných syntetických organických látok. Vo vodnom roztoku sa tieto látky distribuujú takým spôsobom, že ich koncentrácia na rozhraní vody s plynmi alebo pevnými fázami je vyššia ako vo vnútorných oblastiach roztoku. Uvedená distribúcia vedie k zmenám vo vlastnostiach systému, napr. k zníženiu povrchového napätia medzi vodou a okolitou bezvodou fázou a k zmene zmäčacích schopností. Okrem toho od určitej koncentrácie povrchovo–aktívnej látky vo vodnom roztoku dokáže vytvárať zhluky, tzv. *micely*. Tieto vlastnosti umožňujú zvyšovať rozpustnosť organických látok vo vode, ktoré sú v neprítomnosti povrchovo–aktívnej látky vo vode nerozpustné a teda sú neodmysliteľnou súčasťou akéhokoľvek typu detergentov. Existuje aj celá rada derivátov sulfónových kyselín, ku ktorým patria napr. estery a amidy. Obr. 1.9 ukazuje dva príklady amidov sulfónových kyselín, ktoré sú typickými zástupcami dôležitej skupiny liečiv (sulfodiazín) a herbicídov (sulfometuron).

### 1.1.6. Zlúčeniny fosforu

Aj keď teoreticky môže fosfor podobne ako dusík vystupovať vo viacerých oxidačných stupňoch (od –III až po +V), najčastejšie sa v organických látkach nachádza v oxidovaných formách [napr. +III (deriváty kyseliny fosfónovej) a +V (deriváty kyseliny fosforečnej a tiofosforečnej, obr. 1.10)]. Fosfor v týchto oxidačných stupňoch tvorí vo väčšine prípadov tri jednoduché väzby a jednu dvojítu, s ktorou sa viaže buď k atómu kyslíka alebo k síre. Z príkladov uvedených na obr. 1.10 je možno vidieť, že hlavne estery a tioestery fosfónovej, fosforečnej a tiofosforečnej kyseliny sa používajú na rôzne účely ako zmäkčovadlá plastov, samozhasínacie prísady (Carlsson et al. 1997) a pesticídy, najmä proti hmyzu a roztočom (Hornsby et al. 1996). Niektoré deriváty kyseliny fosfónovej sú toxické plyny, používané ako bojové látky (napr. sarín, obr. 1.10).



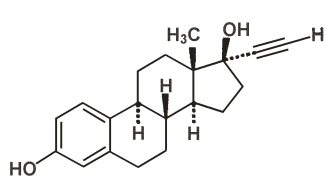
Obr. 1.10 Niekoľko príkladov syntetických organických látok s funkčnými skupinami fosforu.



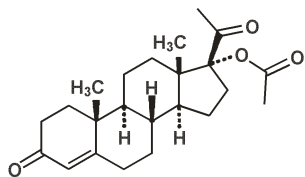
### 1.1.7. Zlúčeniny s komplexnou stavbou

V tejto podkapitole sa len stručne zmienime o ďalších organických látkach, ktoré majú zložitejšiu stavbu ako vyššie uvedené. Niektoré príklady takýchto organických látok sú uvedené na obr. 1.11. Pesticídy a liečivá sú bežnou skupinou organických látok, ktoré majú pomerne zložitú štruktúru. Ide o látky s veľmi vysokou biologickou aktivitou a ľudská spoločnosť ich využíva práve na vyvolanie žiadúceho biologického účinku na danom cieľovom mieste. Z environmentálneho hľadiska si vyžadujú takéto organické látky zvýšenú pozornosť, najmä vtedy, keď sú prítomné v oblastiach, v ktorých sa ich výskyt vôbec nepredpokladal. O pesticídoch je to už známe celé desaťročia a v súčasnosti je o ich správaní v prírodnom prostredí dostatočné množstvo informácií. Netýka sa to však humánnych a veterinárnych liečiv a hormónov, ktoré sa intenzívne začali študovať len v nedávnej dobe a ako ukazujú súčasné štúdie, aj tieto látky predstavujú vážny problém pre terestrické a vodné ekosystémy (Halling-Sørensen et al. 1998; Cleuvers 2003; Thiele-Bruhn 2003; Sanderson et al. 2004; Fent et al. 2006; Cooper et al. 2008; Kümmerer 2009).

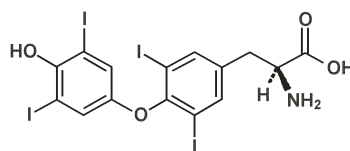
## KAPITOLA 1



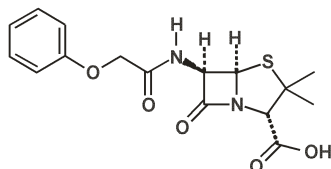
17-etylnyl estradiol  
(hormón, účinná látka  
v antikoncepcii)



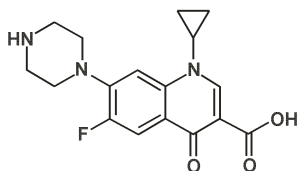
17α-acetoxy-progesterón  
(hormón)



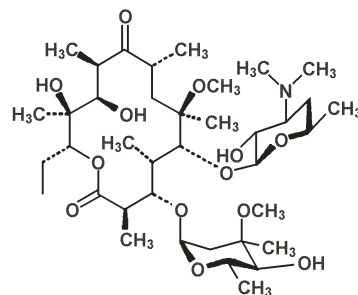
levotyroxín  
(hormón)



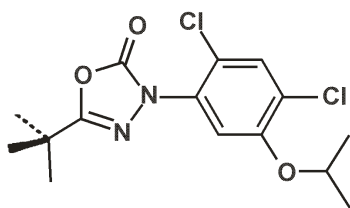
V-penicilín  
(beta-laktámové antibiotikum)



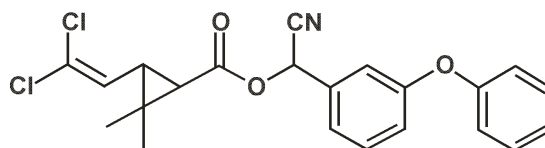
ciprofloxacín  
(antibiotikum zo skupiny  
fluoroquinolónov)



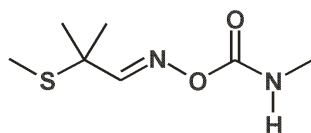
klaritromycín  
(antibiotikum zo skupiny  
makrolidov)



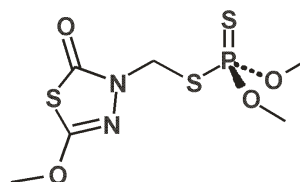
oxadiazón  
(herbicíd)



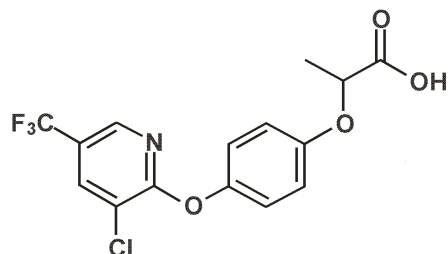
cypermetrín  
(insekticíd)



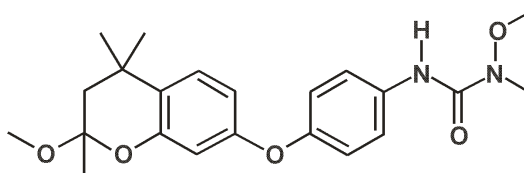
aldicarb  
(insekticíd, akaricíd, nematicíd)



metidatión  
(insekticíd, proti roztočom)



haloxyfop  
(herbicíd)



metobenzurón  
(herbicíd)

Obr. 1.11 Niekoľko ukážok organických látok, ktoré majú komplexnú stavbu. K takýmto látkam sa zaraďujú viaceré pesticídy, takmer všetky liečivá a hormóny.

## 2. Pevné fázy prítomné v životnom prostredí

**N**ajvýznamnejší proces, ktorý ovplyvňuje celkové správanie organických látok v životnom prostredí, napr. bioprístupnosť do rastlín a živých organizmov, transport v pôdach, sedimentoch a prírodných vodách, vyprchávanie do atmosféry, chemický a biologický rozklad a toxicitu, je ich sorpcia pevnými zložkami pôd a sedimentov. V prírodných systémoch sa vyskytuje niekoľko pevných zložiek, ktoré majú rozdielne retenčné vlastnosti vo vzťahu k organickým polutantom. Skôr ako sa začnú rozoberať samotné sorpčné procesy, táto kapitola podáva prehľad základných typov pevných zložiek prítomných v pôdach a sedimentoch a definíciu pojmov *pôdy* a *sedimenty*.

V dodatku 1 sú uvedené definície pôdy a sedimentu z rôznych hľadísk, ktoré vyzdvihujú jedinečnú funkciu týchto materiálov ako prírodných ekosystémov. Pre účely tejto knihy však budú stačiť jednoduchšie definície. Pôdy sú zvyčajne považované za nespevnený (organický a minerálny) materiál uložený v najvrchnejšej časti litosféry, ktorý je dobre prevzdušnený. V dôsledku toho je obsah organickej hmoty v pôdach všeobecne menší ako 5% a ich mineralogické zloženie určujú zoxidované zložky. Naopak, za sedimenty sa obyčajne považuje materiál s nadložnou vrstvou, buď vodou alebo pôdou. Akvatické sedimenty sú nasýtené vodou a ich prevzdušnenie závisí od oxidačno-redukčných podmienok vodného stĺpca. Veľmi často sú anoxické v dôsledku limitovanej difúzie molekulového kyslíka cez sedimenty. Podpovrchové sedimenty, ktoré sa nachádzajú v podloží pôd, majú obyčajne veľmi nízky obsah organickej hmoty a môžu byť prevzdušnené alebo anaeróbne v závislosti od obsahu organickej hmoty v sedimentačnej vrstve. Rozdielne fyzikálne prostredia pôd a sedimentov môžu viesť k tvorbe odlišných pevných zložiek a teda aj k odlišnej sorpčnej schopnosti voči organickým látkam (t.j. rozsah sorpcie a sila sorpčných väzieb).

### 2.1. Organický materiál

Organická hmota v pôdach a sedimentoch predstavuje heterogénnu zmes rôznych typov materiálu. Je to z dôvodu, že:

- (1) organická hmota pochádza z rôznych zdrojov (napr. zvyšky rastlín a živočíchov, mikróby a výlučky mikroorganizmov),
- (2) organická hmota môže byť pozmenená širokou škálou fyzikálnych, chemických a biologických procesov, ku ktorým patria aj tepelné premeny súvisiace buď so spaľovaním a pyrolýzou alebo pochovaním v hlbších častiach zemskej kôry (Allen-King et al. 2002).

Takéto procesy môžu spôsobiť podstatnú zmenu v zložení a štruktúre organickej hmoty, ktoré tak môžu výrazne ovplyvniť distribučné procesy organických polutantov (viď. podkapitola 3.5.2 a 3.5.5).

Dnešné pôdy a sedimenty obsahujú dva typy organickej hmoty:

- (a) *autochtónnu* – pochádza zo živých organizmov v rámci sedimentačného prostredia,
- (b) *alochtonnu* – pochádza z materiálov vytvorených na inom mieste, ktoré sú následne transportované na aktuálne miesto (Durand 1980).

## KAPITOLA 2

V nasledujúcich podkapitolách sú prehľadne uvedené základné typy organickej hmoty. Tab. 2.1 podáva prehľad elementárneho zloženia jednotlivých typov organickej hmoty, ktoré sú popísané v ďalších podkapitolách. Každá podkapitola sa venuje: (a) procesom vzniku a premien, (b) štruktúre a chemickému zloženiu a (c) výskytu daného typu organickej hmoty v životnom prostredí. V texte sa môžu objaviť ťažkosti v terminológii, pretože rôzne literárne pramene z viacerých vedných disciplín, z ktorých sme čerpali informácie používajú často odlišné pojmy.

### Dodatok 1

#### Definícia pôdy

*Pôda je zložitý ekosystém, ktorý obsahuje sekundárnu minerálnu hmotu pochádzajúcu zo zvetrávania primárneho geologického materiálu spolu so živou a prepracovanou organickou hmotou. Neoddeliteľnou súčasťou pôd sú bohato zastúpené rozličné spoločensvá mikro- a makro-organizmov. V dôsledku tejto zložitosti môžu organické polutanty podliehať mnohým procesom súčasne, ku ktorým patrí mikrobiálny rozklad, asimilácia rastlinami alebo sorpcia na rozmanité pevné zložky (napr. sekundárne minerály a organická hmota).*

#### Definícia sedimentu

*Akvatické sedimenty sú otvorený, dynamický, štruktúrovaný biogeochemický systém, pozostávajúci z oxidačnej zóny s podložnými anoxickými materiálmi (Chapman 1989; Luoma 1989). Množstvo organizmov prijíma potravu z akvatických sedimentov alebo rozptýlených pevných častí a prežíva vo vrchných častiach sedimentov, pričom si udržiava kontakt s oxidačnou zónou, aby si zabezpečili dostatočný prísun kyslíka. Hĺbka, v ktorej sa nachádza rozhranie medzi oxidačnou a redukčnou zónou, je ovplyvnená rýchlosťou difúzie kyslíka do sedimentu oproti spotrebe kyslíka mikroorganizmami a navyše zložitými interakciami medzi depozíciou a eróziou, geochemickými reakciami a fyzikálno-chemickými účinkami bentických organizmov (Aller 1982; Myers & Neelson 1988). Biológovia chápu sediment ako prostredie, v ktorom žijú bentické organizmy. Stavební geológovia sa zaujímajú najmä o fyzikálne vlastnosti sedimentov kvôli nosnosti stavieb alebo opisu stability svahov. Hydrológovia venujú pozornosť priepustnosti a retenčným vlastnostiam akvatických sedimentov.*

*Geológovia definujú sediment ako pevný materiál, ktorý vznikol zvetrávaním, eróziou a redepozíciou pôvodných hornín (Blatt et al. 1980). Sedimenty môžu vzniknúť buď eróziou a depozíciou prostredníctvom vody (napr. pláže), vetra (napr. duny) alebo ľadu (napr. glaciálne morénové nánosy) (Gary et al. 1974). Materiály, ktoré tvoria sedimenty, môžu pochádzať z akéhokoľvek pôvodného typu hornín, zahrňujúc predtým vzniknuté sedimenty alebo naakumulované ďalšími „prírodnými činiteľmi“ ako je organická hmota, ktorá sa usadzuje po vzniku vo forme suspenzií prostredníctvom organizmov. Sedimenty sa všeobecne stávajú pevnejšími a podliehajú chemickým premenám, keď sú pochované pod povrchom. Aktuálne zloženie sedimentu závisí od zdrojových materiálov, transportných procesov, prostredia, v ktorom dochádza k jeho uloženiu a od ďalších procesov po uložení. Takže popis sedimentov, ktorý uprednostňujú geológovia, sa zameriava na činitele, ktoré určujú ich vznik.*

### 2.1.1. Identifikovateľný materiál biogénneho pôvodu

K organickej hmote identifikovateľného biogénneho pôvodu patria nerozložené alebo len čiastočne rozložené materiály. Sú to napr. pôvodné rastlinné tkanivá, drevná hmota, zvyšky živočíchov, uhl'ohydráty a príbuzné zlúčeniny, bielkoviny a ich deriváty, tuky, lignín a iné produkty čiastočného rozkladu (Bohn et al. 1979). Tento typ organickej hmoty je krátkodobým zdrojom potravy a energie pre mikroorganizmy a zdrojom prirodzenej pôdnej úrodnosti. Pokrýva len malý podiel z celkovej organickej hmoty, napr. Schlesinger (1991 in Allen-King et al. 2002) uvádza, že nerozložená organická hmota tvorí 0,5-0,8 kg C m<sup>-2</sup> lúčnej pôdy, zatiaľ čo rôzne humínové látky prispievajú k celkovému organickému uhlíku tejto pôdy 9,9 kg C m<sup>-2</sup>.

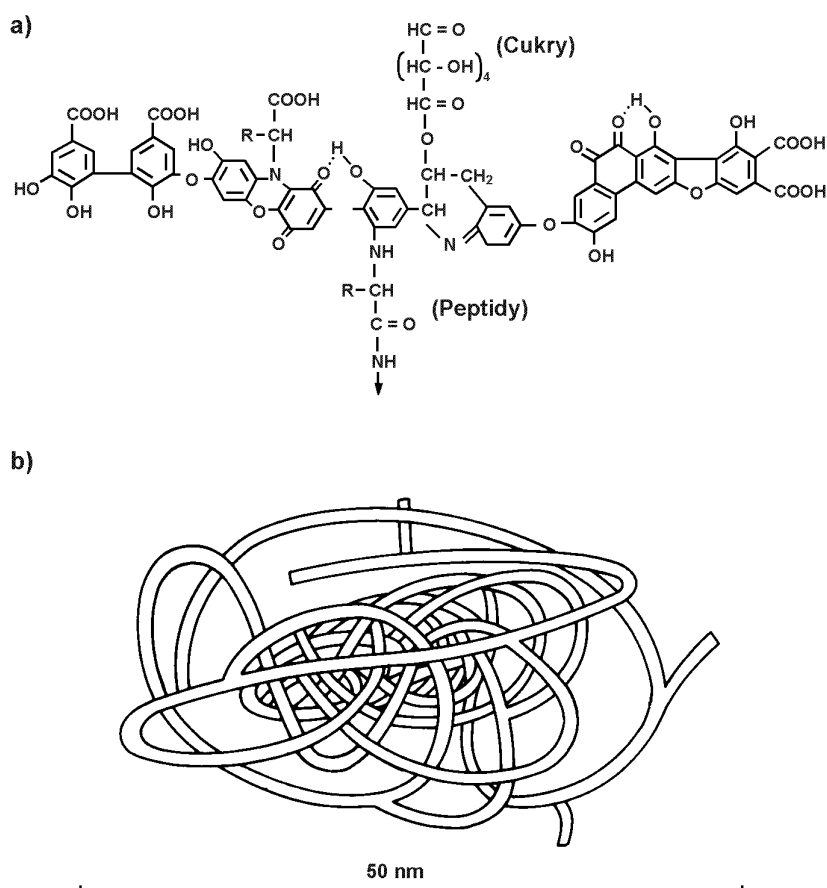
### 2.1.2. Humínové látky

Humínové látky (známe tiež pod pojmom „humus“) sú prírodné organické zlúčeniny, ktoré vznikajú chemickým a biologickým rozkladom organickej hmoty (zvyškov rastlín, živočíchov) a syntetickou činnosťou mikroorganizmov (Skokanová & Dercová 2008). Humínové látky predstavujú zmes amorfných, polymérnych zlúčenín žltej až hnedo-čiernej farby. Hoci zložením sú podobné ich prekurzorom ako lignín a bielkoviny (tab. 2.1), humínové látky sa odlišujú od týchto biopolymérnych prekurzorov v dôsledku ich heterogenity, neúplne známej chemickej štruktúry a relatívne veľkej odolnosti voči rozkladu v životnom prostredí (Hayes & Himes 1986). Predpokladá sa, že humínové látky sa správajú ako elastické polyelektrolyty (Cameron et al. 1972; Chen & Schnitzer 1976), ktoré sú v roztoku prítomné vo forme náhodných zvitkov, pričom bližšie ku stredu sú pevnejšie skrútené a zosieťované (obr. 2.1a,b). Okraj humínovej polymérnej molekuly je otvorený a elastický a pravdepodobne v dôsledku odpudzovania medzi záporne nabitými skupinami zostáva v expandovanom stave. Rozpúšťadlá a rozpustené ióny majú ľahký prístup do vonkajšieho obalu takýchto polymérov. Prítomnosť veľkého počtu medzier a elastická povaha humínových polymérov umožňujú vysvetliť schopnosť humínových látok viazať katióny, ktoré ovplyvňujú stereochemické usporiadanie funkčných skupín za vzniku veľmi stabilných komplexov. Napr. keď sa humínové polyméry sýtia s iónmi H<sup>+</sup> alebo viacmocnými katiónmi, zmršťia sa v dôsledku asociácie ionizovateľných skupín a zosieťovania polymérov prostredníctvom interakcie funkčných skupín a viacmocných katiónov. Hliník (Al<sup>3+</sup>) a Ca<sup>2+</sup> sú najdôležitejšie v kyslých a neutrálnych alebo alkalických pôdach. Zosieťovanie vedie ku vzniku menších, hustejších a stabilnejších (neohybnejších) molekúl, ktoré by mali byť odolnejšie voči chemickým a biologickým atakom. Navyše aj póry na obode môžu byť schopné pojať prírodné a syntetické organické látky vo forme inklúzií.

Podľa rozpustnosti v zásaditých a kyslých roztokoch sa vyčleňujú tri základné frakcie humínových látok: *humínové kyseliny*, *fulvokyseliny* a *humíny* (Schnitzer 1982; Swift 1996). *Humínové kyseliny* sú rozpustné v silných zásadách (NaOH) a zrážajú sa do pevnej fázy v prítomnosti silných kyselín (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Majú vyššiu molekulovú hmotnosť ako fulvokyseliny. Sú to amorfné polyméry tmavohnedej až čiernej farby a ich základnou jednotkou sú aromatické mikro-jadrá fenolického alebo chinoidného typu, na ktoré sa v bočných reťazcoch napájajú funkčné skupiny (obr. 2.1a). Všeobecne majú viacej aromatických jednotiek, CH<sub>2</sub>-skupín, vyšší obsah elementárneho uhlíka, nižší obsah kyslíka

## KAPITOLA 2

a celkovo sú menej polárnejšie ako fulvokyseliny (tab. 2.1). Ďalší rozdiel medzi humínovými kyselinami a fulvokyselinami je, že v humínových kyselinách väčšia časť kyslíka tvorí štruktúrnú zložku, napr. éterové a esterové väzby, zatiaľ čo vo fulvokyselinách je prakticky všetok kyslík sústredený vo funkčných skupinách ako COOH, OH a C=O (Skokanová & Dercová 2008). *Fulvokyseliny* sú rozpustné v zásaditých a aj kyslých roztokoch. Majú pomerne nízku molekulovú hmotnosť, sú žlto sfarbené a obsahujú veľa funkčných skupín, predovšetkým karboxylových. Zároveň sú menej kondenzované a viac polárne ako humínové kyseliny a aromatické jednotky môžu tvoriť malý podiel na celkovom obsahu organického uhlíka. Poslednou frakciou humínových látok sú humíny, frakcia nerozpustná v silných zásadách.



**Obr. 2.1 a)** Chemická štruktúra molekúl humínových kyselín podľa Stevenson (1994) a **b)** navrhnuté fyzikálne usporiadanie humínového polyméru s molekulovou hmotnosťou 150 000.

Humínové látky tvoria základnú časť organickej hmoty v povrchových pôdach. Napr. organická hmota v poľnohospodárskych pôdach (ktoré môžu obsahovať niekoľko % organickej hmoty) bežne pozostáva z 85% humusu, 10% koreňov rastlín a z 5% živej pôdnej flóry a fauny. Humínové látky tvoria tiež podstatnú časť organickej hmoty prítomnej v súčasných morských a jazerných sedimentoch (Ishiwatari 1985; Vandenbroucke et al. 1985). Z celkovej rozpustenej organickej hmoty (DOM alebo DOC) v prírodných vodách tvoria humínové látky 40–60%, pričom väčšina z týchto rozpustených humínových látok sú fulvokyseliny (Thurman 1985).

Zloženie humínových látok závisí od zdrojových materiálov ako aj od prostredia humifikácie. Napr. morské humínové látky obsahujú menej fenolických zložiek a ich atomárny pomer prvkov H/C (1,0–1,5) je vyšší v porovnaní s humínovými látkami pôd

(0,5–1,0) (Milička & Müller 2005). Bolo tiež zistené, že organická hmota sladkovodných sedimentov obsahuje menej polárnych funkčných skupín v porovnaní s organickou hmotou pôd a má zhruba 2–krát vyššiu sorpčnú kapacitu pre nepolárne organické látky (Kile et al. 1995, 1999).

Humínové kyseliny a fulvokyseliny obsahujú aj pomerne veľké množstvo stabilných voľných radikálov, pravdepodobne semiquinóny, ktoré môžu viazať určité organické polutanty. Nárast obsahu voľných radikálov v humínových látkach prítomných vo vodách s rastúcim pH alebo ožiarením viditeľným svetlom výrazne zvyšuje ich chemickú a biochemickú reaktivitu (Senesi 1990).

Humínové látky v podpovrchových prostrediach pochádzajú z procesov vzniku pôd a sedimentov. Množstvo a typ humínových látok v hlbších častiach závisí najmä od prostredia depozície alebo vzniku, následných procesov zvetrávania a geochemických a hydrologických podmienok v mieste uchovania organickej hmoty. Takto vzniknuté humínové látky predstavujú prekuzory alebo zdrojové materiály pre nasledovný vznik kerogénov a uhlia, ako to opisujú ďalšie podkapitoly.

### 2.1.3. Geopolyméry: kerogén a uhlie

Kerogén, uhlie a ďalšie geologicky staré geopolyméry sú výsledkom chemických zmien, ktorým podlieha zdrojový biogénny materiál počas celej geologickej histórie Zeme. Sú výsledkom humifikácie a diagenézy v menších hĺbkach pod povrchom a následných procesov kondenzácie a pyrolýzy, ktoré sa uplatňujú s rastúcou hĺbkou pochovania sedimentov (rádovo v km) za vyššej teploty a tlaku (Hunt 1995). Chemické zmeny, ktoré sa uplatňujú v rozptýlenej organickej hmote s postupným pochovaním sú zosumarizované na obr. 2.2a pre kerogén a na obr. 2.2b pre uhlie. Zmeny v zložení a štruktúre, ktoré sa objavujú v kerogéne a uhli sú prehľadne uvedené v tab. 2.1 a podrobnejšie spomenuté v nasledujúcich podkapitolách. Pre účely tejto knihy treba zdôrazniť, že uhlie a kerogén sa vyskytujú v pôdach a sedimentoch ako osobitné typy prirodzenej organickej hmoty. V mnohých vedných disciplínach sa uprednostňuje, aby sa pri zohľadňovaní vlastností „normálnej“ organickej hmoty pôd a sedimentov nebral do úvahy takýto typ organickej hmoty. V celom texte knihy sa rozumie pod „normálnou“ organickou hmotou pôd a sedimentov len biogénny materiál a humínové látky, ktoré nepodliehajú vysokým teplotám (nad 50°C) alebo dlhodobým metamorfným procesom, t.j. humíny a rašelina. Nezaraduje sa sem lignit, uhlie, kerogén a organická hmota vzniknutá spaľovacími procesmi na zemskom povrchu (napr. sadze a popolčky).

#### 2.1.3.1. Kerogén a bitumén (organická hmota v sedimentoch)

Podľa Hunt (1995) je kerogén definovaný ako frakcia organickej hmoty sedimentárnych hornín, ktorá je nerozpustná v zásaditých, kyslých a organických rozpúšťadlách. Základnou vlastnosťou odlišujúcou kerogén od uhlia je, že kerogén vystupuje vo forme rozptýlenej organickej hmoty (napr. v bridliciach). Kerogén je organická hmota sedimentárnych hornín, ktorá je schopná poskytovať pri tepelnej degradácii a destilácii ťažšie oleje. Tvorí viac ako 95% celkovej organickej hmoty uloženej za dobu existencie Zeme v sedimentoch. Určitý, menší podiel organickej hmoty sedimentárnych hornín je

## KAPITOLA 2

rozpustný v lipofilných organických rozpúšťadlách – tento podiel sa označuje pojmom bitumén.

**Tabuľka 2.1** Priemerné elementárne zloženie vybraných typov organickej hmoty prítomných v prírodných sorbentoch.

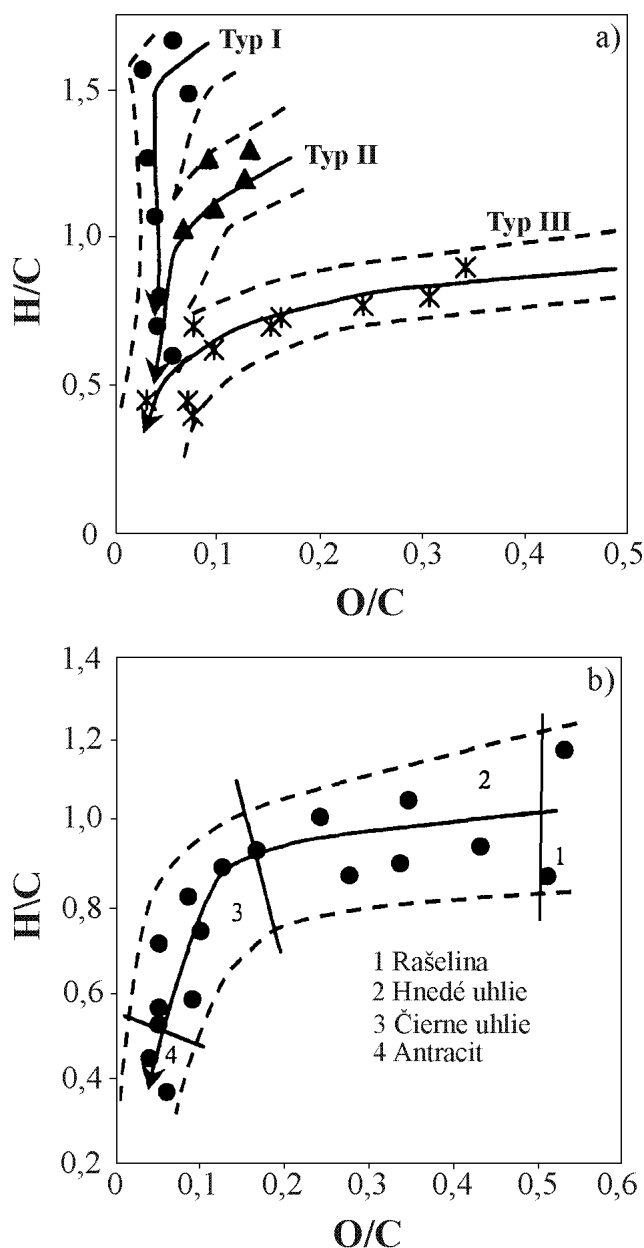
Organický sorbent	C (% hmot.)	H (% hmot.)	O (% hmot.)	H/C (atomárny pomer)	O/C (atomárny pomer)	H/O (atomárny pomer)	Zdroj <sup>a</sup>
<i>Identifikovateľné biogénne materiály</i>							
Uhl'ohydráty	44	6	50	1,6	0,85	1,9	1
Lignín	63	5	32	0,9	0,38	2,5	1
Bielkoviny	53	7	22	1,6	0,31	5,1	1
Tuky	76	12	12	1,9	0,12	16	1
Drevo	49	7	55	1,7	0,84	2,02	2
<i>Humínové látky</i>							
Humínové kyseliny	53–57	3–6,5	32–38,5	0,7–1,4	0,45–0,51	1,5–2,7	3
Fulvokyseliny	41–51	3,8–7	39–50	1,1–1,6	0,71–0,75	0,55–2,2	3
Humín	54	4,5	33	0,99	0,46	2,16	4
Pôdna organická hmota	44–58	6–8	42–46	1,60	0,60–0,72	2,3–2,8	5
Rašelina	60	6	34	1,19	0,43	2,80	2
<i>Kerogén a príbuzné produkty</i>							
Typ I	83	11	6	1,58	0,05	29,10	1
Typ II	82	8	10	1,16	0,09	12,70	1
Typ III	83	5	12	0,72	0,11	6,61	1
Inertinit	89	3,5	7,5	0,47	0,06	7,41	1
Asfalt	84,0–88,6	11,4–11,6	0–4,3	1,54–1,64	0–0,04	>42	6
Asfaltit	88,1–90,2	9,0–10,3	0,7–1,5	1,20–1,39	0,01	106–198	6
Ropa	91,4	14	0,5	1,8	0,00	444	1
<i>Uhlie a príbuzné materiály</i>							
Lignit	70	5	25	0,85	0,27	3,17	2
Hnedé uhlie	75	5	20	0,79	0,20	3,97	2
Čierne uhlie	85	5	10	0,70	0,09	7,94	2
Antracit	94	3	3	0,38	0,02	15,87	2
Zuhol'natené fytoklastiká	68–80	4,2–6	12–27	0,74–0,89	0,13–0,25	3,5–5,6	7
<i>Produkty spaľovania a pyrolýzy</i>							
Fytoklastiká	66–87	1,8–4,4	10–30	0,33–0,60	0,11–0,26	2,3–2,9	7
Prírodné popolčeky	50–86	1,8–5,6	11–45	0,43–0,78	0,17–0,39	2,0–2,6	7
Syntetické popolčeky	48–66	2–6,2	32–45	0,5–1,1	0,50–0,51	1,0–2,2	7
Sadze	79–97	0,1–0,7	0,9–18	0,02–0,09	0,01–0,14	0,6–1,8	7
Aktívne uhlie	89	0,7	8,8	0,09	0,07	1,26	7
Grafít	97	0,1	1,6	0,01	0,01	0,99	7

<sup>a</sup>1 = Hunt (1995); 2 = Speight (1987); 3 = Sposito (1989); 4 = Ziechmann (1996); 5 = Kuntze et al. (1994); 6 = Wen et al. (1978); 7 = Goldberg (1985).



## KAPITOLA 2

Kerogén sa delí na tri základné typy a to podľa druhu zdrojových materiálov a výsledných rozdielov v chemickom zložení (obr. 2.2a a tab. 2.1). Kerogén typu I vzniká v redukčných podmienkach a pochádza z rias morského alebo jazerného pôvodu. Má vysoký atomárny pomer prvkov H/C a je dôležitým zdrojom pre tvorbu zemného plynu a ropy. Kerogén typu III je odvodnený zo zvyškov vyšších suchozemských rastlín a má vyšší obsah kyslíka (vyšší atomárny pomer O/C). Prekurzormi kerogénu typu II sú rastlinné suchozemské materiály (spóry, peľ, kutikula, živice a vosky) alebo vyššie formy morských organizmov (fyto-, zoo-planktón) a je charakteristický pomerne vysokými atomárnymi pomermi H/C a O/C. Typ II je najbežnejším typom kerogénu.



**Obr. 2.2** Van Krevelenove diagramy, ktoré znázorňujú vývoj **a)** chemického zloženia kerogénu (podľa Durand & Monin 1980) a **b)** chemického zloženia uhlia (podľa Huc 1980) v závislosti od hĺbky pochovania. S hĺbkou pochovania a príslušnou teplotou (znázornené šípkami), chemické zloženie a fyzikálne vlastnosti kerogénu a uhlia smerujú ku kondenzovanejšiemu a o uhlík obohateným koncovým členom.

Zloženie a štruktúra kerogénu sa výrazne mení s hĺbkou pochovania a sprievodnou zvýšenou teplotou (obr. 2.2a), čo vedie k uvoľneniu ropných uhl'ovodíkov – takéto uvoľnenie sa objavuje približne pri teplotách medzi 70 a 130°C, čo sa označuje pojmom „ropné okno“ (Tissot & Welte 1984). Pri vyšších teplotách sa môže uvoľniť aj zemný plyn. Počas týchto procesov sa zvyšky kerogénu obohacujú o aromatický uhlík, aj keď časť zdrojových materiálov si zachováva svoje pôvodné štruktúrne vlastnosti. Vo všeobecnosti dochádza k odstráneniu alifatických a kyslík obsahujúcich funkčných skupín, čo sa prejaví znížením atomárnych pomerov H/C a O/C (obr. 2.2a). Pri dostatočnej teplote sa elementárne zloženie odlišných typov kerogénu stáva úplne rovnaké, takže sa už potom nedajú odlišiť jednotlivé typy podľa tohto kritéria. Meniace sa petrografické vlastnosti umožňujú rekonštruovať evolúciu a tiež poskytujú dôkazy pre heterogénny pôvod kerogénu. Okrem elementárnej analýzy sa dajú jednotlivé typy kerogénu rozpoznať meraním odraznosti vitrinitu a ďalších optických vlastností identifikovateľných roztrúsených komponentov (maceráty), ktoré slúžia ako kľúčové ukazovatele. Identifikovateľné komponenty kerogénu sú liptinit (obohatený o vodík), exinit, vitrinit a inertinit (ochudobnené o vodík). Exinit a liptinit (často späté s typom kerogénu II) zahŕňajú mikrofosílné komponenty ako peľ, spóry a riasy. Vitrinit a inertinit (prítomné v kerogéne typu III) pochádzajú z drevnatých materiálov. Inertinit má osobitný význam v retencii organických polutantov. Inertinit obsahuje niekoľko typov čiernych, opakných a štruktúrovaných častíc, ktoré pochádzajú z neúplného spaľovania a vysoko-teplotného zuhoľnatenia organickej hmoty. K týmto macerátom patrí drevné uhlie (pyrofusinit) buď v recentných alebo fosilizovaných formách. Pyrofusinit nie je len súčasťou kerogénu v sedimentoch, ale tiež pôd a uhlia (Cope 1981).

Obsah kerogénu kolíše v závislosti od prostredia pôvodnej depozície sedimentárnych hornín. Sedimentárne úložiská s vysokým obsahom organickej hmoty (tvoriace sa v močariskách, ústiach riek alebo na kontinentálnych svahoch) vedú ku vzniku sedimentárnych vrstiev s vysokým obsahom kerogénu, zatiaľ čo sedimenty tvoriace sa v hlbokovodných oceánoch alebo v prostrediach s nižšou produktivitou majú nízky obsah kerogénu. Durand (1980) zdôrazňuje, že priemerný obsah organickej hmoty v íloch a bridliciach je vyšší ako v karbonátoch, ktorý je však vyšší ako v pieskovcoch. Priemerné hodnoty pre obsah organického uhlíka v sedimentoch sa pohybujú od ~0,2% pre oceánske sedimenty do ~1% pre íly a bridlice späté s kontinentálnym pobrežím a svahovými sedimentmi (Hunt 1995). Samozrejme, že rozpätie v obsahu organického uhlíka jednotlivých vzoriek je oveľa väčšie ako rozpätie priemerov. Durand (1980) uvádza, že väčšina kerogénu (~95%) sa nachádza v sedimentoch s veľmi vysokým obsahom organického uhlíka (~5% sedimentov, ktoré obsahujú >5 hmot.% organického uhlíka), ktoré však tvoria len malý podiel sedimentov na Zemi a že všetky sedimenty obsahujú určité množstvo kerogénu – síce malé, ale v podstate ide o významné množstvo, pretože sedimenty s nízkym obsahom organického uhlíka tvoria oveľa väčšiu časť zo všetkých sedimentov.

Bitumén pochádza z ropy uvoľnenej z roponosných sedimentárnych formácií. Asfaltové piesky obsahujú bitumén, ktorý je tiež bežnou organickou zložkou v sedimentárnych horninách (Taylor et al. 1998). K bituménom patria jednoduché uhl'ovodíky a zložitejšie organické zlúčeniny ako sú živice, asfalty, asfaltény a karbény (Silverman 1978). Väčšina bituménov má vyšší obsah vodíka a nižší obsah kyslíka v porovnaní s kerogénmi (tab. 2.1). Bitumény majú tiež heterogénne vlastnosti v závislosti od zloženia a následného zretia ropného zdroja. Produktom tepelnej premeny, polymerizácie a gelovania asfaltových komponentov môžu byť tvrdené bitumény alebo menej rozpustné pyrobitumény. Hunt (1995) sa domnieva, že jeden z bituménových polymérov (wurtzinit) má podobnú štruktúru ako vulkanizovaná guma – niekoľkonásobné jednotky nafténových jadier navzájom prepojených sírovými mostíkmi.

### 2.1.3.2. Uhlie

Uhlie sa považuje za sedimentárne horniny organogénneho pôvodu, ktoré sa skladajú prevažne z organickej hmoty. Zdrojovým materiálom uhlia sú rôzne rastlinné zložky, ako celulóza, lignín, živice, spóry, listy a drevo. Uhlie je zmes, ktorá pozostáva z makromolekulovej trojrozmernej siete kondenzovaných aromatických jednotiek (polymérov) a izolovaných molekulových zlúčenín rozpustných v organických rozpúšťadlách. Teplota, pri ktorej dochádza k premene sklovitého skupenstva na plastické pre čierne uhlie je približne 600 K (van Krevelen 1993).

Uhlie vzniká pochovaním (prekrytím sedimentami) rastlinných zvyškov, napr. takých, ktoré sa hromadia v rašeliniskách ústí riek alebo v jazerných močariskách. Procesy, ktorými sa tvoria rozdielne typy uhlia sú rozdelené do viacerých štádií (tab. 2.2). Všeobecne, tieto premeny vedú k zníženiu obsahu kyslíka a dusíka a k nárastu v obsahu uhlíka a aromaticity (tab. 2.1, obr. 2.2b). Rašelenie, štádium pred samotným preuhoľňovaním, sa začína v močariskách (rašeliništia) v hĺbke ~0,5 m, kde anaeróbne degradačné procesy nahradia aeróbnu degradáciu. Znížená mikrobiálna aktivita sa objavuje v hĺbke okolo 10 m. V tomto nízko-teplotnom a nízko-tlakovom štádiu sa začínajú chemické procesy ako kondenzácia, polymerizácia a redukčné reakcie. Lignit (hnedé uhlie) vzniká pri teplote pod 40°C. Pri teplotách vyšších ako 60–80°C, začína katagenéza spojená s tepelným rozkladom (krakovanie) a preuhoľňovaním, ako aj uvoľňovaním zemného plynu. Čierne uhlie je tepelne premenený zvyšok vyšších rastlín, ktoré sa zachováva po expozícii vyšším teplotám a tlaku (40–100°C). Metagenéza sa začína pri teplotách vyšších ako 100–150°C, pričom čierne uhlie sa mení na antracit a uvoľňuje sa zemný plyn. Pri teplotách okolo 200°C sa zväčšuje špecifický povrch a pórozita (tab. 2.2) súvisiaca s krakovaním a uvoľňovaním zemného plynu. V konečnom štádiu premieňajú metamorfné reakcie organickú hmotu na grafitické formy (tab. 2.2) alebo pri dostatočne vysokom tlaku až na diamant. Grafit a diamanty sú úplne mineralizované kryštalické formy organickej hmoty, ktoré predstavujú posledné štádiá preuhoľňovania a nepovažujú sa naďalej za organický uhlík. Grafit sa často vyskytuje vo forme drobných zrníčok v nízko metamorfovaných horninách ako aj vo vrstvách, ktoré pozostávajú takmer úplne z grafitu.

Je potrebné zdôrazniť, že uhlie (podobne ako kerogén) je heterogénny materiál, ktorý sa skladá z viacerých rozdielnych komponentov (macerátov). Odborníci na uhlie používajú rôzne optické metódy (napr. mikroskopiu v prechádzajúcom a odrazenom svetle) i chemické analýzy na určenie zdroja organickej hmoty a štádiá zrelosti. Organické komponenty sa začleňujú do troch hlavných macerátových skupín (analogicky ku komponentom v kerogéne) a tieto skupiny sa ďalej rozdeľujú do mnohých podskupín (macerátov), a to na základe fyzikálneho vzhľadu rozdielnych častíc pod mikroskopom (farba, odraznosť, fluorescencia). Veľký počet ľahko odlišiteľných skupín prítomných v uhlí poukazuje na jeho heterogénnu povahu. Pozorovaná heterogénna povaha uhlia je zapríčinená:

- (1) vlastnou heterogenitou zdrojových organických materiálov,
- (2) množstvom premien, ktoré sa uplatňujú pri pochovaní organickej hmoty.

Pri odkrytí dochádza k erózii uhlia a preto sa fragmenty uhlia môžu vyskytovať v sedimentoch, ktoré sú uložené ďaleko od zdrojových hornín (Kleineidam et al. 1999; Karapanagioti et al. 2000). Z hľadiska účinnej retencie hydrofóbných organických látok sú kľúčovými vlastnosťami uhlia špecifický povrch a pórozita (Pignatello 1998), ktoré sú späté s vyššie stupňovým čiernym uhlím a antracitom, ale tiež s komponentmi zo spálenia/pyrolýzy (fusinit a pyrofusinit), ktoré sú zložkami čierneho uhlia, hnedého uhlia a často dokonca aj rašeliny.

**Tabuľka 2.2** Štádiá zuhoľnatia od rašeliny po antracit. Podľa Taylor et al. (1998). Hustota je prevzatá z van Krevelen (1993).

Štádium zuhoľnatia	Uhoľný rad	Hustota (g cm <sup>-3</sup> )	Prevládajúce procesy / fyzikálno-chemické premeny
<i>Rašelinenie</i>	Rašelina	~1,45	<i>Diagenéza</i> : humifikácia, gelifikácia, fermentácia, akumulácia rezistentných zlúčenín, tvorba humínových látok, zvýšená aromaticita
<i>Dehydratácia</i>	Lignit až hnedé uhlie	~1,35	<i>Diagenéza</i> : dehydratácia, strata nenasýtených skupín, vypudenie COOH, CO <sub>2</sub> a H <sub>2</sub> O, pokles v pomere O/C
<i>Bituminizácia</i> ≈60–150°C	Hnedé až vysoko–prchavé čierne uhlie	~1,3	<i>Katagenéza</i> : generovanie a záchyt uhl'ovodíkov, depolymerizácia matrice, rastúce viazanie vodíkovými mostíkmi; pokles v hustote a dostupnosti sorbátu, rastúca pevnosť; póry vyplnené ropou/bituménom (ktoré môžu vyprchávať pri koksovaní); špecifický povrch 25–40 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup>
<i>Debituminizácia</i> ≈200°C	Vysoko– až nízko–prchavé čierne uhlie	~1,3	<i>Katagenéza</i> : krakovanie, vypudenie uhl'ovodíkov s nízkou molekulovou hmotnosťou (metán), pokles v pomere H/C; rastúca pórozita a špecifický povrch
<i>Grafitizácia</i> ≈300°C	Semi–antracit Antracit	~1,3–1,7	<i>Katagenéza</i> : splynutie a usporiadanie pre–grafitických aromatických lamiel, strata vodíka a dusíka; ďalší pokles v pomere H/C, rastúca dostupnosť sorbátu, kondenzácia jadier; špecifický povrch až 300 m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ; mikro–póry <1,5 nm (semi–grafit je znovu makropórovitý); charakteristické sploštenými pórmí

#### 2.1.4. Organický materiál vzniknutý voľným spálením a pyrolýzou

Aj keď neexistuje univerzálna definícia „reziduálneho uhlíka“ (Goldberg 1985; Middelburg et al. 1999), tento pojem sa všeobecne používa pre popolčky, sadze a ďalšie organické materiály, ktoré obsahujú elementárny uhlík na povrchoch. „Reziduálny uhlík“ vzniká neúplným spálením a/alebo pyrolýzou buď suchozemskej organickej hmoty (napr. vegetácie) alebo fosílnych palív. Neúplné spálenie fosílnych palív vedie k re–kondenzačným reakciám v plynnej fáze, ktoré tvoria výrazne aromatické guľovité štruktúry usporiadané do zhlukov podobných strapcu hrozna, t.j. vznikajú sadze (Goldberg 1985). Okrem sadzí, neúplným spálením biomasy vznikajú aj menej štruktúrne usporiadané, karbonizované zvyšky z pôvodných materiálov, teda popolčky. To znamená, že „reziduálny uhlík“ zahŕňa spojité rad materiálu, od čiastočne spolpeného rastlinného materiálu až po úplnejšie grafitizované popolčky a sadze. K obchodne dostupným formám „reziduálneho uhlíka“ patrí drevné uhlie, lampové sadze, koks, aktívne uhlie a grafit.

Všetky tieto formy uhlíka sú veľmi perzistentné v životnom prostredí a akonáhle vzniknú, stávajú sa dlhodobou a dôležitou súčasťou globálneho uhlíkového kolobehu (Kuhlbusch 1998). Sú bežne prítomné v pôdach a často sa vyskytujú v sedimentoch rôzneho veku, od devónu (~350 mil. rokov) až po súčasnosť (Schmidt & Noack 2000). Obyčajne sa nepovažuje za „organickú hmotu“ ako takú, aj keď je zahrnutá v celkovom obsahu organickej hmoty ( $f_{oc}$ ) stanovenej mnohými v súčasnosti používanými experimentálnymi metódami. Tieto karbonizované materiály sú chemicky nereaktívne pri izbovej teplote a sú často asociované s ďalšími formami organického uhlíka ako sú polycyklické aromatické uhl'ovodíky (PAU), uhl'ovodíky s dlhým reťazcom (C<sub>17</sub>–C<sub>37</sub>) a organické dusíkové heterozlúčeniny.

Pôvod karbonizovaných materiálov môže výrazne závisieť od podmienok ich vzniku. Dá sa očakávať, že napr. popolčky, ktoré vznikajú po neúplnom spálení biomasy budú mať premenlivé zloženie a morfológiu, čo do určitej miery závisí od zdrojového materiálu a podmienok ich vzniku (Schmidt & Noack 2000). Vo všeobecnosti má väčšina týchto karbonizovaných materiálov nižšie atomárne pomery H/C v porovnaní s kerogenóm a uhlím (tab. 2.1), pričom miera ich karbonizácie závisí od teploty, zloženia plynnej fázy a dynamických podmienok v priebehu spaľovania alebo pyrolýzy. Napr. popolčky vzniknuté z lignín–celulóзовých materiálov v podmienkach pyrolýzy sú čoraz viac zuhoľnatené, keď sa teploty zvýšia nad 500°C, pričom k úplnému zuhoľnateniu dochádza pri teplotách 1000°C (Pierson 1993). Špecifický povrch a mikro–pórozita, ktoré sa tvoria počas vzniku popolčiek, sa tiež menia s podmienkami vzniku ako zloženie plynnej fázy, konečná teplota a rýchlosť zmeny v teplote (Mackay & Roberts 1982). Sadze, ktoré vznikajú neúplným spaľovaním fosílnych palív v plynnej fáze, môžu mať v závislosti od typu zdrojového materiálu a podmienok počas spaľovania premenlivé zloženie a morfológiu (Rockne et al. 2000). Smith & Chughtai (1995) použili spektroskopické metódy na určenie zloženia v laboratóriu pripravených sadzí z hexánu a zistili, že sú aromatické s významným pokrytím povrchu ( $\approx 50\%$ ) funkčnými skupinami, ktoré obsahujú kyslík. Gustafsson et al. (2001) uvádzajú podrobný opis dvoch referenčných sadzí pre rozptýlenú hmotu z nafty (NIST SRM 1650 a SRM 2975), ktorých častice majú priemer 30–35 nm. Na základe stanoveného špecifického povrchu ( $\approx 100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) a mikrosnímkov s vysokým rozlíšením títo autori naznačujú, že v týchto materiáloch je málo dostupná vnútorná pórozita. Na druhej strane, vnútro–časticová pórozita rôznej veľkosti sa môže stať dôležitá, ak primárne častice sadzí sa stanú súčasťou väčších zhlukov, ako pri samozhlukovaní alebo inkorporácii do väčších sedimentárnych a horninových zhlukov. Napr. Rockne et al. (2000) získali sadze z piatich zdrojov (dodekánu, dvoch typov nafty, oleja a dreva) a zistili, že sa výrazne líšia vo vlastnostiach ako atomárny pomer C/H (od 1 po 7), distribúcia objemu pórov a špecifický povrch dostupný pre dusík ( $1\text{--}85 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ). Tieto posledné výsledky naznačujú, že zhlukovanie môže v určitých prípadoch znížiť dostupnosť k povrchom primárnych častíc. Celkovo je teda zrejmé, že vlastnosti ako špecifický povrch, pórová štruktúra a zloženie funkčných skupín môžu byť veľmi odlišné v rámci rozdielnych typov tepelne premenenej organickej hmoty a že tieto vlastnosti budú zohrávať dôležitú úlohu v sorpcii.

Častice tepelne premenenej organickej hmoty sú bežne prítomné v životnom prostredí. Zistilo sa, že tieto formy organickej hmoty tvoria 12–31% z celkového organického uhlíka v hlboko–morských sedimentoch (Masiello & Druffel 1998) a sú prítomné v dostatočnom množstve na stanovenie veku sedimentov (Beck et al. 1998). Na karbonátových platformách (sedimenty morských šelfov) je až 50% nekarbonátového uhlíka vo forme sadzí a ďalších uhlíkových aerosolí (Verardo & Ruddiman 1996). Produkcia tepelne premenených foriem organickej hmoty vzrástla v posledných storočiach v dôsledku väčšieho spaľovania biomasy a rastúcej spotreby fosílnych palív. Po roku 1900, sedimenty a pôdy obsahujú produkty spotreby fosílnych palív („čierny uhlík“ pochádzajúci z ropy a uhlia), ako aj zvyšky pochádzajúce zo spaľovania biomasy pred rokom 1900. Súčasnú morskú sedimenty vykazujú maximum vo výskyte uhlíka, ktorý je pravdepodobne z antropogénnych zdrojov (Bird & Cali 1998). Častice zo spaľovania uhlia, dreva a ropy boli zistené v jadrových sedimentoch z dna jazera Michigan Lake, Green Bay a prítokov, pričom uhlíkové častice tvorili 4% až 33% zo všetkých častíc identifikovaných vo viacerých vrstvách sedimentov (Karls & Christensen 1998).

Ako už bolo uvedené, pôdy, sedimenty a ďalšie horniny môžu obsahovať okrem amorfnej organickej hmoty pozostávajúcej prevažne z humínových látok, aj tepelne premenenú organickú hmotu, vytvorenú buď v priebehu diagenézy organickej hmoty (a dodanú do pôd a sedimentov recykláciou takýchto materiálov) alebo ako výsledok

spaľovania biomasy a fosílnych palív. V podmienkach, kedy tepelne premenený organický materiál tvorí významný podiel z celkového obsahu pevnej organickej hmoty, možno očakávať veľký vplyv na sorpciu organických látok. Keďže tieto tepelne premenené organické materiály majú zvlášť veľký špecifický povrch, označujú sa aj pojmom HSACM z anglického názvu „High Surface Area Carbonaceous Materials“ (Chiou & Kile 1998; Xia & Ball 1999). Nakoľko čisté formy týchto materiálov majú extrémne vysokú sorpčnú afinitu pre nepolárne organické látky, je možné, že HSACM budú výrazne prispievať k celkovej sorpcii, dokonca aj keď budú prítomné len v stopovom množstve. V podkapitolách 3.5 a 3.5.5.1 je osobitne prebratá sorpcia v rámci „normálnej“ organickej hmoty pôd a sedimentov a čistých foriem tepelne premenenej organickej hmoty. Ďalej v podkapitole 3.5.5.2 sa rozoberá ich kombinovaný vplyv na sorpciu organických látok, keď sú spoločne prítomné v prírodných pevných fázach.

## 2.2. Anorganický materiál

Anorganický podiel pôd a sedimentov je tvorený úlofkami hornín a minerálmi rôznej veľkosti a premenlivého zloženia. Napriek tejto odlišnosti v zložení, hlavnými minerálmi sú alumosilikáty a oxidy. Minerály prítomné v pôdach a sedimentoch sa bežne rozdeľujú na *primárne* a *sekundárne*. *Primárne* minerály sú horninotvorné minerály, ktoré sa vyskytujú v pôdach a sedimentoch v nezmenenej podobe, zatiaľ čo *sekundárne* minerály sú tie, ktoré vznikli zvetrávaním primárnych (pôvodných) minerálov. Podľa veľkosti častíc sa rozlišujú tri základné zrnitostné frakcie:

- (1) *piesčitá* frakcia s veľkosťou častíc 2–0,05 mm,
- (2) *hlinitá* frakcia s veľkosťou častíc 0,05–0,002 mm,
- (3) *ílovitá* frakcia, ktorých častice majú veľkosť menej ako 0,002 mm.

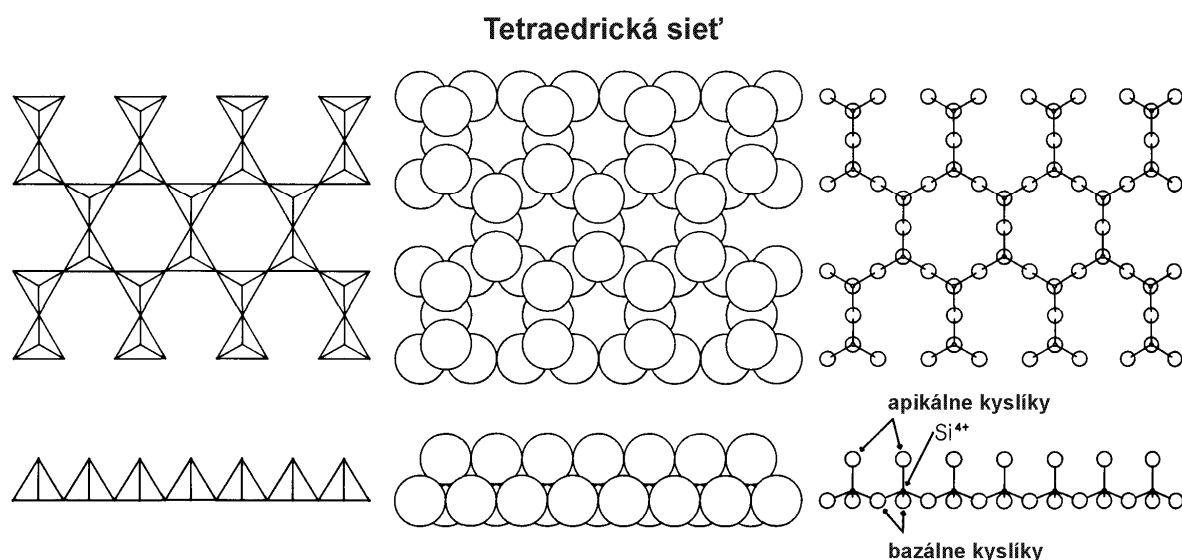
Vo väčšine pôd a sedimentov pozostáva piesčitá a hlinitá frakcia z primárnych minerálov, t.j. minerálov vytvorených pri vysokých teplotách a pochádzajúcich z magmatických a metamorfovaných hornín. Patria k nim napr. kremeň, živce, amfiboly, pyroxény, granáty, turmalíny, olivíny a i. Tvoria základnú štruktúru pôd a sedimentov. Pretože čo do veľkosti častíc sú hrubozrnné, majú malý špecifický povrch a nemajú koloidné vlastnosti. Minerály ílovitej frakcie pôd a sedimentov sú prevažne sekundárne, t.j. vytvorené chemickými reakciami pri nízkych teplotách a buď pochádzajúce zo sedimentárnych hornín alebo priamo zo zvetrávania. Najdôležitejšie sekundárne minerály ílovitej frakcie pôd a sedimentov sú ílové minerály a sprievodné minerály. Ílové minerály sú alumosilikáty s vrstevnatou štruktúrou – fylosilikáty, spolu s palygorskitom, sepiolitom a pseudokryštalickými protoformami fylosilikátov (alofán, imogolit...). K sprievodným minerálom patria hydroxidy a oxyhydroxidy Fe, Al, Mn, kryštalické a amorfné formy SiO<sub>2</sub>, karbonáty a ďalšie minerály, ktoré sa často nachádzajú v ílovitej frakcii pôd a sedimentov (Šucha 2001).

Minerály prítomné v pôdach a sedimentoch zohrávajú významnú úlohu v sorpčných procesoch všetkých typov organických látok. Avšak, ich vplyv na sorpciu organických látok je veľmi rozdielny a závisí od mnohých faktorov (typ minerálu a organickej látky, miera pokrytia minerálneho povrchu prirodzenou organickou hmotou, pH, zloženie roztoku a pod.).

### 2.2.1. Fylosilikáty (Ílové minerály)

Názov fylosilikáty pochádza z latinského slova *philos*, teda *list*. Ílové minerály, ako aj sám názov hovorí, majú vrstevnatú štruktúru. Na rozdiel od iných silikátov, štruktúra ílových minerálov nepredstavuje trojrozmernú sieť jednoduchých väzieb medzi tetraédrami  $\text{SiO}_4$ , ale je tvorená vrstvami, do ktorých sa navzájom spájajú jednotlivé siete: *tetraedrická* a *oktaedrická*.

*Tetraedrická sieť* je tvorená tetraédrami  $\text{SiO}_4$ , ktoré sú navzájom pospájané prostredníctvom troch kyslíkov v rohoch tvoriacich rovinu bazálnych atómov, čím sa vytvára charakteristické hexagonálne usporiadanie (obr. 2.3). Štvrtý atóm kyslíka (vrcholový) je orientovaný kolmo na rovinu bazálnych kyslíkov a vytvára spojenie s oktaedrickou sieťou. Nakoľko všetky bazálne kyslíky sú spoločné pre tri najbližšie tetraédre, tak vzorec vyjadrujúci pomer kation/anión v tetraedrickej sieti je  $\text{Si}_2\text{O}_5$ . Základný kation  $\text{Si}^{4+}$  býva často do určitej miery nahrádzaný  $\text{Al}^{3+}$  a zriedkavo  $\text{Fe}^{3+}$ .



Obr. 2.3 Schéma tetraedrickej siete. Podľa Schulze (1989).

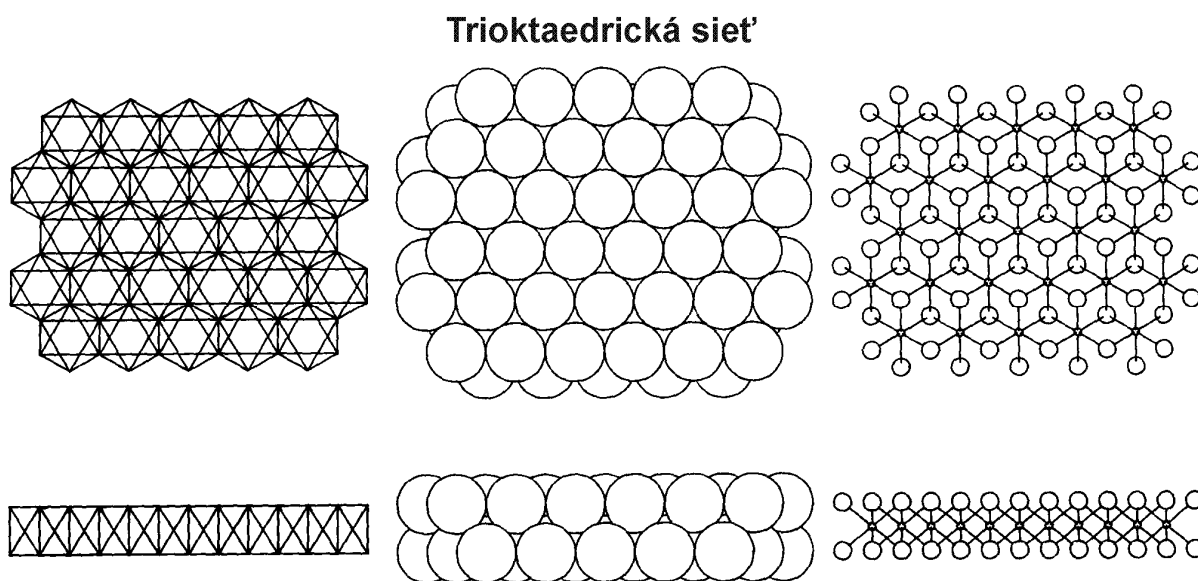
V *oktaedrickej sieti* je centrálny kation obklopený šiestimi  $\text{OH}^-$  skupinami. Ak je centrálny atóm dvojmocný kation, napr.  $\text{Mg}^{2+}$ , tak na zachovanie elektroneutrality oktaedrickej siete musí kation  $\text{Mg}^{2+}$  obsadzovať všetky tri oktaedrické pozície. Tento spôsob obsadenia sa nazýva *trioktaedrický*. Takto sa získa vzorec  $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$  alebo  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Každý kation  $\text{Mg}^{2+}$  je obklopený 6 skupinami  $\text{OH}^-$  a zároveň každý anión  $\text{OH}^-$  je spoločný pre tri  $\text{Mg}^{2+}$ . Oktaedrická sieť s horčíkom existuje v prírode aj samostatne ako minerál brucit, preto je niekedy táto sieť nazývaná brucitovou (obr. 2.4).

Druhá možnosť obsadenia je prostredníctvom trojmocného kationu, napr.  $\text{Al}^{3+}$ . V tomto prípade sú potrebné dva kationy na obsadenie troch oktaedrických pozícií, aby sa zachovala elektroneutralita siete. Tento spôsob obsadenia sa nazýva *dioktaedrický*. Vzorec, ktorý vyjadruje dioktaedrické obsadenie je  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , čo je vzorec v prírode sa vyskytujúceho minerálu gibbsitu, a preto sa dioktaedrická sieť často nazýva gibbsitová (obr. 2.5). Okrem  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{Al}^{3+}$  sa v prírode môžu v oktaedrickej pozícii fylosilikátov nachádzať aj mnohé ďalšie prvky, ale najčastejšie sú to kationy  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ .

## KAPITOLA 2

Jednotlivé siete tetraedrická a oktaedrická sa navzájom spájajú do vrstiev. Rozlišujú sa dva základné typy vrstiev. Typ 1:1 predstavuje spojenie jednej oktaedrickej siete s jednou tetraedrickou sieťou. Pri type 2:1 je jedna oktaedrická sieť uzatvorená medzi dve tetraedrické. Vzdialenosť medzi dvoma atómami kyslíka tetraedrickej siete a dvoma hydroxylovými skupinami oktaedrickej siete je približne rovnaká, takže siete sa môžu navzájom spojiť prostredníctvom vrcholových kyslíkov tetraedrickej siete, ktoré nahrádzajú dva z troch aniónov  $\text{OH}^-$  oktaedrickej siete.

Najdôležitejším kritériom pri klasifikácii fylosilikátov je počet sietí tvoriacich jednu vrstvu, buď 1:1 alebo 2:1. Niekedy sa vyčleňuje aj samostatný typ vrstiev označovaný ako 2:1:1, ktorý sa vzťahuje výlučne na chlority a predstavuje vrstvu typu 2:1 a ešte jednu oktaedrickú sieť umiestnenú v medzivrstvách. Ďalším kritériom odlišujúcim podskupiny je spôsob obsadenia oktaedrickej siete, buď dioktaedrické alebo trioktaedrické obsadenie. Pri chloritoch, keďže majú jednu oktaedrickú sieť v 2:1 vrstve a druhú v medzivrstvách, sa kombinácie oboch sietí zdvojnásobia. Fylosilikáty typu 2:1 sa ďalej klasifikujú podľa vrstvého náboja (tiež sa nazýva permanentný), ktorý súvisí so substitúciami v tetraedrickej a oktaedrickej sieti. Na tomto základe sú fylosilikáty rozdelené v tab. 2.3. V ďalšej časti je uvedená základná charakteristika ílových minerálov, ktoré sa najčastejšie vyskytujú v pôdach a sladkovodných sedimentoch.



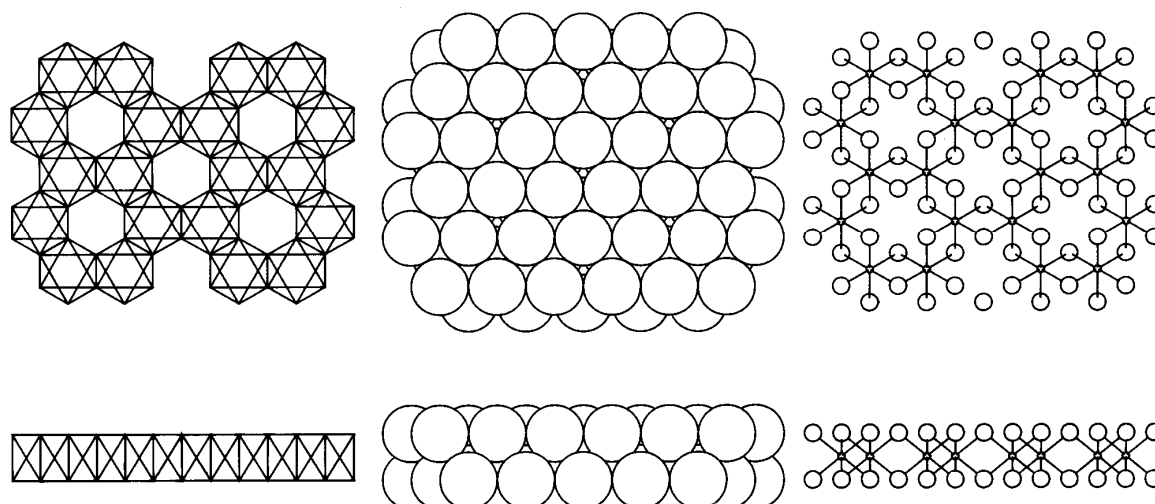
Obr. 2.4 Schéma trioktaedrickej (brucitovej) siete. Podľa Schulze (1989).

### 2.2.1.1. Podskupina kaolinitu

Všeobecný vzorec tejto podskupiny je  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ . Kaolinitové minerály sú tvorené jednou tetraedrickou a jednou oktaedrickou sieťou, ktoré vytvárajú jednu vrstvu hrubú 0,7 nm s triklinickou základnou bunkou (obr. 2.6, 2.7). Najdôležitejšie minerály podskupiny kaolinitu sú kaolinit a halloyzit.



**Dioktaedrická sieť**



Obr. 2.5 Schéma dioktaedrickej (gibbsitovej) siete. Podľa Schulze (1989).

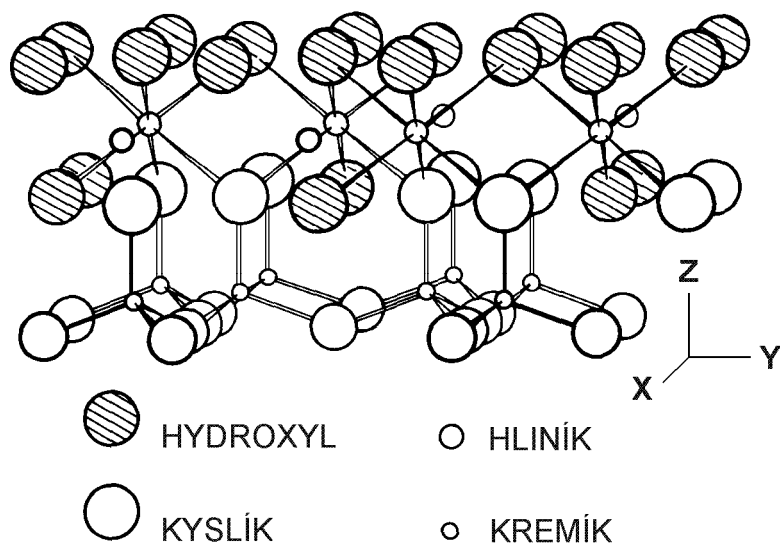
Tabuľka 2.3 Klasifikácia ilových minerálov. Podľa Šucha (2001) a Brindley et al. (1968).

Typ vrstvy	Skupina	Podskupina	Náboj vrstvy
1:1	Serpentínu a Kaolinitu	Serpentínu – trioktaedrická Kaolinitu – dioktaedrická	~0
2:1	Mastenca a Pyrofylitu	Mastenca – trioktaedrická Pyrofylitu – dioktaedrická	~0
2:1	Smektitov	Trioktaedrické smektity Dioktaedrické smektity	0,25–0,6
2:1	Vermikulitu	Trioktaedrické vermikulity Dioktaedrické vermikulity	0,6–1,9
2:1	Sľúd	Trioktaedrické sľudy Dioktaedrické sľudy	~1
2:1	Krehkých sľúd	Dioktaedrické krehké sľudy	~2
2:1:1	Chloritov	Tri–Trioktaedrické Di–Dioktaedrické Di–Trioktaedrické Tri–Dioktaedrické	variabilný
2:1	Sepiolitu a Palygorskitu		

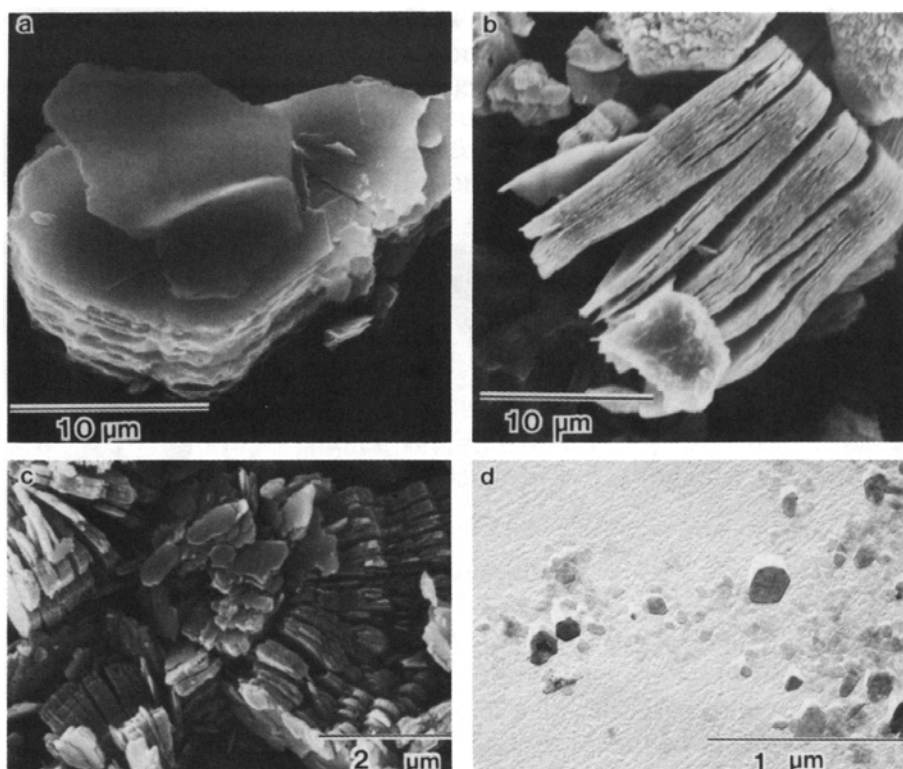
Kaolinit je triklinický minerál s veľkosťou častíc od desiatín mikrometra až po niekoľko mm. Patrí k najbežnejším fylosilikátom pôd a sedimentov. Jednotlivé vrstvy sú spjané vodíkovým mostíkom, ktorý zabraňuje expanzii (napučianiu) tohto minerálu. V kaolinite nedochádza k izomorfnej substitúcii, takže permanentný náboj vrstvy je nulový. Vďaka prítomnosti nekrytých hydroxylových skupín má kaolinit variabilný, prevažne záporný náboj (viď dodatok 2). Ako si možno všimnúť z jeho štruktúry (obr. 2.6), poloha hydroxylových skupín umožňuje disociáciu protónov  $H^+$ , čím sa vytvárajú variabilné náboje, osobitne v rovine hydroxylových skupín na nekrytom povrchu oktaedrickej siete. Katiónová výmenná

## KAPITOLA 2

kapacita (dodatok 3) je nízka a závisí od pH. Obyčajne sa nachádza v intervale od 1 do 10 meq 100 g<sup>-1</sup>. Špecifický povrch je daný vonkajším povrchom kaolinitu, takže je pomerne malý, približne 7-30 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.



Obr. 2.6 Schématické znázornenie idealizovanej štruktúry kaolinitu. Upravené podľa Brindley & MacEwan (1953 in Dixon 1989).



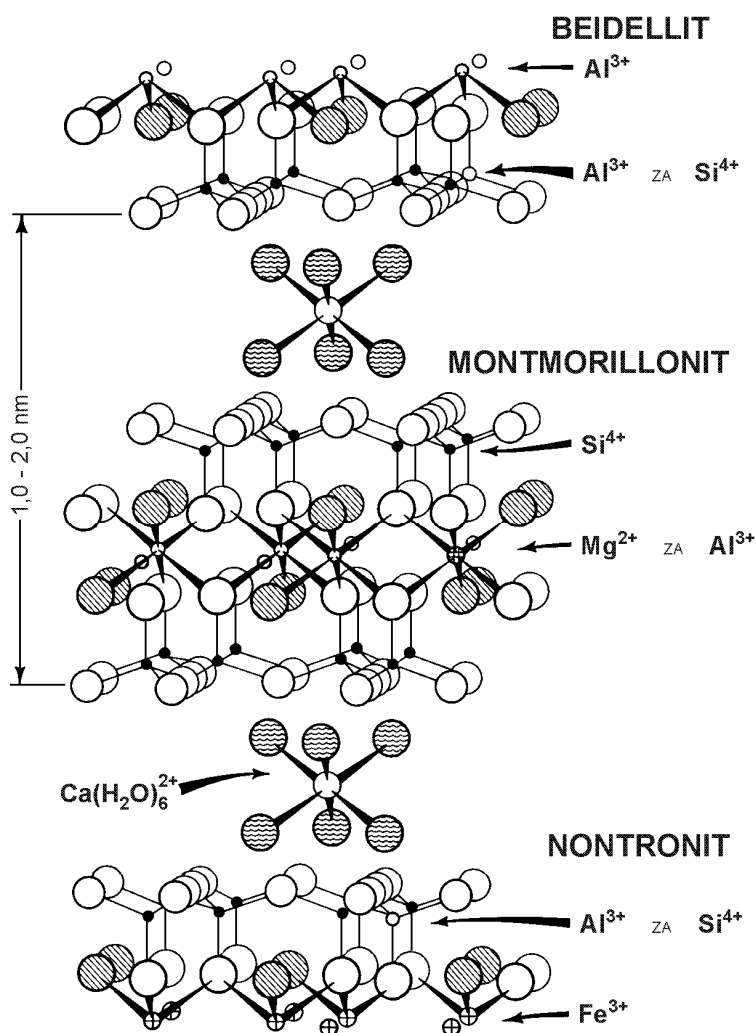
Obr. 2.7 Morfológia kaolinitových vrstiev a šupín: **a)** súbor kaolinitových šupín; **b)** súbor voľne naskladaných vrstiev; **c)** červovitý súbor kaolinitu s nepravidelnými hranami; **d)** submikrónové platničky kaolinitu z pôdnej frakcie pod 0,2 μm. Prevzaté z Dixon (1989).



2.2.1.2. Podskupina dioktaedrických smektitov

Najvýznamnejšie minerály tejto podskupiny sú montmorillonit, beidellit a nontronit. Všeobecný vzorec pre túto podskupinu je  $M_{x+y}(R_{3+2-y}R_{2+y})(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2.nH_2O$ , kde M predstavuje medzivrstvový kation a R predstavuje oktaedrický kation.

Tieto minerály sa skladajú z dvoch tetraedrických sietí uzatvárajúcich jednu dioktaedrickú sieť (obr. 2.10). Vo svojej štruktúre majú izomorfnú substitúciu, čo je príčinou existencie výrazného záporného vrstvého náboja, ktorý je kompenzovaný prítomnosťou kationov v medzivrství, ako sú  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  a  $Mg^{2+}$ . Montmorillonit má v oktaedrickej sieti okrem Al aj Mg a  $Fe^{3+}$ , zatiaľ čo beidellit len Al. Pretože montmorillonit neprejavuje v tetraedrickej sieti žiadnu substitúciu, celý náboj je sústredený na oktaedrickej sieti. Na druhej strane pri beidellite je vrstvý náboj sústredený na tetraedrickej sieti. V prírode sa však nevyskytuje montmorillonit a beidellit s ideálnym kryštalochemickým vzorcom, a preto dioktaedrické smektity, ktorých nadpolovičná časť náboja je situovaná na oktaedrickej sieti označujeme ako montmorillonity a tie, v ktorých je nadpolovičná časť situovaná na tetraedrickú sieť označujeme ako beidellity. Nontronit je podobný beidellitu, avšak všetky oktaedrické pozície sú obsadené trojmocným Fe.



Obr. 2.10 Kryštalová štruktúra smektitu a tri bežné typy substitúcie. Upravené podľa Brindley & MacEwan (1953 in Borchardt 1989).

## KAPITOLA 2

Keďže veľkosť náboja smektitov nie je veľký (od 0,25 do 0,6), katióny v medzivrstvi nie sú pevne fixované, ale nadobúdajú vlastnosti tzv. vymeniteľných katiónov. To znamená, že ak sa tieto smektity dostanú do prostredia s dostatočne vysokou koncentráciou iných katiónov, dôjde k výmene pôvodných katiónov za nové. Prednostne sa do medzivrstvia dostávajú katióny s nízkou hydratačnou energiou a malým iónovým polomerom. Smektity sú schopné prijímať do medzivrstvia okrem vymeniteľných katiónov aj iné polárne látky, najmä vodu a organické látky. To znamená, že medzivrstvie smektitu zväčšuje svoju veľkosť podľa látky, ktorú do svojej štruktúry prijíma. Po strate prijatej látky sa štruktúra opäť zmenší. Táto významná vlastnosť sa nazýva expandabilita a je typická len pre smektity a čiastočne pre vermikulity.

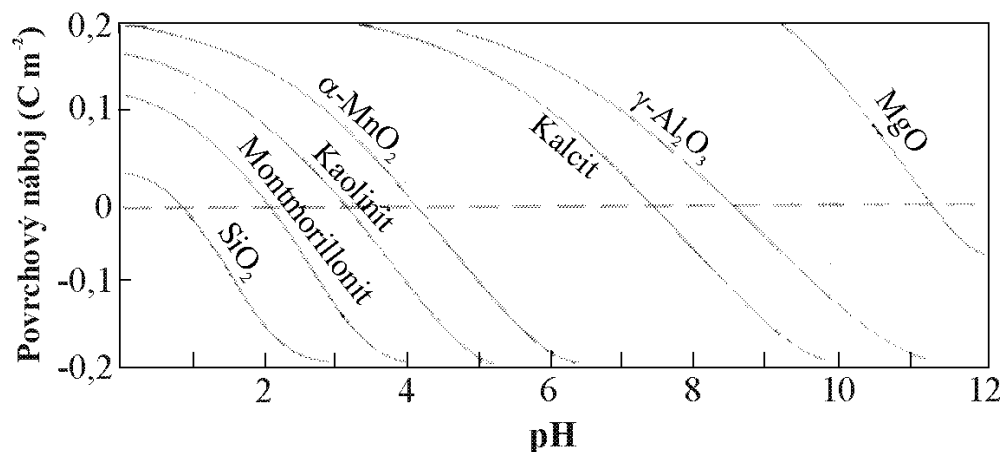
### Dodatok 2

#### Variabilný náboj

Ílové minerály, oxidy Fe a Al, humínové látky a ďalšie formy organickej hmoty prítomnej v pôdach a sedimentoch majú variabilný náboj na povrchu, ktorý vzniká prijímaním alebo odštiepením  $H^+$  na rôznych funkčných skupinách a závisí od pH roztoku (obr. 2.11). V prípade ílových minerálov a oxyhydroxidov Fe a Al súvisí vznik variabilného náboja s protonáciou na povrchu viazaných kyslíkov a disociáciou hydroxylových skupín, zatiaľ čo variabilný náboj humínových látok a ďalších foriem organickej hmoty sa tvorí v dôsledku protonácie a disociácie mnohých funkčných skupín, napr.  $-COOH$ ,  $-NH_2$ ,  $OH$  a ďalšie. Obr. 2.11 ukazuje, že pri určitej hodnote pH je povrchový náboj rovný 0. Hodnota pH, pri ktorej je povrchový náboj rovný 0 sa nazýva **izoelektrický bod** alebo **bod nulového náboja** a označuje sa jednoducho symbolom PZC. PZC je teda hodnota pH, pri ktorej elektrický náboj na povrchu pevnej fázy zapríčinený viazaním všetkých iónov je 0, t.j. vtedy, keď náboj tvorený adsorpciou katiónov je vyvážený nábojom tvoreným adsorpciou aniónov. V tab. 2.4 sú uvedené hodnoty PZC niektorých dôležitých minerálov pôd a sedimentov a vybraných prírodných organických materiálov. PZC sa stanovuje hľadaním takej hodnoty pH, pri ktorej majú v roztoku suspendované častice najnižšiu pohyblivosť v elektrickom poli. Tiež sa experimentálne určuje použitím acido-bázických titrácií ako hodnota pH, pri ktorej je pufrčná schopnosť systému najmenšia, alebo pri ktorej sa titračné krivky v pozadových roztokoch s rozdielnou koncentráciou elektrolytu navzájom pretínajú. Minerály a organický materiál majú schopnosť vymieňať anióny vtedy, keď hodnota pH v prostredí je nižšia ako príslušné hodnoty PZC, pretože za týchto podmienok je povrchový náboj pevnej fázy kladný. Naopak, keď je  $pH > PZC$ , minerály a organický materiál majú prevažne záporný povrchový náboj a schopnosť výmeny katiónov, t.j. majú **amfotérny charakter**. Obr. 2.12a názorne vysvetľuje uvedenú súvislosť medzi pH a PZC na príklade adsorpcie šesťmocného chrómu vo forme aniónu  $CrO_4^{2-}$  na vybrané pôdne minerály v závislosti od pH. Je zrejmé, že adsorpcia  $CrO_4^{2-}$  je uprednostnená, keď sú povrchy minerálov nabité kladne a majú vysoké hodnoty PZC. Napr. hodnota PZC goethitu ( $\alpha-FeOOH$ ) je 7,3 (Davis & Kent 1990). Keď je pH roztoku nižšie ako PZC, povrch goethitu má kladný povrchový náboj a adsorbuje takmer úplne  $CrO_4^{2-}$  z roztoku, avšak pri  $pH > PZC$  dochádza k prudkému zníženiu adsorpcie šesťmocného Cr, pretože povrch goethitu je nabitý záporne. Naopak je to v prípade adsorpcie katiónov kovov, napr.  $Cu^{2+}$ , ako je to znázornené na obr. 2.12b. Montmorillonit má PZC nižší ako 2,5, takže adsorpcia  $Cu^{2+}$  je významná už pri relatívne nízkom pH v dôsledku vznikajúceho záporného náboja na povrchu montmorillonitu s rastúcim pH roztoku. To isté platí aj pre ostatné adsorbenty  $Cu^{2+}$  (obr. 2.12b).

## KAPITOLA 2

V dôsledku expandability dochádza k odkrytiu nielen vonkajších, ale aj vnútorných povrchov, takže špecifický povrch montmorillonitu je veľký ( $600\text{--}800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ), pričom až 80% z celkového špecifického povrchu pripadá na vnútorné povrchy. Kationová výmenná kapacita je  $80\text{--}120\text{ meq } 100\text{ g}^{-1}$ . Montmorillonit tvorí jemnozrnné častice s nepravidelným tvarom, ktorých priemer sa pohybuje v rozpätí od  $0,01$  do  $1\text{ }\mu\text{m}$ . Montmorillonity sú charakteristickou zložkou ílovitej frakcie pôd, napr. smonice a luvizeme. Vzhľadom k vysokej plasticite a dobrej expandabilite dioktaedrických smektitov sú tieto pôdy plastické vo vlhkom stave a po ich vysušení sa stávajú tvrdé, ťažko obrábateľné a vznikajú v nich široké pukliny.



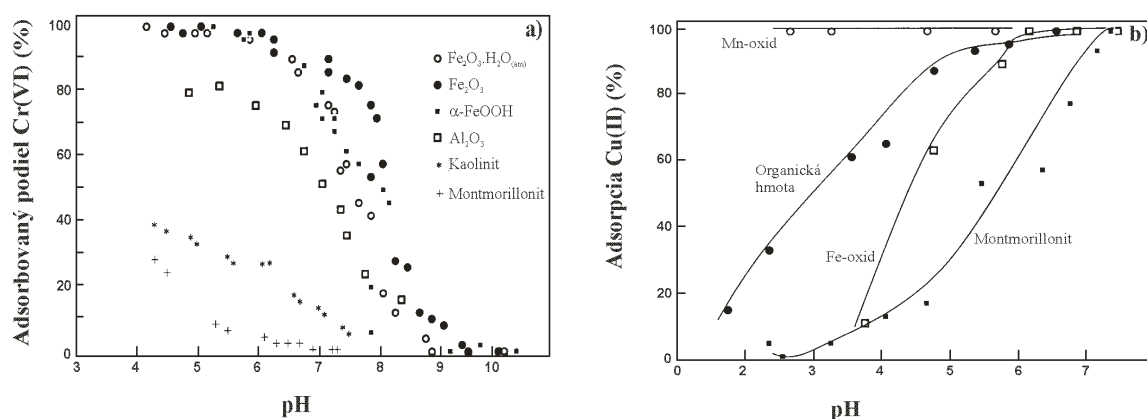
Obr. 2.11 Závislosť povrchového náboja niektorých bežných minerálov pôd a sedimentov od pH roztoku. Prevzaté z práce Stumm (1992).

**Tabuľka 2.4** Hodnoty bodu nulového náboja (PZC) ílových minerálov, bežných oxidov a oxyhydroxidov v pôdach a popolčekov zo spálenia pšenice a ryže. Podľa Qiu et al. (2008), Stumm (1992), Davis & Kent (1990), Stumm & Morgan (1981) a Parks (1967).

Pevná fáza	PZC
Kaolinit	4,6
Montmorillonit	< 2,5
Korund [ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ]	9,1
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8,5
Gibbsit [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ]	8,2
Hematit [ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ]	8,5
Goethit [ $\alpha\text{-FeOOH}$ ]	7,3
Magnetit [ $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ]	6,5
Birnessit [ $\delta\text{-MnO}_2$ ]	2,2
Rutil [ $\text{TiO}_2$ ]	5,8
Kremeň [ $\text{SiO}_2$ ]	2,9
Kalcit [ $\text{CaCO}_3$ ]	9,5
Hydroxyapatit [ $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ ]	7,6
Popolček z pšenice	3,3
Popolček z ryže	2,6

## 2.2.1.3. Skupina vermikulitu

Vermikulity sú bežnou súčasťou pôd a vznikajú zvetrávaním alebo hydrotermálnymi premenami slúd. Vlastnosťami sa čiastočne podobajú na smektity, ale majú vyšší vrstvomý náboj, ktorý prevyšuje hodnotu 0,6 (tab. 2.3). Patria tiež k expandujúcim minerálom. Vyskytujú sa v dvoch štruktúrnych formách, teda ako dioktaedrické a trioktaedrické vermikulity. Jediným minerálom v tejto skupine je vermikulit. Všeobecný kryštalochemický vzorec je možné zapísať nasledovne:  $M_x(Mg, Fe^{3+})_3(Si_{4-x}Al_x)O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ . Zvyškový záporný náboj je v medzivrství kompenzovaný hydratovaným vymeniteľným kationom  $Mg^{2+}$ . Vermikulit má v rámci ílových minerálov najvyššiu kationovú výmennú kapacitu. Kationová výmenná kapacita môže byť v rozpätí od 120 do 207 meq  $100\text{ g}^{-1}$  a dioktaedrické vermikulity majú približne 1,05–krát vyššiu kationovú výmennú kapacitu ako trioktaedrické vermikulity (Doughlas 1989). Špecifický povrch je približne  $600\text{--}800\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ . V medzivrstve vermikulitov sa často nachádzajú Al–hydroxidové kationy, ktoré znižujú ich kationovú výmennú kapacitu a zabraňujú expandabilite vermikulitov. Pri nasýtení s  $K^+$  alebo  $NH_4^+$  stráca vermikulit vlastnosť expandability.



Obr. 2.12 Adsorpcia a) šesťmocného chrómu vo forme aniónu  $CrO_4^{2-}$  na vybraných mineráloch a b) medi vo forme kationu  $Cu^{2+}$  na pôdnu organickú hmotu a niektoré minerály. Prevzaté z práce Zachara et al. (1989) a Adriano (2001).

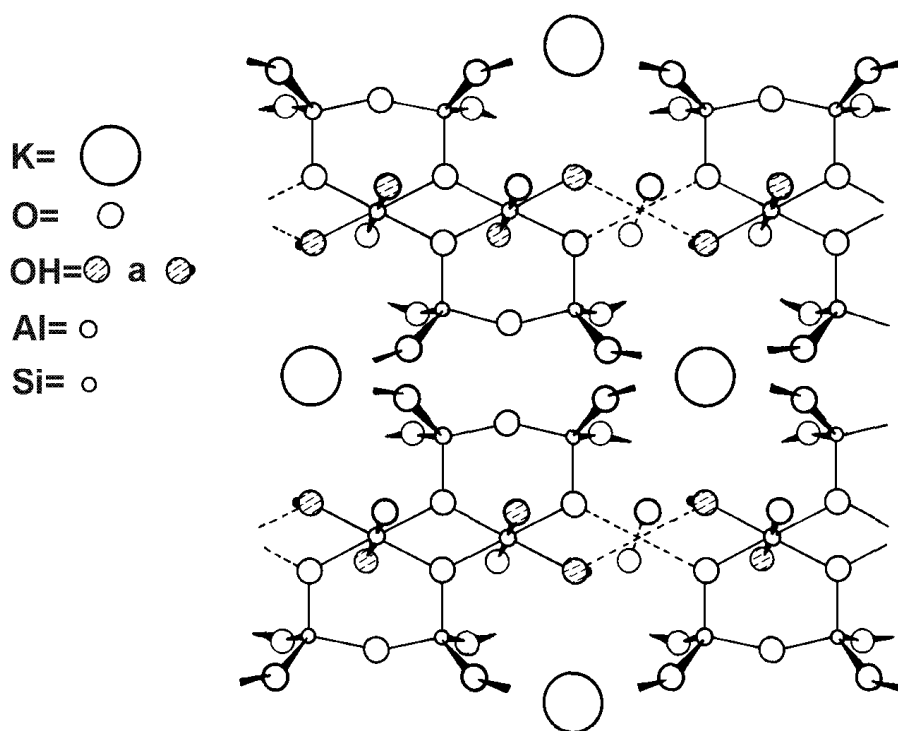
## 2.2.1.4. Skupina slúd

Štruktúra slúd je charakteristická záporným vrstevným nábojom, ktorý sa rovná 1 a je kompenzovaný jedným jednomocným kationom fixovaným v medzivrství (obr. 2.13). Podľa typu oktaedrickej siete sa sludy delia na dve podskupiny: na dioktaedrickú a trioktaedrickú. V prírodných sludách sa najčastejšie v tetraédroch nachádza Si, Al a  $Fe^{3+}$ . Medzivrstvie obsahuje zvyčajne K, Na a zriedkavo  $NH_4^+$ , Rb a Cs. V oktaédroch sú prítomné hlavne Mg, Al,  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ .

Najdôležitejšie trioktaedrické sludy sú biotit, flogopit a annit. Flogopit obsahuje v oktaedrickej sieti prednostne Mg a annit Fe. Biotit obsahuje v oktaedrickej sieti Mg a Fe približne v rovnakom zastúpení. V medzivrství je prítomný najmä K, ale niekedy je čiastočne nahradený Na a  $NH_4^+$ . Trioktaedrické sludy sú produktmi magmatických a metamorfných procesov. Veľmi zriedkavo sa dostávajú do ílovitej frakcie pôd

## KAPITOLA 2

a sedimentov. Vo vzťahu k ílovým minerálom sú významné z toho dôvodu, že sú nestabilné a ľahko zvetrávajú na chlority, vermikulit a trioktaedrické smektity.



Obr. 2.13 Idealizovaný výrez štruktúrou muskovitu (diooktaedrická slúda). Podľa Fanning et al. (1989).

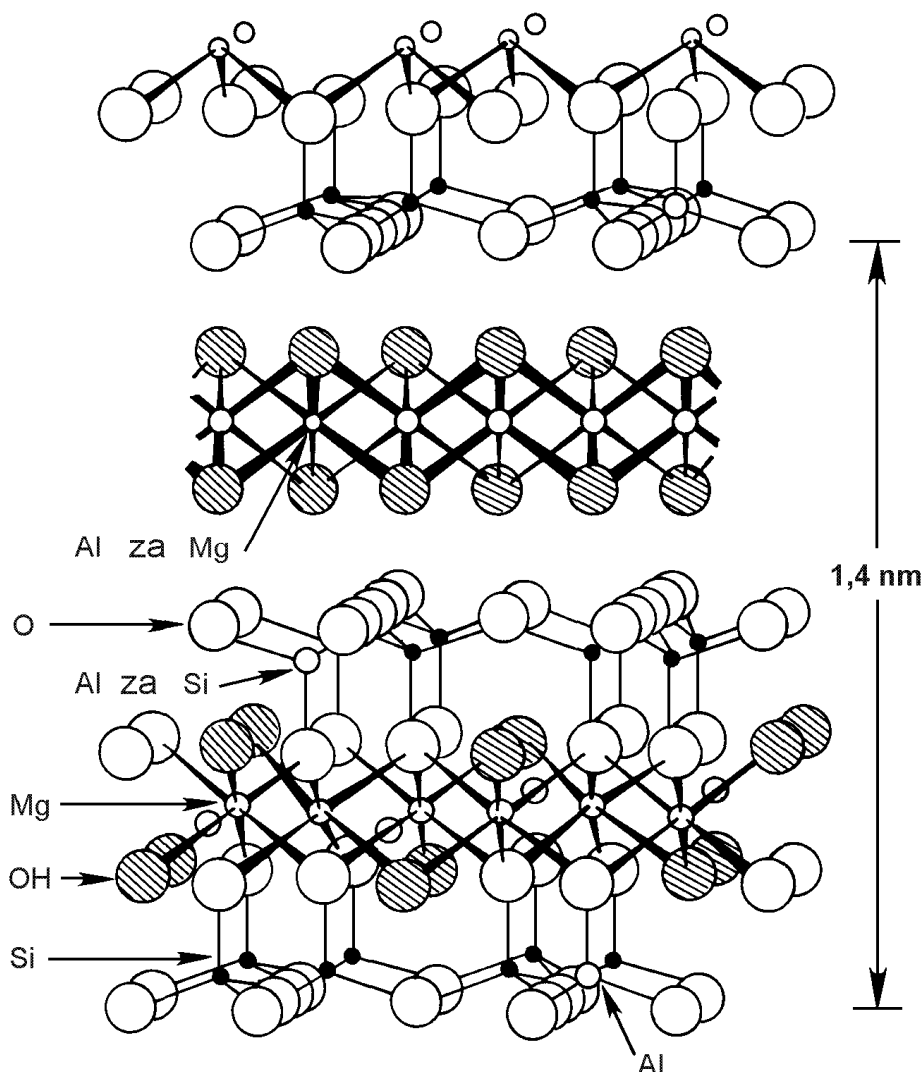
Podskupina diooktaedrických slúd je z hľadiska ílových minerálov a ílov oveľa významnejšia, pretože do nej patria minerály, ktoré tvoria kvantitatívne dôležitú súčasť ílov. Do tejto podskupiny patrí muskovit (K–slúda) a paragonit (Na–slúda). Štruktúrne sa tieto dva minerály líšia len rozdielnym medzivrstevným katiónom. Veľmi dôležitou a bežnou súčasťou ílovitej frakcie pôd je illit. Illit je veľmi podobný muskovitu, ale obsahuje viac  $\text{SiO}_2$  a menej K. Keďže illit obsahuje v medzivrstve K, jednotlivé vrstvy sú viazané pevnejšie ako pri montmorillonite. Z tohto dôvodu medzivrstvie illitu neexpanduje po nasýtení vodou. Napriek relatívne veľkému zápornému vrstevnému náboju, katiónová výmenná kapacita je približne 20–50 meq 100 g<sup>-1</sup>. Špecifický povrch illitu je určený len vonkajším povrchom a pohybuje sa v rozpätí 70–120 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>.

### 2.2.1.5. Skupina chloritov

Názov chlorit je odvodený od gréckeho slova chloros (= zelený), čo hovorí o typickom zafarbení chloritov. Chlority sú tvorené negatívne nabitou 2:1 vrstvou  $[(\text{R}^{2+}, \text{R}^{3+})_3(\text{Si}_{4-x}\text{R}_{3+x})\text{O}_{10}(\text{OH})_2]^-$  a pozitívne nabitou oktaedrickou sieťou  $[(\text{R}^{2+}, \text{R}^{3+})_3(\text{OH})_6]^+$ , ktorá je situovaná v medzivrství (obr. 2.14). Izomorfné substitúcie v oboch sieťach sú veľmi časté. V tetraedrickej sieti je Si nahrádzaný Al a v oktaedrickej sieti je Mg nahrádzaný Fe alebo Al. Chlority majú veľmi nízky vrstevný náboj a následne aj nízku katiónovú výmennú kapacitu, bežne v rozpätí od 10 do 40 meq 100 g<sup>-1</sup>. Oktaedrická sieť v medzivrství



môže zachytávať anióny, napr.  $\text{PO}_4^{3-}$ . Chlority sú bežnou súčasťou ílovitej frakcie sedimentárnych hornín a mnohých pôdnych typov.



Obr. 2.14 Idealizovaná štruktúra trioktaedrického chloritu. Podľa Brindley et al. (1950) a Jackson (1964).

### 2.2.1.6. Alofán a Imogolit

Tieto dva minerály majú neznámu štruktúru. Sú na hranici medzi amorfou a kryštalickou hmotou. Ich všeobecný vzorec je  $a\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot b\text{SiO}_2 \cdot c\text{H}_2\text{O}$ , kde  $a$ ,  $b$  a  $c$  sú celé čísla. Pomerne ťažko sa dajú odlišiť mineralogickými identifikačnými metódami, ale chemicky sú dosť odlišné. Pomer  $\text{SiO}_2$  k  $\text{Al}_2\text{O}_3$  je pre alofán 1,3 až 2,0 a pre imogolit 1,05 až 1,15. Tieto dva minerály majú aj odlišnú morfológiu, pričom alofán tvorí nepravidelné guľovité častice s priemerom 3,5 až 5 nm a imogolit valcovité častice. Alofán má veľký a variabilný náboj. Má amfotérny charakter (dodatok 2) a môže fixovať významné množstvá fosforečnanov. Kationová výmenná kapacita alofánu závisí od pH a teda kolíše v rozpätí od 10 do 150 meq  $100 \text{ g}^{-1}$ . Aniónová výmenná kapacita je 5 až 30 meq  $100 \text{ g}^{-1}$ . Imogolit má obyčajne vyššiu kationovú výmennú kapacitu ako alofán, približne 140 meq  $100 \text{ g}^{-1}$  (Wada 1977).

## Dodatok 3

**Katiónová výmenná kapacita**

Všetky povrchy pevných zložiek prítomné v pôdach a sedimentoch sú schopné adsorbovať za určitých okolností katiónové formy potenciálne toxických kovov a organických látok. Táto schopnosť povrchov pevných fáz adsorbovať katióny alebo vymieňať katióny v roztoku za iné už adsorbované sa označuje pojmom katiónová výmenná kapacita (KVK). V ílových mineráloch a bežných oxidoch Fe, Al, Mn vzniká katiónová výmenná kapacita v dôsledku iónových substitúcií v mriežke, ktorá má tak záporný náboj, štruktúrnych defektov a povrchových interakcií s roztokmi. KVK sa všeobecne definuje ako množstvo katiónov naviazaných na povrchu určitým typom sorpčnej väzby, ktoré môžu byť nahradené inými katiónmi z roztoku. Vyjadruje sa v jednotkách meq 100 g<sup>-1</sup> (množstvo vymeniteľných katiónov na 100 g suchej vzorky). KVK sa obvyčajne stanovuje v laboratóriu za konštantných podmienok, t.j. meranie sa robí pri pH = 7 v roztoku, ktorý obsahuje katióny NH<sub>4</sub><sup>+</sup> o určitej počiatočnej koncentrácii. KVK sa počíta zo zníženia koncentrácie NH<sub>4</sub><sup>+</sup> v roztoku vyjadrenej v jednotkách meq. K zníženiu koncentrácie NH<sub>4</sub><sup>+</sup> dochádza v dôsledku toho, že časť NH<sub>4</sub><sup>+</sup> nahradí katióny viazané na povrchu alebo aj v medzivrstvách, ak ide o ílové minerály, ktoré sa uvoľnia do roztoku. Adsorpcia katiónov na povrchoch všetkých pôdných zložiek a v medzivrstvách pôdných ílových minerálov je dôležitý mechanizmus pre imobilizáciu toxických kovov a katiónových organických látok. Nakoľko ku katiónovej výmennej kapacite v pôdach a sedimentoch v najväčšej miere prispieva organická hmota a ílové minerály, bol nájdený aj empirický vzťah, pomocou ktorého sa dá orientačne vypočítať hodnota KVK vo vzorke pôdy alebo sedimentu (Breeuwsma et al. 1986):

$$\text{KVK}(\text{meq}100\text{g}^{-1}) = 0,7 \times (\% < 2\mu\text{m}) + 3,5 \times (\% \text{OC})$$

kde %<2 μm je obsah ílomitej frakcie a %OC je obsah organického uhlíka v pôde alebo sedimente.

V tab. 2.5 sú uvedené hodnoty KVK bežných minerálnych fáz a organickej hmoty v pôdach a sedimentoch.

Prítomnosť alofánu ovplyvňuje niektoré fyzikálne vlastnosti pôd. Pôdy s vysokým obsahom alofánov majú pomerne nízku hustotu, sú plastické, ale po navlhčení nie sú príľnavé. Alofán a imogolit sú typické pre pôdy vulkanického pôvodu (Birrell & Fieldes 1952). Pôdy s alofánom sú rozšírené na kontinentoch a ostrovoch okolo Tichého oceánu a zriedkavo v Západnej Indii, Afrike a Austrálii. Na Slovensku existuje len niekoľko zmienok o výskyte alofánu (Šály & Mihálik 1971). Prvý záznam o výskyte imogolitu pochádza z Japonska, kde bol identifikovaný vo vrstvách pemzy (Yoshinaga & Aomine 1962). Alofán a imogolit sú tiež súčasťou podzolových pôd vyvinutých z nevulkanických materiálov (Brydon & Schimoda 1972; Tait et al. 1978; Farmer et al. 1980).

## KAPITOLA 2

**Tabuľka 2.5** Katiónová výmenná kapacita bežných minerálov pôd a sedimentov a organickej hmoty.

<b>Pevná fáza</b>	<b>KVK (meq 100 g<sup>-1</sup>)</b>
Kaolinit	3–15
Halloyzit	5–10
Montmorillonit	80–120
Vermikulit	100–200
Glaukonit	5–40
Illit	20–50
Chlorit	10–40
Alofán	až 100
Goethit a Hematit	až 100
Organická hmota	150–400 (pri pH = 8)
Keď sa berie do úvahy závislosť od pH	$51 \times \text{pH} - 59 = \text{KVK}$ (na 100 g organickej hmoty) <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Podľa Scheffer & Schachtschabel (1970)

### 2.2.2. Oxidy železa, hliníka a mangánu

Oxidy železa, hliníka a mangánu sú bežnou a významnou zložkou pôd a sedimentov. V pôdach a sedimentoch (napr. riečne sedimenty, kolektory podzemných vôd) slúžia oxidy Fe, Al a Mn ako regulátor koncentrácií makronutrientov (napr. P, K) v pôdnom roztoku a koncentrácie anorganických a organických látok, a tiež ako adsorbent a akceptor elektrónov počas metabolizmu mikroorganizmov v anoxickom prostredí. Mangán a železo sú esenciálne prvky pre výživu rastlín a zvierat, takže oxidy Fe a Mn sú aj dôležitým zdrojom týchto prvkov a práve oxidačno–redukčné procesy, na ktorých sa zúčastňujú oxidy Fe a Mn, do veľkej miery regulujú dostupné množstvo týchto prvkov pre príjem rastlinami a živočíchmi.

Hlavné minerály z oxidov Fe, Al a Mn sú uvedené v tab. 2.6. Základná štruktúrna jednotka všetkých oxidov Fe(III) je oktaéder, v ktorom je každý atóm Fe obklopený buď šiestimi O alebo obidvomi iónmi, O a OH. Ióny O a OH vytvárajú vrstvy, ktoré sú buď približne hexagonálne, ako v goethite a hematite (obr. 2.15) alebo kubické, ako v prípade lepidokrokitu a maghemitu. Hexagonálny goethit a hematit sa označujú pojmom  $\alpha$ -fáza a kubický lepidokrokít a maghemit pojmom  $\gamma$ -fáza. Goethit, hematit, magnetit a maghemit sú úplne najbežnejšie minerály zo skupiny oxidov Fe, ktoré sa nachádzajú v pôdach a sedimentoch (Bigham et al. 1978; Rhoton et al. 1981, 1993; Wang et al. 1989; Fontes & Weed 1991; Timpson et al. 1996). V kyslých pôdach sa môže vyskytovať aj jarosit (Carson & Dixon 1983).

Najbežnejší oxid Al v pôdach je gibbsit (Ahmad et al. 1966; Gallez et al. 1975; Daniels et al. 1987), menej zriedkavé sú bayerit, boehmit a diaspór. Gibbsit je štruktúrne tvorený oktaédrami, v ktorých je každý atóm Al obklopený šiestimi hydroxylovými aniónmi OH<sup>-</sup>.

## KAPITOLA 2

**Tabuľka 2.6** Niektoré minerály zo skupiny oxidov a oxyhydroxidov Al a Fe, ktoré môžu byť prítomné v pôdach a sedimentoch.

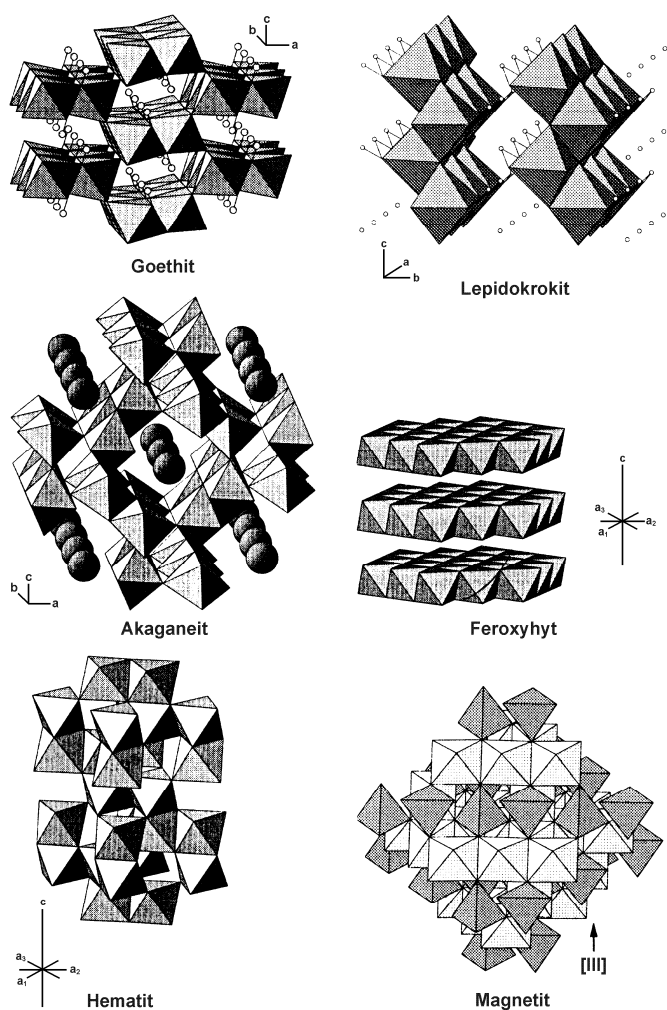
Minerál	Vzorec	Poznámky
<i>Oxyhydroxidy Al</i>		
Gibbsit	$\gamma\text{-Al(OH)}_3$	
Bayerit	$\alpha\text{-Al(OH)}_3$	
Boehmit	$\gamma\text{-AlO(OH)}$	
Diaspór	$\alpha\text{-AlO(OH)}$	
<i>Oxyhydroxidy Fe</i>		
Goethit	$\alpha\text{-FeO(OH)}$	najbežnejší minerál z oxyhydroxidov Fe v pôdach a sedimentoch
Hematit	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	
Lepidokrokit	$\gamma\text{-FeO(OH)}$	polymorfná modifikácia goethitu
Magnetit	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	
Maghemit	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	je kubický ako magnetit
Ferrihydrit	$\text{HFe}_5\text{O}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	slabo-kryštalický minerál, má veľký špecifický povrch: $2\text{-}5 \times 10^5 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$
Akaganeit	$\beta\text{-FeO(OH)}$	
Feroxyhyt	$\delta\text{-FeO(OH)}$	slabo-kryštalický, hexagonálny a nemagnetický minerál
<i>Oxyhydroxidy Mn</i>		
Pyroluzit	$\text{MnO}_2$	tetragonálny; tunelová štruktúra
Hollandit	$\text{Ba}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	
Kryptomelán	$\text{K}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	tieto tri minerály tvoria triedu oxidov známu pod názvom „ $\alpha\text{-MnO}_2$ “ a majú tunelovú štruktúru
Koronadit	$\text{Pb}_2\text{Mn}_8\text{O}_{16}$	
Romanèchit	$(\text{Ba, K, Mn, Ca})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$	monoklinický, tunelová štruktúra
Todorokit	$(\text{Na, Ca, K, Ba, Mn}^{2+})_2\text{Mn}_4\text{O}_{12} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	bežný minerál sedimentov oceánskeho dna
Birnessit	$(\text{Na}_{0,7}\text{Ca}_{0,3})\text{Mn}_7\text{O}_{14} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	najbežnejšie oxidy Mn v pôdach; majú vrstevnatú štruktúru
Vernadit	$\delta\text{-MnO}_2$	
Litiophorit	$(\text{Al, Li})\text{MnO}_2(\text{OH})_2$	
Manganit	$\text{MnOOH}$	má podobnú štruktúru ako pyroluzit Dachs (1963)

Hydroxylové anióny sú v gibbsite usporiadané v mierne polárnej pozícii. Ióny  $\text{Al}^{3+}$  obsadzujú 2/3 voľných oktaedrických pozícií. Hydroxylové anióny jednej vrstvy sú v protihľej pozícii voči aniónom  $\text{OH}^-$  v susediacej vrstve. Vrstvy sú navzájom spájané prostredníctvom vodíkových mostíkov medzi protihľými aniónmi  $\text{OH}^-$  (obr. 2.16). Kryštalické oxyhydroxidy Al sa vyskytujú v dvoch polymorfných modifikáciách ako diaspór a boehmit. Reťazce  $\text{OH-Al-O}$  sú orientované v smere osi  $x$  (obr. 2.17a,b). Dva reťazce  $\text{OH-Al-O}$  môžu byť orientované v antiparalelnej pozícii (reťazce sú rovnobežne orientované, ale smerujú na opačnú stranu) a to tak, že atómy O druhého reťazca sú v rovnakej pozícii ako atómy Al prvého reťazca (obr. 2.17c). Schématicky je toto usporiadanie znázornené aj na obr. 2.17d.

Birnessit a vernadit sú najčastejšie identifikované oxidy Mn v pôdach a sedimentoch (Taylor et al. 1964; Ross et al. 1976; Schwertmann & Fanning 1976; Chukhrov & Gorshkov 1981). Litiophorit sa bežne vyskytuje v pôdach z Austrálie a Číny, ale len zriedkavo v pôdach z iných krajín sveta (Taylor et al. 1964; Tan et al. 2000; Liu et al. 2002). Oxidy Mn môžu mať buď tunelovú alebo vrstevnatú štruktúru. Tunelové štruktúry sú tvorené z jednotlivých, zdvojených alebo širších reťazcov oktaédru  $\text{MnO}_6$  navzájom pospájané prostredníctvom hrán do siete, ktorá uzatvára takto vytvorené tunely vo vnútri štruktúry (obr. 2.18). Tieto tunely sú obsadzované molekulami vody a veľkými kationmi ako sú  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  a i. Do tejto skupiny oxidov Mn patrí napr. pyroluzit, hollandit, romanèchit

## KAPITOLA 2

a todorokit. Vrstevnaté Mn oxidy, napr. birnessit pozostáva z vrstiev tvorených oktaédrami  $\text{MnO}_6$  spájaných do sietí prostredníctvom hrán týchto oktaédrov. Vzďialenosť dvoch susediacich vrstiev je 0,7 nm a medzivrstvomý priestor je obsadený s  $\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{OH}$ . Jedna z každých šiestich oktaedrických pozícií vo vrstve je neobsadená a predpokladá sa, že katióny  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Mn}^{3+}$  ležia nad a pod týmito neobsadenými pozíciami (Giovanoli et al. 1970). Okrem birnessitu sa k vrstevnatým oxidom Mn zaraďuje vernadit, buserit alebo litiophorit.

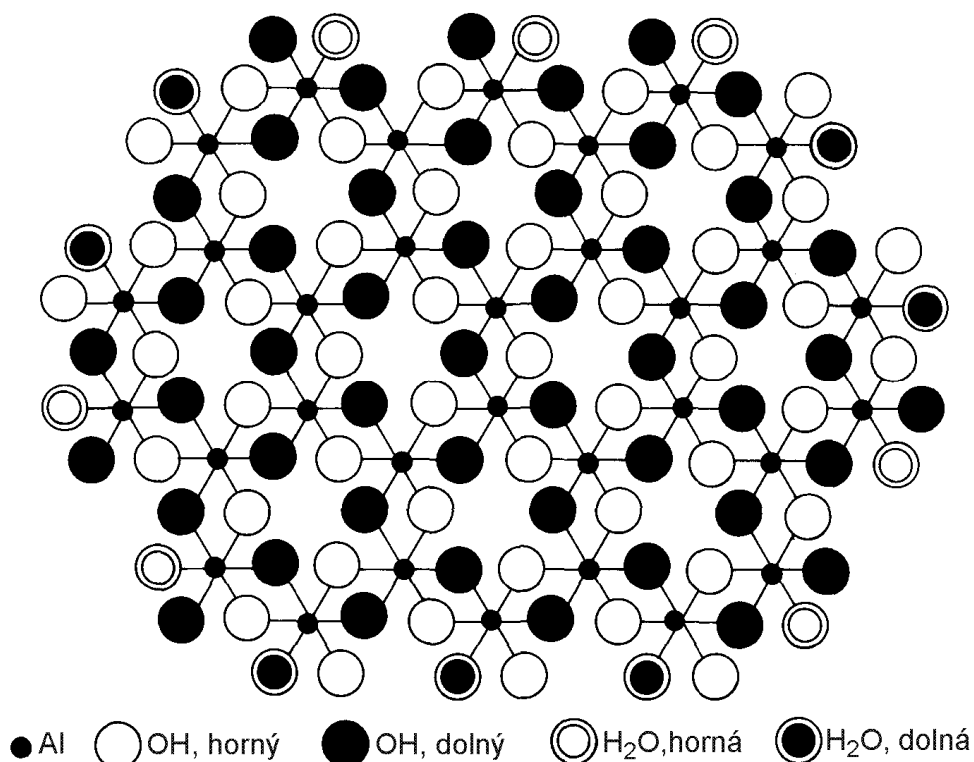


**Obr. 2.15** Schéma štruktúry niektorých oxidov a oxyhydroxidov Fe: goethitu, akaganeitu, lepidokrokitu, feroxyhytu, hematitu a magnetitu. Malé biele krúžky označujú atómy vodíka. Prevzaté z práce Cornell & Schwertmann (1996 in Schwertmann & Cornell 2000).

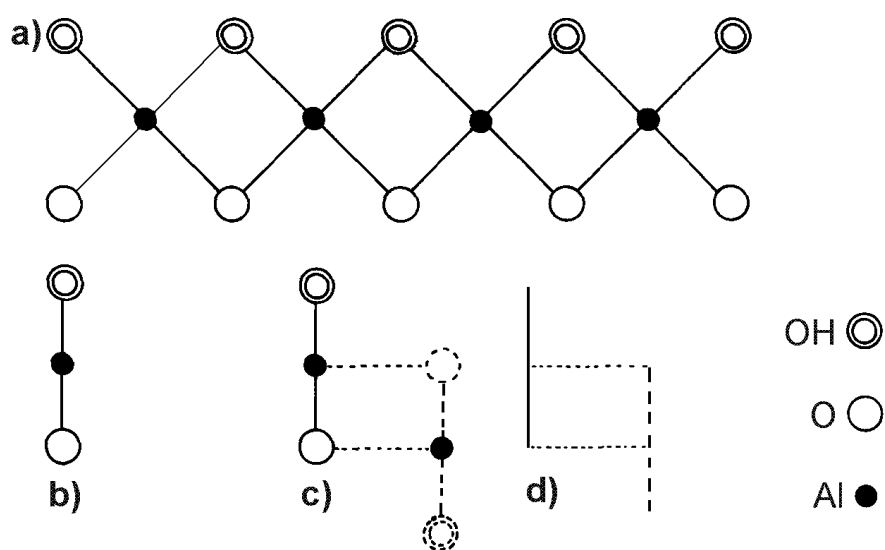
Oxidy Fe, Al a Mn sú amfotérne, to znamená, že v závislosti na pH môže byť ich celkový povrchový náboj kladný ako aj záporný. Toto je veľmi významná vlastnosť z hľadiska adsorpcie organických látok zo skupiny slabých kyselín alebo zásad a bude ešte podrobnejšie uvedená v podkapitole 3.7.3.2. Bod nulového náboja oxidov Fe je v intervale od 7 do 9 bez výrazných rozdielov medzi jednotlivými minerálmi (Borggaard 1983) a pre Al oxidy je tento interval širší od 5,0 do 9,4 (Parks 1965; Kinniburgh & Jackson 1981). Hodnoty PZC bežných typov Mn oxidov sa pohybujú od 1,5 pre skupinu birnessitu (vrstevnaté štruktúry) do 4,6 pre skupinu hollanditu (tunelové štruktúry) (Healy et al.

## KAPITOLA 2

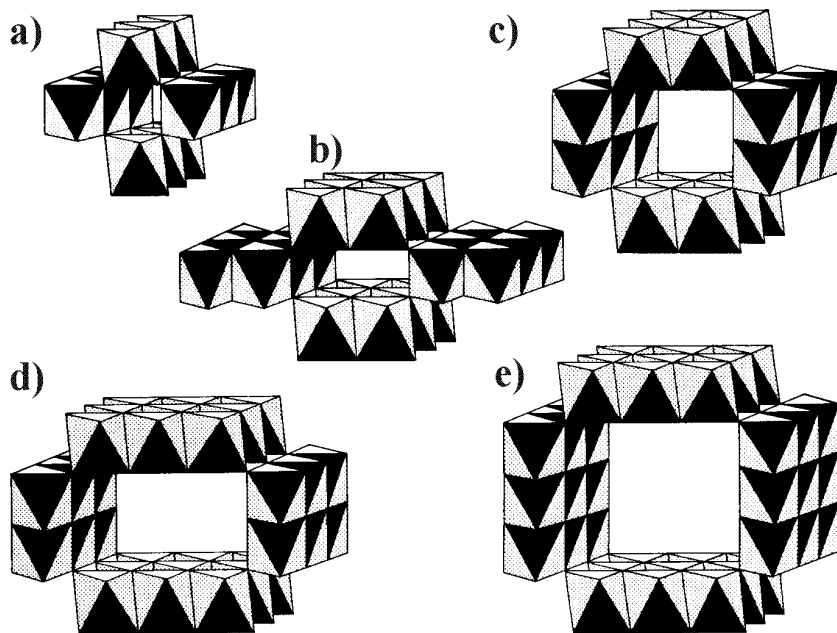
1966). V dôsledku nízkych hodnôt PZC majú oxidy Mn v bežnom rozpätí hodnôt pH pôd a sedimentov veľmi vysoký záporný povrchový náboj.



**Obr. 2.16** Schématické znázornenie štruktúry gibbsitu ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ). OH skupiny na hranách môžu prijímať  $\text{H}^+$  katióny za vzniku  $\text{H}_2\text{O}$  v závislosti na pH.



**Obr. 2.17** Schématické zobrazenie reťazcov OH-Al-O v štruktúre  $\text{AlO}(\text{OH})$ : **a)** reťazec OH-Al-O rovnobežný k rovine náčrtu; **b)** reťazec OH-Al-O kolmo k rovine náčrtu; **c)** dva antiparalelné reťazce OH-Al-O orientované kolmo na rovinu náčrtu; **d)** to isté ako podľa **c)**, len krúžky predstavujúce atómy sú vynechané. Podľa Lippens & Steggerda (1970).



**Obr. 2.18** Tunelové štruktúry v oxidoch Mn: a) pyroluzit; b) ramsdellit; c) hollandit; d) romanèchit; e) todorokit. Podľa práce McKenzie (1989).

## 3. Sorpcia organických látok v pôdach a sedimentoch

### 3.1. Úvod

**P**ôdy a sedimenty sa skladajú z celého radu pevných materiálov (pozri bližšie kapitolu 2), ktoré majú schopnosť sorbovať vo vode rozpustené organické látky. Pri popise úlohy pôdnej alebo sedimentárnej organickej hmoty a minerálov v sorpcii organických látok sa používa špeciálna terminológia, ktorá vyjadruje príslušné mechanizmy. Pojem *sorpcia* sa používa na vyjadrenie *pútania (zadržiavania)* organickej látky (v rozpustenej forme, ale aj v plynnom skupenstve vo forme pár) v pôde alebo sedimente bez odvolávania sa na určitý presne definovaný mechanizmus. Pojmy *hydrofóbná absorpcia* a *povrchová adsorpcia* už bližšie definujú pútanie organickej látky prostredníctvom presne určených mechanizmov. Pojem *hydrofóbná absorpcia* vyjadruje proces, pri ktorom sorbovaná organická látka preniká do vnútornej štruktúry organickej fázy prostredníctvom síl, ktoré sa bežne uplatňujú v roztokoch a ide o proces analogický rovnovážnemu rozdeleniu určitej organickej látky medzi dve nemiešateľné rozpúšťadlá (napr. medzi vodu a *n*-oktanol). Pojem *povrchová adsorpcia* označuje kondenzáciu pár alebo rozpustených látok na povrchoch alebo vnútorných póroch pevnej fázy (adsorbent) na vzdialenosť niekoľko nanometrov v smere do pevnej fázy (Chiou 2002). Vzájomná interakcia medzi povrchom pevnej fázy a organickou látkou sa uskutočňuje prostredníctvom troch typov väzieb (Holubec 1994):

- (1) **chemických** – tvorené kovalentnými a vodíkovými väzbami,
- (2) **elektrostatických** – patria sem interakcie typu ión–ión, ión–dipól, dipól–dipól (Coulombove) a dipól–indukovaný dipól (Debyeove),
- (3) **fyzikálnych** – vyvolané disperznými silami (Londonove).

Opakom sorpcie je *desorpcia*, t.j. *uvolňovanie* pútaných organických látok vo forme pár, iónov a molekúl z povrchu pevnej fázy do atmosféry alebo vodného roztoku. Obidva procesy teda vznikajú na rozhraní dvoch fáz (pevná fáza–kvapalná fáza alebo pevná fáza–plynná fáza) a závisia od teploty a tlaku.

Výskum sorpcie organických látok v pôdach začal v 40–tych rokoch 20. storočia s príchodom pesticídov určených na likvidáciu hmyzu a burín, ktorý si priamo žiadal porozumieť interakciám pesticídov s poľnohospodárskymi pôdami a ich pretrvávaniu v pôdnom ekosystéme. V 70–tych rokoch minulého storočia sa výskum v tejto oblasti zintenzívil, najmä po zistení, že pesticídy a priemyselné organické odpady sa vyskytujú vo všetkých zložkách životného prostredia, čo zvýšilo všeobecný záujem o ich dlhodobé negatívne dopady na životné prostredie. Výskum v tejto oblasti v ďalších rokoch výrazne prispel k vysvetleniu vzájomnej interakcie v systéme organická látka – pôda, najmä z hľadiska úlohy organických a minerálnych materiálov pôd a sedimentov a vlastností organických polutantov. Pochopenie mechanistických úloh organickej a minerálnej hmoty v pôde a vplyvu vody na ich jednotlivé funkcie nám dovoľuje robiť správne odhady sorpčného správania rozličných organických látok za rozdielnych podmienok v sledovanom systéme.

Sorpčné procesy sa často skúmajú v rovnovážnych (alebo takmer rovnovážnych) podmienkach. Aj keď koncentrácie organických látok v pôde, vode a ďalších zložkách prírodných systémov sa často odlišujú od koncentrácií v rovnováhe, výsledky získané za rovnováhy slúžia ako základný nástroj k určeniu smeru migrácie uvažovaného polutantu v danom mieste v čase a pravdepodobných dôsledkov náhlej priemyselnej havárie, pri ktorej do prostredia unikli organické látky. Porovnávanie terénnych údajov s laboratórnymi



výsledkami tiež umožňuje vysvetliť, či uvažovaná zložka (napr. pôda alebo sediment) v určitých podmienkach bude skôr predstavovať médium pre sorpciu uvažovanej látky alebo zdroj kontaminácie, z ktorého bude dochádzať k desorpcii (uvoľneniu) látky. Takéto poznatky sú veľmi dôležité pri opise kontaminovanej lokality. Miera, do akej bude uvažovaná organická látka preferovať jednu fázu pred druhou bude v mnohých prípadoch ovplyvňovať každý ďalší aspekt jej správania v pôde alebo sedimente, napr.:

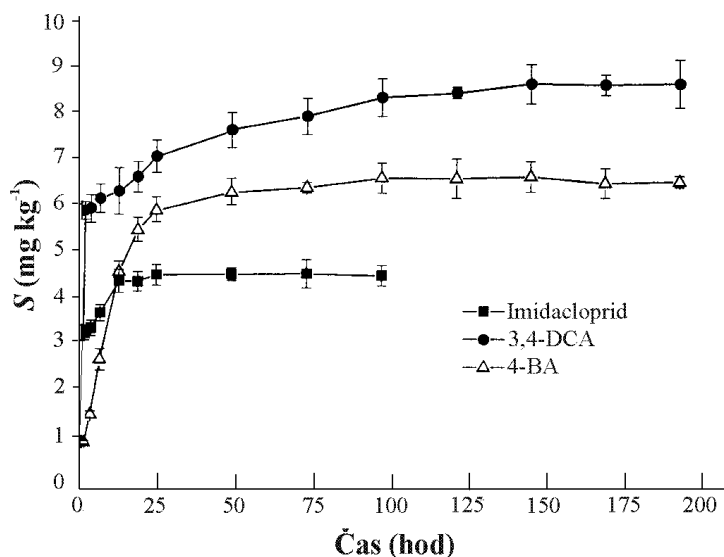
- a) transport v pôdach a podzemných vodách (Roberts et al. 1986; Holubec 1994; Laabs et al. 2000; Walker et al. 2005),
- b) biopristupnosť pre mikroorganizmy a vyššie organizmy (Varanasi et al. 1985; Steinberg et al. 1987; Scribner et al. 1992; Sun & Li 2005),
- c) odbúrateľnosť (perzistencia) (Pignatello et al. 1990; Wild et al. 1990; Dyson et al. 2002; Gaultier et al. 2008),
- d) účinnosť sanačných techník pre kontaminované pôdy a sedimenty, ktoré sú založené na extrakcii vodou a ďalšími rozpúšťadlami a biologickej degradácii (MacKay & Cherry 1989; Travis & MacInnis 1992; Appelo & Postma 1994; Bolick & Wilson 1994; MacDonald & Kavanaugh 1994).

## 3.2. Experimentálne metódy stanovenia sorpcie

### 3.2.1. Statický režim – nádobkové experimenty

Pri kvantifikácii sorpcie a desorpcie v statických podmienkach sa zisťuje závislosť koncentrácie organickej látky sorbovanej v pôde alebo sedimente ( $S_i$ ) od jej koncentrácie v roztoku ( $C_i$ ) v rovnovážnom stave. Čas dosiahnutia rovnováhy medzi koncentráciou organickej látky v roztoku a v pevnej fáze sa stanovuje pred realizáciou rovnovážnych experimentov zvyčajne pre jednu počiatočnú koncentráciu tejto látky v roztoku ( $C_0$ ) (obr. 3.1).

Z praktického hľadiska je kvantifikácia pomocou nádobkových experimentov pomerne jednoduchá. Tieto experimenty spočívajú v navážení určitého množstva vysušenej, rozomletej a preosiatej vzorky pôdy alebo sedimentu cez sitá, zvyčajne s veľkosťou ôk 1 až 2 mm. Sériu týchto vzoriek s rovnakou hmotnosťou sa prenesie do rovnakých nádobiek. Pre organické látky sa najčastejšie používajú špeciálne nádoby určené na centrifugáciu a vyrobené z tmavého skla na zabránenie rozkladu skúmanej organickej látky svetlom. K takto pripraveným nádobkám sa potom pridá rovnaký objem vodných roztokov skúmanej organickej látky s rozdielnymi počiatočnými koncentraciami ( $C_0$ ). Obvykle sa volí taký hmotnostný pomer pôda, resp. sediment:vodný roztok, aby došlo k zníženiu koncentrácie organickej látky vo vodnom roztoku po experimente aspoň o 20% až 70% z počiatočnej koncentrácie. Výber pomeru je názorne ukázaný na obr. 3.2. Vodný roztok okrem skúmanej látky obsahuje aj  $0,01 \text{ mol l}^{-1} \text{ CaCl}_2$  na udržanie konštantnej iónovej sily roztoku a lepšie oddelenie pôdy alebo sedimentu od vodného roztoku a určitú koncentráciu anorganických soli (napr.  $\text{NaN}_3$ ,  $\text{HgCl}_2$ ), ktorá je schopná potlačiť biologickú degradáciu testovanej látky počas experimentu. Prídavok takejto soli sa robí vtedy, keď ide o ľahko a rýchlo degradovateľné látky alebo experimenty, ktoré trvajú dlhší čas, napr. viac ako 2–3 dni.



**Obr. 3.1** Stanovenie času dosiahnutia rovnovážneho stavu pre sorpciu imidaclopridu, 3,4-dichlóranilínu (3,4-DCA) a 4-bróranilínu (4-BA) v ílovitej pôde. Počiatočné koncentrácie boli nasledujúce: 20 mg l<sup>-1</sup> pre imidacloprid a 10 mg l<sup>-1</sup> pre 3,4-DCA a 4-BA. Pomer pôda:vodný roztok bol 1:8,33 (3 g pôdy a 25 ml vodného roztoku). Prevzaté zo štúdie Flores-Céspedes et al. (2006).

Nádoby sa uzavrujú a mechanicky premiešavajú za konštantnej teploty až do ustálenia rovnovážneho stavu, t.j. tak dlho, pokiaľ už nedochádza k zmenám v koncentrácii testovanej látky v pevnej a kvapalnej fáze. Po miešaní sa rozptýlené zvyšky pôdy alebo sedimentu oddelia od vodného roztoku vhodným spôsobom, napr. filtráciou alebo centrifugáciou. V oddelenom vodnom roztoku sa následne stanoví príslušnou analytickou metódou rovnovážna koncentrácia látky ( $C_i$ ). Koncentrácia organickej látky sorbovanej na jednotkovú hmotnosť v pôde alebo sedimente sa obvykle určuje výpočtom podľa rovnice:

$$S_i = (C_0 - C_i) \times \frac{V}{m} \quad (3.1)$$

kde  $V$  je objem vodného roztoku použitý v experimente (ml, resp. l) a  $m$  je navážka vzorky pôdy alebo sedimentu (g, resp. kg). Do série experimentov sa zaraďujú aj tzv. „kontrolné“ nádoby, ktoré obsahujú len vodný roztok s testovanými koncentraciami organickej látky. Kontrolné pokusy slúžia na určenie možnej transformácie, vyprchávania a adsorpcie sledovanej látky na steny nádobiek. Keď sa náhodou takéto straty preukážu, musia sa zobrať do úvahy pri výpočte koncentrácie látky sorbovanej v pôde alebo sedimente podľa rovnice (3.1). Zo získaných výsledkov sa zostavuje graf, keď sa na súradnicu  $x$  vynáša  $C_i$  a na súradnicu  $y$   $S_i$ , t.j. získa sa *adsorpčná izoterma*, ktorá vyjadruje vzťah medzi  $C_i$  a  $S_i$  pre konkrétny systém za konštantnej teploty. Získaná adsorpčná izoterma sa ďalej numericky vyhodnocuje pomocou empirických a teoretických vzťahov, ako sú Henryho, Freundlichova a Langmuirova adsorpčná izoterma (pozri podkapitola 3.3). Za účelom porovnateľnosti výsledkov získaných z rozličných laboratórií bol v r. 1981 vypracovaný harmonizovaný protokol tzv. Smernica OECD č. 106 pre testovanie organických látok, ktorá zahŕňa aj metodiku experimentálneho výskumu sorpcie a desorpcie (OECD 106). Od r. 1981 bol tento protokol viackrát upravovaný.

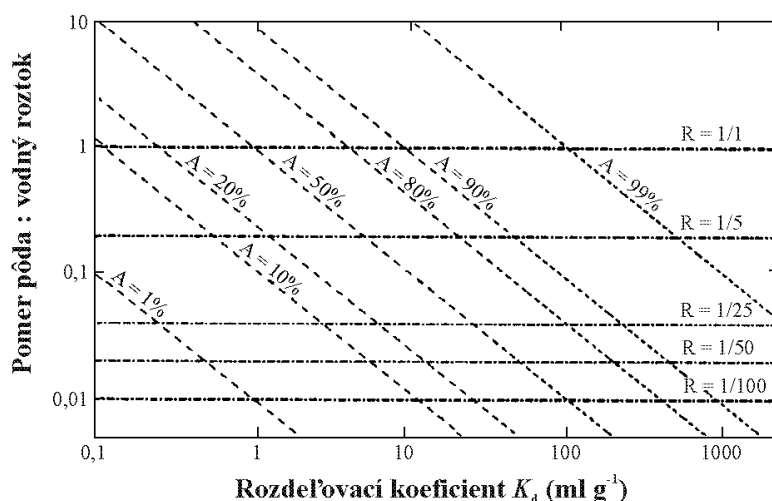
Desorpcia (uvolňovanie) sorbovanej látky z pôdy alebo sedimentu do vodného roztoku sa robí ihneď po sorpčných experimentoch. Vodný roztok so zvyškami organickej látky sa odstráni z centrifugačných nádobiek, zmeria sa jeho objem a do nádobiek sa pridá taký istý objem vodného roztoku, avšak bez látky, ktorý sa odstránil. Ďalší postup je identický ako pri

### KAPITOLA 3

sorpčných experimentoch. Desorpcia sa obvykle opakuje vo viacerých krokoch, pokiaľ sa v roztoku nedá stanoviť organická látka, ale realizuje sa aj v jednom kroku na stanovenie okamžitého desorbovaného množstva testovanej organickej látky z pôdy alebo sedimentu. Koncentrácia látky desorbovanej z pôdy alebo sedimentu ( $S_d$ ) na jednotkovú hmotnosť vzorky sa počíta zo vzťahu:

$$S_d = \left[ C_{a,i} - C_{a-1,i} \left( \frac{V - V_r}{V} \right) \right] \times \frac{V}{m} \quad (3.2)$$

kde  $C_{a,i}$  je koncentrácia organickej látky vo vodnom roztoku po  $a$ -tom kroku desorpcie,  $C_{a-1,i}$  je jej koncentrácia vo vodnom roztoku pred nasledujúcim krokom a  $V_r$  je objem odstráneného vodného roztoku z nádobky a súčasne predstavuje objem vodného roztoku bez organickej látky, ktorý sa pridá do nádobky na vyvolanie desorpcie. Keď sa desorpcia stanovuje len v jednom kroku,  $C_{a-1,i}$  zodpovedá rovnovážnej koncentrácii organickej látky v roztoku ( $C_i$ ). Presné stanovenie koncentrácie organickej látky desorbovanej z pôdy alebo sedimentu je možné urobiť pomocou extrakcie vzorky po desorpčnom experimente vhodným organickým rozpúšťadlom a následne stanovením koncentrácie látky v extrakte.



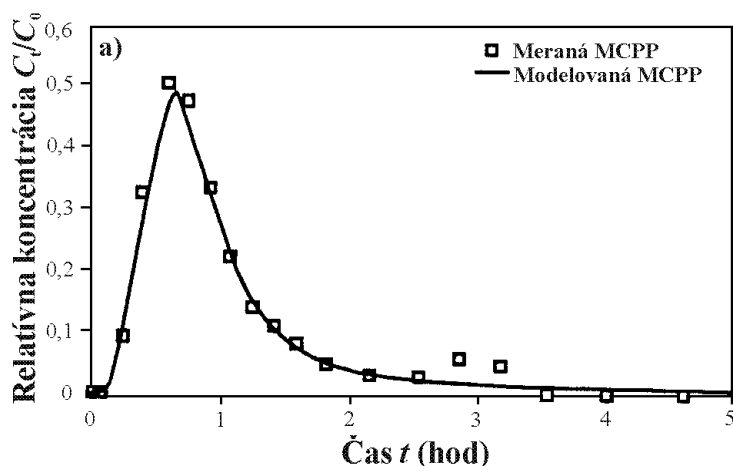
**Obr. 3.2** Percento sorpcie ( $A$ ) ako funkcia pomeru pôda:vodný roztok a rozdeľovacieho koeficientu ( $K_d$ ). Tento diagram sa používa na výber pomeru pôda:vodný roztok, ktorý poskytne takú mieru sorpcie, ktorá sa dá merať s dobrou presnosťou, t.j. aby došlo k zníženiu koncentrácie organickej látky vo vodnom roztoku po experimente aspoň o 20% až 70% z jej počiatočnej koncentrácie. Podľa OECD (1981).

Najväčšou výhodou nádobkových experimentov oproti iným experimentálnym metódam je ich jednoduchá realizácia. Avšak pri tejto metóde prevažujú nedostatky nad výhodami. Hmotnostný pomer pevná fáza:vodný roztok je často buď veľmi vysoký v porovnaní s prírodnými podmienkami typickými pre rieky, jazerá a oceány, alebo príliš nízky, ak sa porovná s bežnými podmienkami, ktoré sú charakteristické pre pôdy a nasýtenú zónu horninového prostredia. Navyše, dlhodobé experimenty s neustálym miešaním môžu viesť k postranným reakciám ako je rozpad častíc pevnej fázy, ktorý neumožňuje študovať veľmi pomalé sorpčné procesy. V dôsledku týchto nedostatkov by mala nádobková metóda slúžiť len ako predbežný experiment, avšak v obrovskom počte doteraz publikovaných prác na celom svete je používaná najčastejšie, pretože napriek nedostatkom môže pri správnej voľbe podmienok experimentu (pomer pevná fáza:vodný roztok, chemické zloženie roztoku, koncentračný interval sorbátu, teplota, spôsob premiešavania a i.) poskytovať pomerne dobrý obraz o skutočnej retencii organických látok v prírodných pevných fázach.

### 3.2.2. Dynamický režim – pôdne kolóny a reaktory

Výskum transportu organických látok rozpustených v prúdiacej vode v kolónach naplnených pôdou, resp. sedimentom je experimentálne zložitejší ako jednoduché nádobkové experimenty, avšak poskytuje oveľa podrobnejšie informácie o pohyblivosti a sorpcii organických látok a lepšie reprezentuje skutočné podmienky. Na rozdiel od statických experimentov, experimenty uskutočnené v kolónach poskytujú poznatky aj o dynamike sorpčných procesov a prúdení vody v pôde alebo sedimente (Lennartz 1999; Köhne et al. 2006). Kolónové experimenty majú výhodu v tom, že predstavujú otvorené sústavy, takže štádium uvoľňovania látky z pevnej fázy sa sleduje ľahšie ako pri nádobkových experimentoch. Ďalšia výhoda je, že pomery pevná fáza:vodný roztok lepšie vystihujú skutočné podmienky pórovitého horninového prostredia a experimenty dokážu simulovať vodou nasýtenú alebo nenasýtenú zónu horninového prostredia (Shimajima & Sharma 1995; Nassar et al. 1999).

Pri týchto experimentoch sa stanovujú *prienikové krivky* buď metódou jednorázového pridania skúmanej organickej látky do vodného roztoku prúdiaceho kolónou naplnenou pôdou, resp. sedimentom (obr. 3.3) alebo metódou konštantného dávkovania látky do vodného roztoku pretekajúceho kolónou. Kvantitatívne charakteristiky sorpcie sa potom získavajú z teoretických transportných rovníc, ktoré dokážu popísať priebeh experimentálne stanovených prienikových kriviek (Pavel et al. 1985; Holubec 1994; Spurlock et al. 1995; Prata et al. 2003). Pri týchto metódach môže byť dosiahnutá sorpčná rovnováha, ale aj nemusí, pretože dosiahnutie rovnováhy výrazne závisí od rýchlosti prúdenia vodného roztoku. Ukazuje sa však, že pri nízkych rýchlostiach prúdenia sú hodnoty rozdeľovacieho koeficientu ( $K_d$ ) určené z kolónových experimentov, ktorý vyjadruje mieru sorpcie rozpustenej organickej látky v pôde alebo sedimente (pozri stať 3.3), totožné s hodnotami  $K_d$  z nádobkových experimentov, čo potvrdzuje platnosť oboch metód (Schwarzenbach & Westall 1981; Johnson & Farmer 1993; Allen-King et al. 2002).

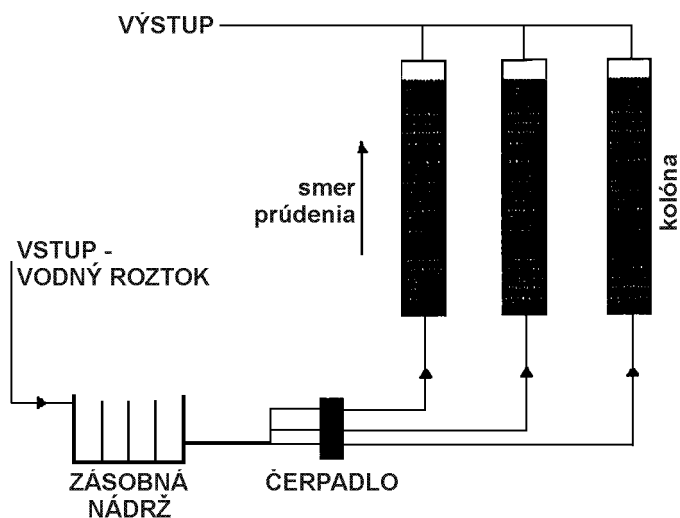


**Obr. 3.3** Ukážka prienikovej krivky stanovenej metódou jednorázovej dávky testovanej látky do vodného roztoku pretekajúceho cez kolónu. Prevzaté z práce Jørgensen et al. (1998).

Prakticky sa kvantifikácia sorpcie v dynamických podmienkach robí pomocou kolón s rôznou dĺžkou a priemerom, najčastejšie však s dĺžkou od 15 cm do 50 cm a priemerom

## KAPITOLA 3

v intervale 2–6 cm, ktoré sú vyrobené zo skla alebo nehrdzavejúcej ocele (obr. 3.4). Do kolóny sa najprv kontinuálnym hutnením pridáva vzorka pôdy alebo sedimentu, pričom je zachovaná konštantná objemová hmotnosť vzorky. Táto kolóna je umiestnená v horizontálnej alebo vertikálnej polohe a je navlhčovaná do určitej vlhkosti vodným roztokom, obvyčajne tým, ktorý sa používa aj v nádobkových experimentoch (vodný roztok  $\text{CaCl}_2$  a  $\text{NaN}_3$ , resp.  $\text{HgCl}_2$ ). Po nasýtení sa do kolóny aplikuje vodný roztok obsahujúci sledovanú organickú látku s určitou vstupnou koncentráciou ( $C_0$ ) buď jednorázovo a potom sa vymýva kolóna čistým vodným roztokom alebo cez kolónu sa nechá prúdiť vodný roztok s kontinuálnym dávkovaním organickej látky. Prúdenie je zabezpečené čerpadlom. Na výstupe z kolóny sa vo zvolených časových intervaloch odoberajú výluhy, v ktorých sa potom stanovuje výstupná koncentrácia testovanej látky ( $C_t$ ). Zo získaných výsledkov sa zostavuje graf, keď sa na súradnicu  $x$  vynáša čas ( $t$ ) a na súradnicu  $y$  výstupná koncentrácia látky z kolóny ( $C_t$ ), často sa však vynáša aj relatívna koncentrácia, ktorá je daná podielom koncentrácie na výstupe a na vstupe ( $C_t/C_0$ ), t.j. získa sa *prieniková krivka* (obr. 3.3). Získaná prieniková krivka sa ďalej numericky vyhodnocuje pomocou transportných rovníc, z ktorých je možné kvantifikovať mieru sorpcie organickej látky v použitej vzorke pôdy alebo sedimentu.

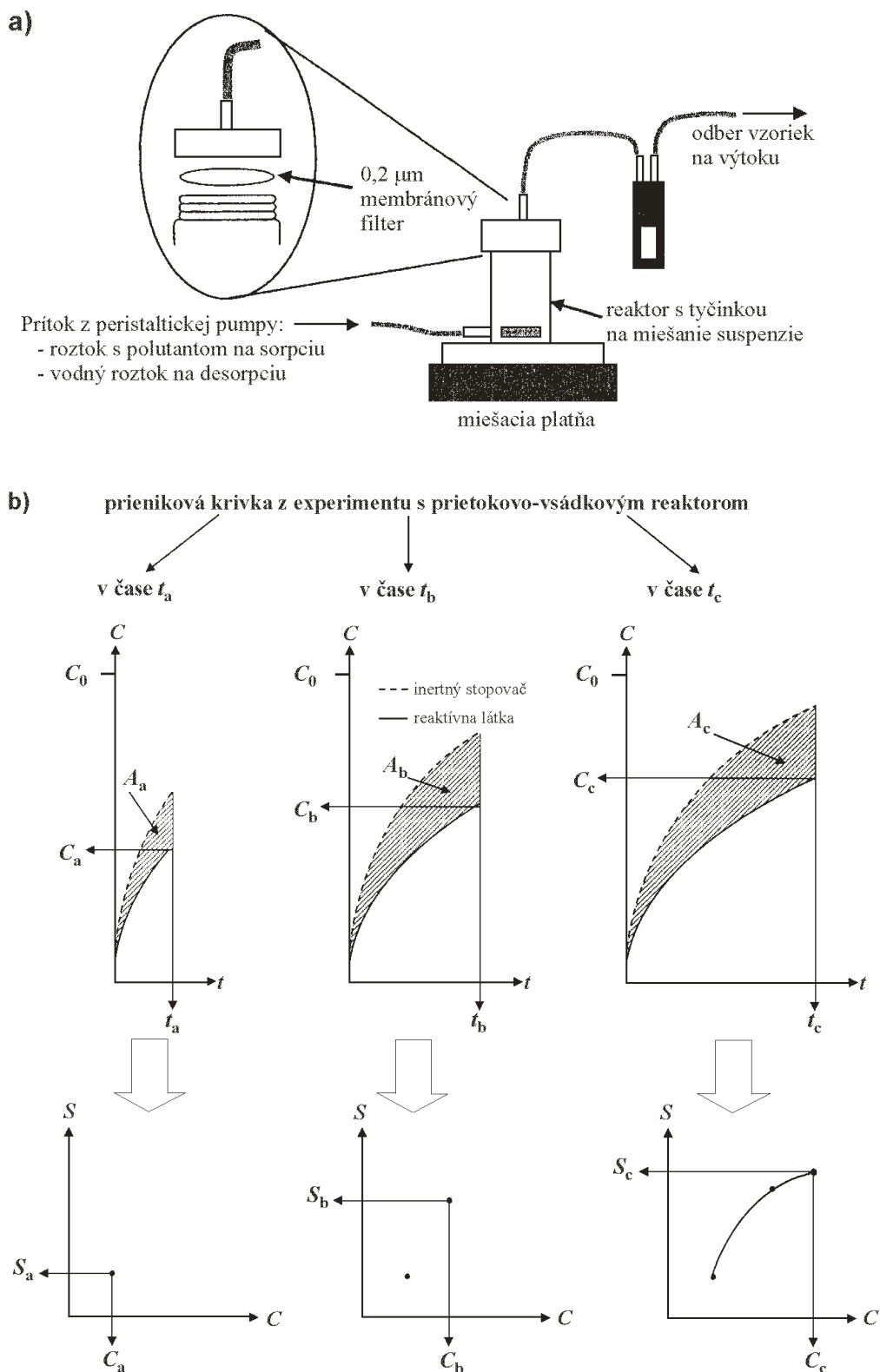


Obr. 3.4 Jedno z možných experimentálnych usporiadaní kolón určených na výskum sorpčných procesov a pohyblivosti organických látok v pôdach a sedimentoch v dynamickom režime.

Na kvantifikáciu sorpčno–desorpčných procesov v dynamických podmienkach sa používa tiež tzv. *prietokovo–vsádkový reaktor* (Miller et al. 1989; Zhang & Sparks 1993), ktorý bol pôvodne vyvinutý pre účely chemického inžinierstva (Levenspiel 1967). Je to vlastne nádoba (reaktor), ktorá sa skladá zo známej navážky pevnej fázy (pôda alebo sediment) a vodného roztoku, pričom táto suspenzia je neustále premiešavaná pomocou magnetickej miešačky (obr. 3.5a). Do tejto nádoby sa potom po určitý časový úsek aplikuje vodný roztok skúmanej organickej látky s vhodne zvoleným prietokom a na výstupe z reaktora sa vo zvolených časoch sledujú zmeny koncentrácie dávkovanej látky. Po tomto kroku sa do reaktora znova po určitý čas aplikuje vodný roztok, avšak bez skúmanej organickej látky, a na výstupe sa vo zvolených časových intervaloch stanovujú koncentrácie látky. Z meraných koncentrácií organickej látky na výstupe z reaktora v čase sa zostavia prienikové krivky a porovnávajú sa s prienikovými krivkami zistenými pre *inertné látky*

### KAPITOLA 3

(tzv. *stopovač*), ktorý nepodlieha sorpcii ani degradácii pri kontakte s pevnou fázou. Porovnaním týchto prienikových kriviek a použitím matematických vzťahov sa dá kvantifikovať miera sorpcie a desorpcie skúmanej organickej látky. Schématicky je táto kvantifikácia znázornená na obr. 3.5b. Pre *reaktívne látky* (= organické látky podliehajúce sorpcii, resp. degradácii) sa prieniková krivka vždy líši od prienikovej krivky stopovača, pričom práve plocha, ktorá navzájom oddeľuje prienikovú krivku reaktívnej látky od krivky inertného stopovača udáva množstvo sorbovanej, resp. desorbovanej organickej látky pevnou fázou (obr. 3.5b). Z výsledkov sa dá následne zostaviť sorpčná izoterma diskreditáciou študovaného koncentračného intervalu (od  $C = 0$  do  $C_0$ ) na  $n$  koncentračných intervalov (každý  $i$ -tý interval je od  $C = 0$  do  $C_i$ ). Zodpovedajúce sorbované množstvo organickej látky medzi  $C = 0$  a  $C_i$  sa počíta z plochy, ktorá je daná odchýlkou prienikovej krivky pre skúmanú, reaktívnu organickú látku od prienikovej krivky inertného stopovača vo vnútri tohto intervalu (obr. 3.5b). Každý z týchto výpočtov poskytuje jeden bod ( $C_i, S_i$ ) na sorpčnej izoterme. V literatúre sa uvádzajú dve hlavné nevýhody tejto metódy: (1) upchávanie experimentálnej zostavy, ktoré zabraňuje realizovať dlhodobé pokusy a (2) kontinuálne miešanie magnetickou tyčinkou v reaktore spôsobuje rozpad častôčiek sorbentu (Deitsch & Smith 1995; Pignatello 2000). Týmto nedostatkom sa však dá zabrániť prostredníctvom občasného obrátenia smeru prúdenia vo vnútri reaktora bez toho, aby bolo potrebné obrátiť celý obeh sústavy, čím sa zabráni upchávaniu filtrov a cez použitie vonkajšieho zariadenia, ktorý mieša suspenziu v reaktore, namiesto vloženia magnetickej miešačky do reaktora (Furrer et al. 1993; Zysset & Schindler 1996).



**Obr. 3.5 a)** Schématické znázornenie experimentálneho usporiadania na štúdium sorpcie a desorpcie organických látok v pôdach/sedimentoch pomocou prietokovo–vsádkového reaktora (Vasudevan et al. 2002) a **b)** konštrukcia adsorpčnej izotermy z prienikovej krivky stopovača a sledovanej reaktívnej látky získanej z prietokovo–vsádkového reaktora. Vzťah medzi vyšráfovanou plochou  $A_i$  prienikovej krivky a množstvom sorbovaného polutantu  $S_i$  je daný nasledovne:

$$S_i = \frac{\text{rýchlosť prúdenia}}{\text{hmotnosť vzorky}} \times A_i = \frac{\text{rýchlosť prúdenia}}{\text{hmotnosť vzorky}} \times \left( \int_{t=0}^{t=t_i} C_{\text{stopovač}} dt - \int_{t=0}^{t=t_i} C_{\text{polutant}} dt \right).$$

Desorpčná izoterma sa zostavuje rovnakým postupom v desorpčnom štádiu prienikovej krivky. Podľa Limousin et al. (2007).

### 3.3. Kvantifikácia sorpčných procesov

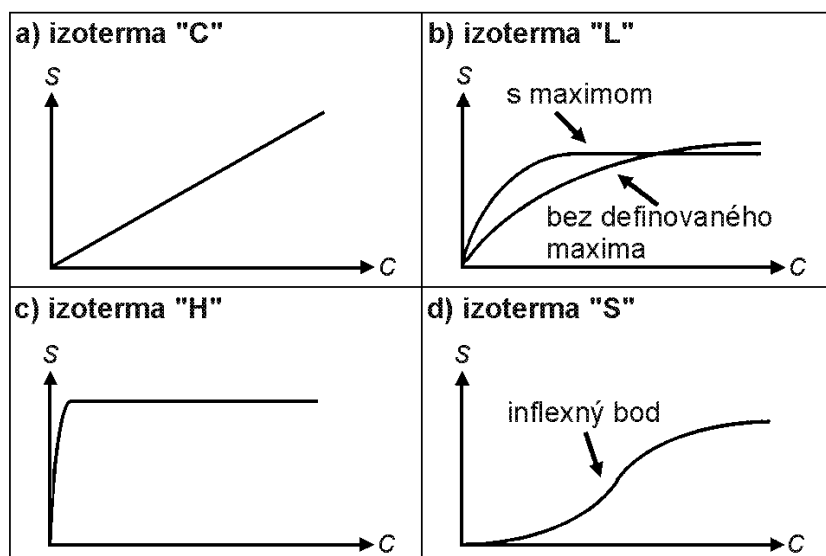
Keď sa sleduje sorpcia organických látok v pôdach a sedimentoch z vodného roztoku len pre jednu zvolenú počiatočnú koncentráciu ( $C_0$ ), miera ich sorpcie sa vyjadruje priamo výpočtom rozdeľovacieho koeficientu ( $K_d$ ) podľa vzťahu:

$$K_d = \frac{S_i}{C_i} \quad (3.3)$$

$K_d$  teda vyjadruje mieru pútania organickej látky v pôde alebo sedimente a udáva sa v jednotkách  $l\ kg^{-1}$ , resp.  $ml\ g^{-1}$ . Vysoké hodnoty  $K_d$  reprezentujú skutočnosť, že organická látka sa dobre sorbuje a má vysokú afinitu k pôde alebo k sedimentu a naopak. V tab. 3.1 sú na ukážku uvedené experimentálne stanovené rozdeľovacie koeficienty pre 19 pesticídov používaných na golfových ihriskách proti burinám, hmyzu a plesniam vo vzorke pôdy. Na základe hodnôt  $K_d$  sa dajú v tomto prípade vyčleniť tri skupiny pesticídov. Prvá skupina s hodnotami  $K_d = 0,47-1,69$  predstavuje pesticídy, ktoré prednostne zostávajú vo vode a majú nízku tendenciu sorbovať sa v pôde. Do druhej skupiny patria pesticídy s hodnotami  $K_d = 6,3-87,3$ , ktoré sa prednostne viažu v pôde a tretiu skupinu tvoria pesticídy s  $K_d$  v intervale od 258,5 do 684,7 a teda s veľmi vysokou schopnosťou sorbovať sa v pôde, pričom prakticky sú úplne odstránené z vody.

Závislosti  $S_i$  od  $C_i$  organických látok v pôdach a sedimentoch pri konštantnej teplote (*adsorpčné izotermy*) môžu mať lineárny alebo nelineárny priebeh. Giles et al. (1974) navrhli empirickú klasifikáciu adsorpčných izoteriem podľa ich tvaru, pričom najčastejšie sú namerané 4 hlavné tvary adsorpčných izoteriem (obr. 3.6). Izotermy s označením „C“ sú priamky, ktoré prechádzajú počiatkom súradnicového systému  $C_i$ ,  $S_i$  (obr. 3.6a). To znamená, že pomer medzi  $S_i$  a  $C_i$  ( $= K_d$ ) je stále rovnaký pri akejkoľvek koncentrácii organickej látky v roztoku. Adsorpčné izotermy „L“ majú tvar konkávnej krivky, ktorý znamená, že pomer medzi  $S_i$  a  $C_i$  ( $= K_d$ ) klesá, keď koncentrácia organickej látky v roztoku rastie (obr. 3.6b). Toto poukazuje na postupné nasýtenie sorpčných pozícií v pevnej fáze. Obyčajne sa ešte vyčleňujú dve základné podskupiny: (1) na krivke sa od určitej koncentrácie látky v roztoku objaví maximum (to znamená, že pevná fáza má len určitú sorpčnú kapacitu) a (2) krivka sa rozširuje do nekonečna, neprejaví sa na nej maximum (pevná fáza nemá jasne definovanú maximálnu sorpčnú kapacitu). Izoterma s označením „H“ je osobitný prípad izotermy „L“, kde jej počiatočný sklon je veľmi strmý (obr. 3.6c). Tento prípad bol oddelený od ostatných, pretože organická látka môže mať niekedy tak vysokú afinitu k pevnej fáze, že počiatočný sklon sa nedá odlíšiť od nekonečna. Nakoniec sem patria izotermy s označením „S“, ktoré majú esovitý tvar a inflexný bod (obr. 3.6d). Tento typ izotermy je vždy výsledok prinajmenšom spolupôsobenia dvoch protichodných mechanizmov. Typický príklad reprezentujú vodné roztoky neutrálnych organických látok pri kontakte s ílovými minerálmi. Neutrálne organické látky majú nízku afinitu k ílovým minerálom, no ihneď ako je povrch ílového minerálu pokrytý takýmito látkami, ďalšie organické molekuly sa už sorbujú lepšie (Karimi-Lotfabad et al. 1996; Pignatello 2000), čo sa prejaví nárastom pomeru  $S_i$  k  $C_i$  ( $= K_d$ ) s rastúcou koncentráciou látky v roztoku až do inflexného bodu. Tento jav sa nazýva „*kooperatívna adsorpcia*“ a bežne sa pozoruje pre sorpciu povrchovo-aktívnych látok prírodnými sorbentmi (Smith et al. 1990a; Smith & Galan 1995; Groisman et al. 2004 a ďalší).



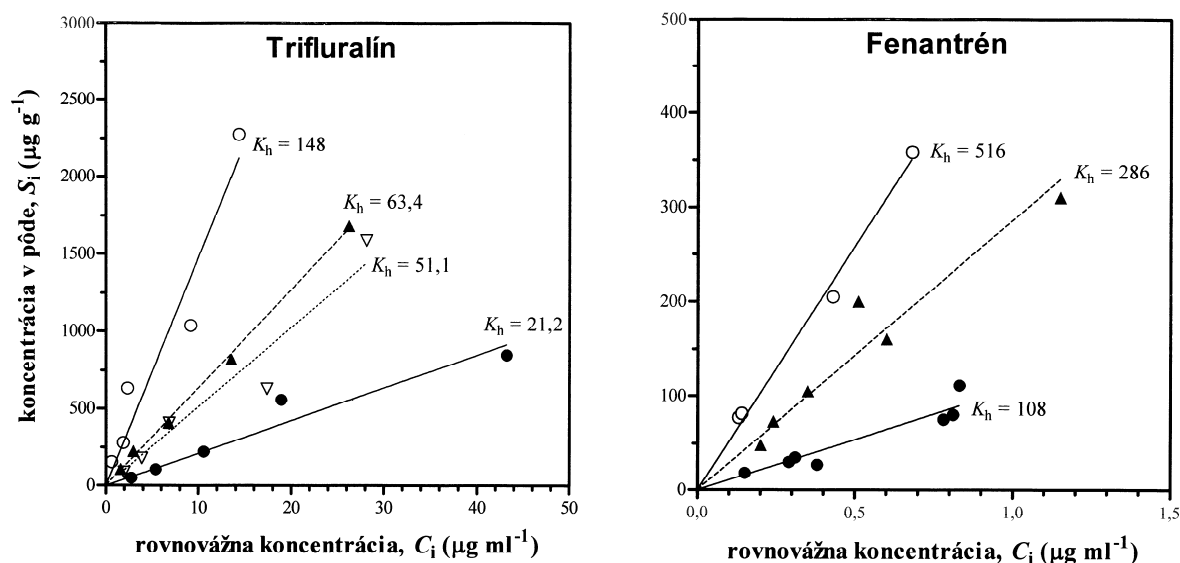


Obr. 3.6 Empirická klasifikácia adsorpčných izoteriem podľa ich tvaru. Podľa Giles et al. (1974).

Adsorpčné izotermy stanovené pre hydrofóbne organické látky a pôdy alebo sedimenty pri relatívne nízkych koncentráciách, aké sú charakteristické napr. pre prírodné vody, alebo v úzkom intervale počiatkových koncentrácií sú často lineárne a dajú sa numericky vyhodnotiť lineárnou adsorpčnou izotermou (Voice & Weber 1983):

$$S_i = K_h \times C_i \quad (3.4)$$

ktorá predstavuje rovnicu priamky s priesečníkom v bode 0, 0 v súradnicovom systéme  $x, y$  a s konštantnou smernicou, tzv. lineárnym rozdeľovacím koeficientom  $K_h$ . V takomto prípade je  $K_h$  totožný s rozdeľovacím koeficientom  $K_d$ . Obr. 3.7 znázorňuje lineárne závislosti  $S_i$  od  $C_i$  pre sorpciu trifluralínu a fenantrénu vo viacerých pôdnych vzorkách. Je zrejmé, že hodnota  $K_h$  pre danú sústavu organická látka–pôda za podmienok stanovenia je konštantná. Rozdielne hodnoty  $K_h$  pre trifluralín a fenantrén a teda ich odlišné afinity k pevnej fáze súvisia s vlastnosťami pôd a týchto dvoch organických látok.



Obr. 3.7 Namerané lineárne adsorpčné izotermy pre dve organické látky a viacero odlišných pôd (symboly). Priamky predstavujú vypočítané adsorpčné izotermy podľa vzťahu (3.4). Upravené z výsledkov prevzatých z prác Chiou et al. (1998) a Hiller et al. (2008a).

### KAPITOLA 3

Asi najčastejšie sú pozorované nelineárne adsorpčné izotermy, ktoré vyhovujú Freundlichovej adsorpčnej izoterme s exponenciálnym rozdelením aktívnych sorpčných pozícií:

$$S_i = K_f C_i^{1/n_f} \quad (3.5)$$

kde  $1/n_f$  je Freundlichov exponent udávajúci mieru nelineárnej závislosti  $S_i$  od  $C_i$  a  $K_f$  je Freundlichova konštanta, ktorá udáva koncentráciu organickej látky sorbovanej v pevnej fáze, keď  $C_i = 1$ , pretože člen  $C_i^{1/n_f}$  bude pre akúkoľvek hodnotu  $1/n_f$  vždy rovný 1 a  $S_i = K_f$ , ako vyplýva zo vzťahu (3.5). Na rozdiel od lineárnych izoteriem, kedy majú rozdeľovacie koeficienty ( $K_d$ ) pre jednotlivé body na izoterme konštantnú veľkosť a nemenia sa so zmenou  $C_i$ , pre nelineárne izotermy je charakteristická zmena hodnoty distribučného koeficientu ( $K_d$ ) s  $C_i$  podľa nasledujúcej rovnice:

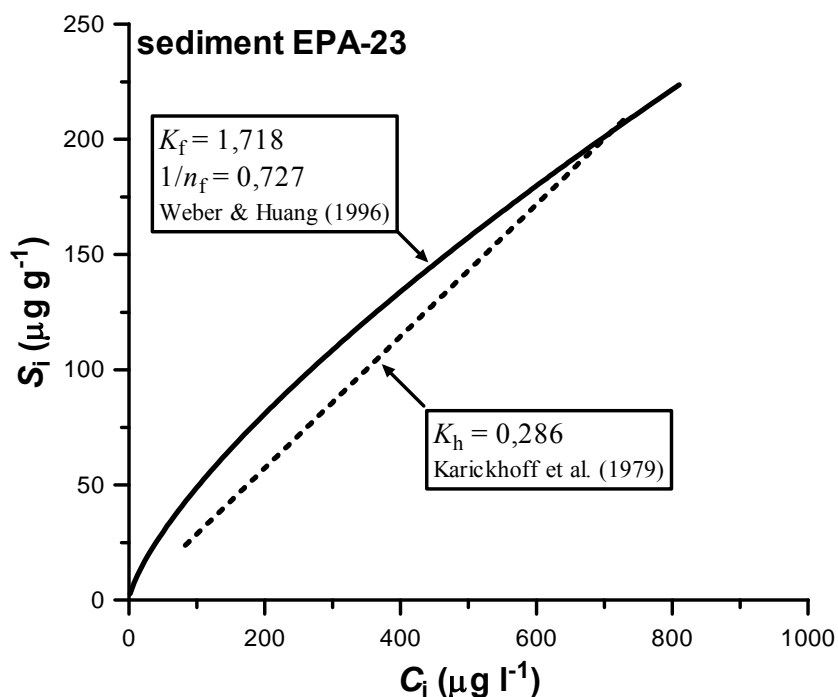
$$K_d = K_f C_i^{1/n_f - 1} \quad (3.6)$$

Freundlichov exponent  $1/n_f$  je typicky menší ako 1 a leží v intervale od 0,13 do 0,70 (Weber et al. 1992; Wauchope et al. 2002; Koelmans et al. 2006). Z toho vyplýva, že hodnoty  $K_d$  sú nižšie pri vyšších  $C_i$  a schopnosť sorpcie látky a jej afinita k pevnej fáze sa znižuje a naopak. Nelineárne adsorpčné izotermy sú bežné najmä pre organické látky, ktoré nie sú veľmi hydrofóbne a teda ich koncentrácie v prírodných vodách nie sú limitované nízkou rozpustnosťou vo vode len do úzkeho intervalu koncentrácií (Chiou et al. 1985). Avšak, ako ukazujú detailné štúdie, akákoľvek adsorpčná izoterma stanovená pre širokú škálu koncentrácií organickej látky vo vodnom roztoku, napr. takú, ktorá pokrýva koncentrácie líšiac sa o tri desatinné miesta, má nelineárny tvar. Na obr. 3.8 sú znázornené dve adsorpčné izotermy pre fenantrén a jazerný sediment EPA-23 namerané dvomi kolektívmi autorov (Karickhoff et al. 1979; Weber & Huang 1996). Je zrejmé, že tieto dve adsorpčné izotermy sa odlišujú tvarom, keď jedna izoterma je lineárna a druhá nelineárna a rozsahom retencie fenantrénu v sedimente. Pre tieto rozdiely existujú dve logické vysvetlenia. Karickhoff et al. (1979) sledovali sorpciu fenantrénu len pre niekoľko počiatočných koncentrácií vo vodnom roztoku (konkrétne pre päť rozdielnych  $C_0$ ), ktoré súčasne spadali len do úzkeho intervalu hodnôt (líšili sa od seba len o 10 násobok), zatiaľ čo Weber & Huang (1996) použili deväť rozdielnych  $C_0$  v rozsahu od  $1 \mu\text{g l}^{-1}$  do  $1100 \mu\text{g l}^{-1}$ . V priemere o 23% nižšia miera retencie fenantrénu podľa Karickhoff et al. (1979) pravdepodobne súvisí s nedosiahnutím rovnovážneho stavu pri ich experimentoch v trvaní dvoch dní, keďže ako neskôr Weber & Huang (1996) zistili, na dosiahnutie sorpčnej rovnováhy v sústave fenantrén – sediment EPA-23 treba až 14 dní.

Vo viacerých prípadoch sa pozorujú adsorpčné izotermy, napr. pre adsorpciu organických látok na povrchy ílových minerálov, aktívneho uhlia a foriem reziduálneho uhlíka (popolčeky, uhlie, kerogén a pod.), pri ktorých sa objaví maximálne sorbované množstvo, teda stav nasýtenia, keď od určitej rovnovážnej koncentrácie organickej látky vo vodnom roztoku zostáva jej sorbované množstvo konštantné (obr. 3.9). Takéto adsorpčné izotermy často vyhovujú Langmuirevej adsorpčnej izoterme, ktorá má tvar:

$$S_i = S_{\max} \frac{K_L C_i}{1 + K_L C_i} \quad (3.7)$$

kde  $K_L$  je tzv. afinitný člen, resp. rozdeľovací koeficient a  $S_{\max}$  je kapacitný faktor, ktorý určuje maximálne sorbované množstvo látky pri daných podmienkach (tlak, teplota, pH, zloženie sorbentu, chemické zloženie roztoku a i.) v rovnovážnom stave.



**Obr. 3.8** Závislosti sorbovaného množstva fenantrénu v sedimente EPA-23 od jeho koncentrácie v roztoku stanovené dvomi rôznymi kolektívmi autorov. Vypracované z výsledkov uverejnených v prácach Karickhoff et al. (1979) a Weber & Huang (1996).

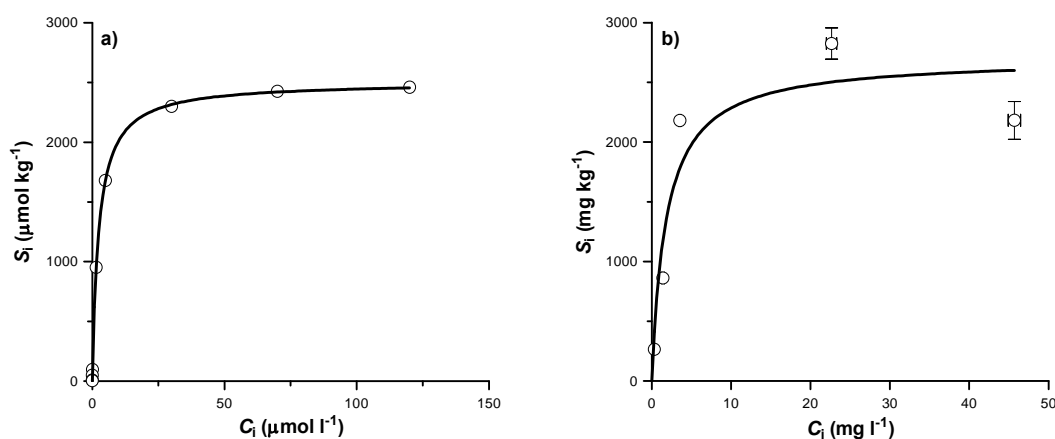
**Tabuľka 3.1** Rozdeľovacie koeficienty ( $K_d$ ) vybraných pesticídov používaných na golfových ihriskách. Prevzaté z práce Suzuki et al. (1998).

<b>Pesticíd</b>	<b><math>K_d</math> (<math>\text{ml g}^{-1}</math>)</b>
<b>Fungicídy</b>	
Izoprothiolán	24,8
Flutolanil	19,6
Iprodión	6,3
Triadimefón	7,1
Mepronil	19,2
<b>Insekticídy</b>	
Izoxatión	684,7
Diazinón	30,1
Dichlórvos	49,3
Fenitrotión	80,7
<b>Herbicídy</b>	
Asulam	0,47
Atrazín	1,41
Simazín	1,41
Triklopyr	1,69
Terbutol	16,45
MCP	0,47
MCPA	0,80
Ditiopyr	87,3
Pyributikarb	258,5
Benefín	282,0

### 3.4. Mechanizmy interakcie organických látok s organickou hmotou

Za posledných štyridsať rokov bolo uverejnených tisíce a tisíce štúdií, ktoré sa zaoberajú výskumom distribučných procesov organických látok v pôdach a sedimentoch. Z tohto obrovského množstva výsledkov sa však dospelo len k jednému široko akceptovateľnému zovšeobecneniu a to, že miera sorpcie organických látok v pôdach a sedimentoch závisí od obsahu organickej hmoty. To znamená, že hodnoty  $K_d$ ,  $K_h$  alebo  $K_f$  stanovené pre danú organickú látku a pre danú sériu pôd alebo sedimentov korelujú kladne s obsahom organickej hmoty. V počiatkoch výskumu nebol tento vzťah podložený priamym meraním rozdeľovacích koeficientov, ale nepriamo prostredníctvom porovnávania biologickej aktivity a toxicity pesticídov v pôdach s rôznym obsahom organickej hmoty.

Appleman & Sears (1946) boli medzi prvými autormi, ktorí si všimli, že biologická aktivita insekticídu DDT [2,2-bis(*p*-chlórphenyl)-1,1,1-trichlóretán] bola oveľa nižšia v pôdach ako v piesku. Hadaway & Barlow (1951) pozorovali, že DDT mal nižšiu biologickú aktivitu v bahne ako v dreve, drevovláknitej doske alebo v slame. O dva roky neskôr, Thurston (1953) ukázal, že biologická aktivita DDT v pôdach nepriamo-úmerne závisela od obsahu organickej hmoty, avšak bola nezávislá od obsahu ílovitej frakcie. Je zaujímavé, že práve agronómovia a entomológovia boli medzi prvými, ktorí poukázali na zníženie biologickej aktivity organických látok s rastúcim obsahom organickej hmoty v pôdach. I ďalšie prvotné štúdie ukázali, že nárast v rozsahu sorpcie organických látok a následné zníženie ich biologickej aktivity v pôdach závisí od obsahu organickej hmoty (Sherbourne & Freed 1954; Upchurch & Pierce 1958; Upchurch & Mason 1962). V ďalšom období už mnohí autori zaznamenali, že najdôležitejšiu úlohu v pútaní organických látok v pôdach a sedimentoch zohráva v prvom rade organická hmota, aj keď pôdne ílové minerály a oxyhydroxidy kovov sú tiež významné adsorbenty organických látok (Hamaker & Thompson 1972; Saltzman et al. 1972; Weed & Weber 1974; Hance 1980; Chiou 2002; Pan et al. 2008). Ďalší významný faktor, ktorý ovplyvňuje distribúciu organických látok kyslej a zásaditej povahy v pôdach a sedimentoch je pH (Barriuso et al. 1992; Weber 1993; Spadotto & Hornsby 2003; Hiradate et al. 2007; Zanini et al. 2009 a mnohí ďalší).



**Obr. 3.9** Závislosti sorbovaného množstva ( $S_i$ ) od koncentrácie v roztoku ( $C_i$ ), ktoré vyhovujú Langmuirovej adsorpčnej izoterme; **a)** pre adsorpciu 1,4-dinitrobenzenu na  $Cs^+$ -kaolinit (upravené podľa Haderlein & Schwarzenbach 1993) a **b)** pre adsorpciu MCPA popolčekom pripraveným voľným spálením slamy zo pšenice obyčajnej (podľa Hiller et al. 2007). Je vidieť, že od určitej koncentrácie v roztoku zostáva adsorbované množstvo organickej látky konštantné, pretože sa obsadia všetky väzbové miesta molekulami polutantu, dosiahne sa stav nasýtenia.

Výskumy ukázali, že väčší podiel vo vode rozpustených organických látok vstupuje do interakcie práve s humínovými látkami, na ktoré pripadá až 60–70% z celkovej organickej hmoty v pôdach a sedimentoch. Vzájomné interakcie medzi organickou látkou a organickou hmotou následne ovplyvňujú jej príjem rastlinami a živočíchmi, chemický a biologický rozklad, výpar alebo pohyblivosť. Distribúcia a celková koncentrácia určitej organickej látky v ekosystéme a jej environmentálne správanie preto čiastočne závisí od rozsahu jej interakcie s organickou hmotou. K syntetickým organickým látkam, ktoré sa môžu dostávať do pôd, sedimentov a vôd patria napr. pesticídy a ich metabolity z biologického, chemického a fotochemického rozkladu, alifatické a aromatické deriváty z ropných produktov a plastov, napr. polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU) a polychlórované bifenyly (PCB), organické rozpúšťadlá, povrchovo–aktívne látky, detergenty a i. Charakteristickým znakom týchto organických látok je rôznorodosť vo fyzikálnych, chemických a biologických vlastnostiach a skutočnosť, že sa odlišujú navzájom svojím chemickým zložením a štruktúrou. Na druhej strane sa však dajú rozdeliť len do dvoch skupín podľa hlavného typu ich interakcie s humifikovanou organickou hmotou, ktorá zahŕňa buď tvorbu špecifických chemických a elektrostatických väzieb alebo nešpecifické fyzikálne sily. Do prvej skupiny možno zaradiť organické látky, ktoré sú hydrofilné, iónové, kyslej alebo zásaditej povahy a do druhej skupiny predovšetkým hydrofóbne, neiónové a nepolárne organické látky.

Sorpcia je najdôležitejší spôsob interakcie organických látok s organickou hmotou. Účinok sorpcie na migráciu v pôde alebo sedimente závisí od toho, či sa na sorpcii organickej látky podieľajú nerozpustné, nepohyblivé podiely organickej hmoty, napr. humínové kyseliny alebo rozpustené, pohyblivé podiely ako sú fulvokyseliny. Z tohto dôvodu môže organická hmota vo forme humínových kyselín alebo fulvokyselín buď brániť alebo napomáhať migrácii.

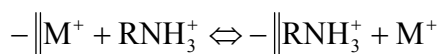
Organické látky môžu byť pútané k organickej hmote prostredníctvom fyzikálno–chemických väzieb špecifickými mechanizmami a silami. Možno sem zaradiť iónové, vodíkové a kovalentné väzby, interakcie typu donor–akceptor, dipól–dipól a van der Waalsove sily, ligandovú výmenu prostredníctvom molekuly vody alebo kationov. Sorpcia nepolárnych (hydrofóbnych) organických látok sa tiež často považuje za nešpecifický proces, pri ktorom organická látka preniká do vnútornej štruktúry organickej fázy prostredníctvom síl, ktoré sa bežne uplatňujú v roztokoch a ide o proces analogický rovnovážnemu rozdeleniu určitej organickej látky medzi dve nemiešateľné rozpúšťadlá (napr. medzi vodu a *n*–oktanol).

Typ sorpčného mechanizmu a rozsah sorpcie závisia súčasne na vlastnostiach organickej látky a organickej hmoty. Možné mechanizmy sorpcie, ktoré môžu účinkovať v kombinácii a súčasne, sú určované viacerými vlastnosťami organickej látky, ako počet a typ funkčných skupín, kyslá alebo zásaditá povaha, polarizovateľnosť, distribúcia nábojov, rozpustnosť vo vode, tvar a usporiadanie.

Na sorpcii určitej organickej látky v organickej hmote pôd a sedimentov sa môže podieľať viacero rôznych mechanizmov naraz. Molekula organickej látky môže byť na začiatku pútaná do miest, ktoré poskytujú najsilnejšie väzby a po ich nasýtení sa bude sorbovať v miestach s postupne slabnúcimi väzbovými silami. Akonáhle sa látka nasorbuje, môže podliehať ďalším procesom, ktoré budú ovplyvňovať jej retenciu. Niektoré organické látky môžu ďalej reagovať s aktívnymi miestami v organickej hmote a stávajú sa kovalentne a ireverzibilne (nevratne) viazané, zatiaľ čo iné látky sú pútané v organickej hmote len fyzikálnymi silami. Sorpčné procesy tak môžu byť úplne vratné až nevratné, t.j. pútaná organická látka sa buď ľahko uvoľňuje späť do vodného roztoku alebo do atmosféry alebo sa neuvolňuje vôbec.

### 3.4.1. Iónová väzba (Katiónová výmena)

Sorpcia prostredníctvom iónovej väzby, resp. katiónovej výmeny sa obmedzuje len na tie organické látky, ktoré sú v roztoku vo forme katiónov alebo môžu prijímať protón, t.j. protonizujú a stávajú sa katiómom. Tieto katióny reagujú najmä s karboxylovými a fenolátovými skupinami humínových látok, ktoré ľahko odštepujú vodíkový katión a následne majú celkový záporný náboj (Senesi et al. 1995). Schématicky je možné katiónovú výmenu znázorniť nasledovne:



kde  $M^+$  je určitý jednomocný katión viazaný na povrchu pevnej fázy a  $RNH_3^+$  je organický katión.

Výsledky infračervených a potenciometrických titrácií potvrdzujú, že prevládajúcim mechanizmom sorpcie diquátu, paraquátu a chlórdimeformu humínovými látkami je iónové viazanie (Burns et al. 1973a; Narine & Guy 1982; Maqueda et al. 1983). Dvojmocné katiónové herbicidy dokážu reagovať s dvomi záporne nabitými miestami na humínových látkach, napr. s dvomi skupinami  $-COO^-$  alebo s jednou skupinou  $-COO^-$  a s jednou fenolátovou skupinou. Ukazuje sa, že humínové kyseliny a fulvokyseliny pútajú paraquát a diquát len do určitej miery, ktorá je výrazne nižšia ako ich katiónová výmenná kapacita (Khan 1974a). To znamená, že nie všetky záporne nabité miesta v humínových látkach sú prístupné pre interakciu s veľkými organickými molekulami. Fosfón a fenakridán sú tiež pútané organickou hmotou prostredníctvom tvorby iónovej väzby (Weber 1972).

Menej zásadité látky, napr. pesticídy ako sú *s*-triazíny (Weber et al. 1969) a amitrol (Senesi et al. 1986) môžu vystupovať vo forme katiónov v závislosti od ich zásaditosti a pH skúmaného systému, ktoré zároveň určuje stupeň disociácie funkčných skupín humínových látok. Dôkaz, že maximum sorpcie *s*-triazínov v organických pôdach sa objavuje pri hodnotách pH blízkych hodnotám  $pK_a$  týchto *s*-triazínov tiež hovorí v prospech iónového viazania. Avšak, hodnota pH na povrchu humínových látok môže byť až o dve desatinné miesta nižšia v porovnaní s pH suspenzie, takže k protonácii molekuly zásaditého polutantu môže dochádzať dokonca aj vtedy, keď hodnota pH v suspenzii je vyššia ako  $pK_a$  tohto polutantu. Spektroskopické štúdie v infračervenom spektre žiarenia interakcie *s*-triazínov s humínovými kyselinami ukázali, že iónová väzba sa môže tvoriť medzi sekundárnou kladne nabitou amino skupinou *s*-triazínu a záporne nabitou  $-COO^-$  skupinou na humínovej kyseline a pravdepodobne aj s fenolátovou skupinou (Senesi & Testini 1980, 1982; Senesi et al. 1987, 1995). Výsledky diferenciálnej tepelnej analýzy potvrdzujú výsledky z infračervenej spektroskopie prostredníctvom zvýšenej tepelnej stability humínových kyselín po ich interakcii s rôznymi *s*-triazínmi (Senesi & Testini 1982).

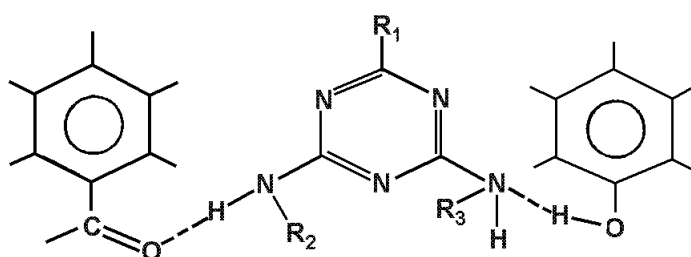
### 3.4.2. Vodíkový mostík

Prítomnosť mnohých funkčných skupín obsahujúcich kyslík a dusík v humínových látkach umožňuje tvorbu vodíkových mostíkov s organickými látkami, ktoré obsahujú vhodné doplnkové skupiny. Výsledky infračervenej spektroskopie a diferenciálnej tepelnej analýzy poukazujú na existenciu jednej alebo viacerých vodíkových väzieb medzi humínovými kyselinami a napr. herbicídmi so skupiny *s*-triazínov, ktoré sa tvoria reakciou  $C=O$  skupín prítomných v humínových kyselinách so sekundárnymi amino skupinami na *s*-triazínoch (obr. 3.10a) (Sullivan & Felbeck 1968; Li & Felbeck 1972; Senesi & Testini

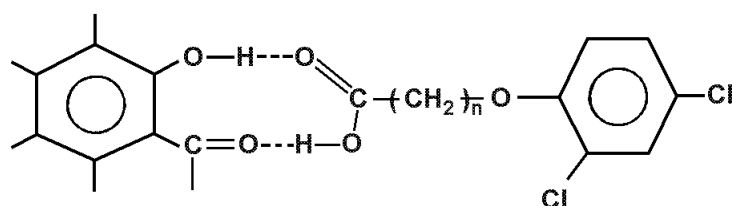
## KAPITOLA 3

1982; Martin-Neto et al. 1994). Aj organické látky kyslej povahy, napr. chlór-fenoxyalkánové kyseliny a estery, asulám a dicamba môžu byť pútané humínovými látkami prostredníctvom vodíkových väzieb pri hodnotách pH nižších ako sú ich príslušné hodnoty  $pK_a$  pomocou skupín  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOR}$  a pod. (obr. 3.10b) (Khan 1973a; Carringer et al. 1975). Tvorba vodíkových mostíkov je veľmi dôležitý mechanizmus sorpcie humínovými látkami pre širokú škálu neiónových polárnych pesticídov, ku ktorým patria substituované fenylnmočoviny a fenylnkarbamáty, alachlór, metolachlór, cykloát, malatión, bromacil a glyfosát (Weber 1972; Khan 1973a; Gaillardon et al. 1980; Kozak et al. 1983; Senesi & Testini 1983a,b; Miano et al. 1992), ako aj dialkylftaláty (Khan 1980a). Piccolo & Celano (1994) študovali viazanie glyfosátu s rozpustenými humínovými kyselinami pomocou infračervenej spektroskopie a preukázali vznik vodíkových väzieb medzi fosfónovou skupinou glyfosátu a kyslík–obsahujúcimi skupinami humínových kyselín, pričom IR spektrum obsahovalo dva pásy pri vlnočtoch  $1168\text{ cm}^{-1}$  a  $1090\text{ cm}^{-1}$  pre rozpínanie  $\text{P}=\text{O}$  a  $\text{P}-\text{O}^-$  skupín. Vodíkové mostíky zanikli po titracii roztoku s  $\text{NaOH}$ , čo sa prejavilo posunom pásov k hodnotám vlnočtu  $1195$  a  $1134\text{ cm}^{-1}$ .

a) Humínové látky                      *s*-Triazín                      Humínové látky



b) Humínové látky                      Chlór-fenoxyalkánová kyselina



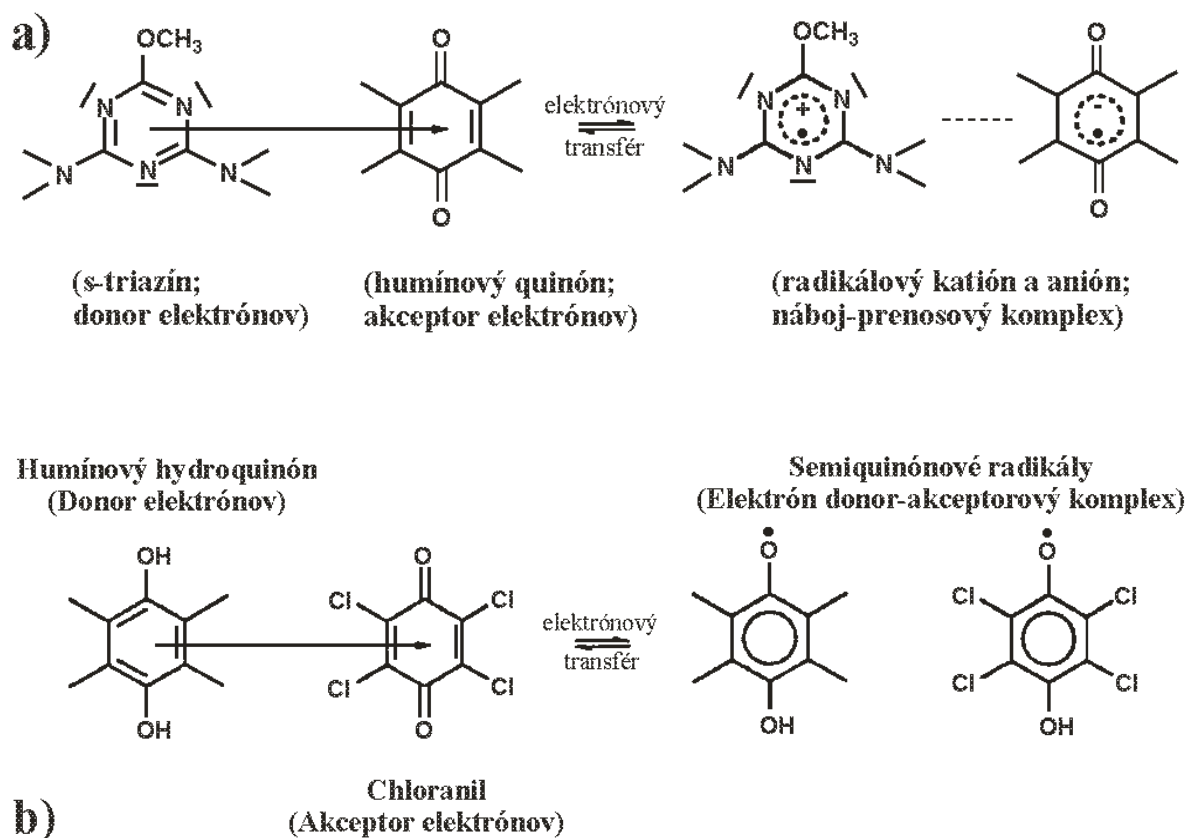
Obr. 3.10 Tvorba vodíkového mostíka medzi a) humínovou látkou a *s*-triazínom a b) humínovou látkou a chlór-fenoxyalkánovou kyselinou.

### 3.4.3. Donor–akceptorové viazanie

Makromolekuly humínových látok obsahujú jednak štruktúrne jednotky ochudobnené o elektróny, napr. quinóny a jednotky obohatené o elektróny, ako sú difenoly. V dôsledku toho majú humínové látky schopnosť buď odovzdávať (donor) alebo prijímať (akceptor) elektróny. Interakcia prostredníctvom vzniku donor–akceptorovej väzby je preto možná s takými organickými látkami, ktoré sa správajú ako donor alebo akceptor elektrónov.

## KAPITOLA 3

Výsledky spektroskopických analýz potvrdzujú vznik náboj–prenosových komplexov medzi humínovými kyselinami a herbicídmi zo skupiny *s*-triazínov a substituovaných močovín a amitrolom (obr. 3.11a). Posun do nižšieho vlnočtu pozorovaný v infračervenom spektre žiarenia pre vibrácie heterocyklického triazínu (donor) súvisí so zníženou elektrónovou hustotou na jadre, ktorá je spôsobená vznikom komplexu s molekulou humínovej kyseliny, akceptorom elektrónov (Senesi & Testini 1982; Müller-Wegener 1987; Senesi et al. 1987). Nárast koncentrácie voľných radikálov po vzniku komplexov medzi humínovými kyselinami a *s*-triazínmi, substituovanými močovinami alebo amitrolom sa pripisuje tvorbe medziproduktov – semiquinónových voľných radikálov pri jednotlivých prenosoch elektrónov, ktoré prebiehajú medzi o elektróny obohatenou amino skupinou alebo heterocyklickými atómami dusíka daného pesticídu a o elektrón ochudobnenými quinónovými jednotkami v humínových kyselinách (Senesi & Testini 1982, 1983a,b; Senesi et al. 1986, 1987, 1995; Picollo et al. 1992). Na základe nárastu koncentrácie stabilných voľných radikálov sa potvrdilo, že bežný produkt rozkladu atrazínu, hydroxyatrazín sa tiež viaže s humínovými látkami prostredníctvom donor–akceptorového mechanizmu (Martin-Neto et al. 2001).



Obr. 3.11 Vznik elektrón donor–akceptorového komplexu medzi a) humínovou kyselinou a *s*-triazínom a b) humínovou kyselinou a chlóránilom.

Štruktúrne a chemické vlastnosti oboch reagujúcich zložiek, humínových látok a organických látok, môžu výrazne ovplyvniť tvorbu elektrón donor–akceptorových komplexov. Ukazuje sa, že miera, do akej sa správa molekula humínovej látky ako akceptor elektrónov závisí priamo úmerne od obsahu quinónov a nepriamo úmerne na celkovej acidite



a obsahu karboxylových a fenolátových skupín (Senesi & Testini 1982; Senesi et al. 1987). Prítomnosť aktívnych donorov elektrónov, napr. metoxylovej skupiny na druhej pozícii jadra a izopropylové substituenty na amino skupinách, je dôvodom prečo je prometón najúčinnější donor elektrónov z *s*-triazínov. Absencia atómov chlóru na fenylovom jadre fenurónu spôsobuje, že táto močovina je silnejší donor elektrónov ako močoviny, ktoré obsahujú na jadre jeden alebo viacej atómov chlóru odčerpávajúcich elektróny (Senesi et al. 1987).

Pozorovaný posun smerom k nižším frekvenciám v IR spektre pre komplexy paraquátu, diquátu a chlórdimeformu s humínovými látkami, ktorý predstavuje vibráciu C–H väzby, poskytuje experimentálny dôkaz pre vznik náboj–prenosových komplexov (Burns et al. 1973a; Khan 1974b). Spektroskopia v ultrafialovom svetle poskytuje tiež dôkaz pre vznik donor–akceptorového komplexu medzi elektrón–donorovými jednotkami humínových látok a chlórnilom, ktorý sa správa ako akceptor elektrónov (obr. 3.11b). Aj ďalšie významné organické látky, napr. DDT, dioxíny a polychlórované bifenyly majú vlastnosti ako akceptory elektrónov a môžu reagovať s humínovými látkami prostredníctvom donor–akceptorových väzieb. Tento mechanizmus je pravdepodobne príčinou fotolytického rozkladu DDT v prítomnosti humínových látok (Miller & Narang 1970).

### 3.4.4. Kovalentné väzby

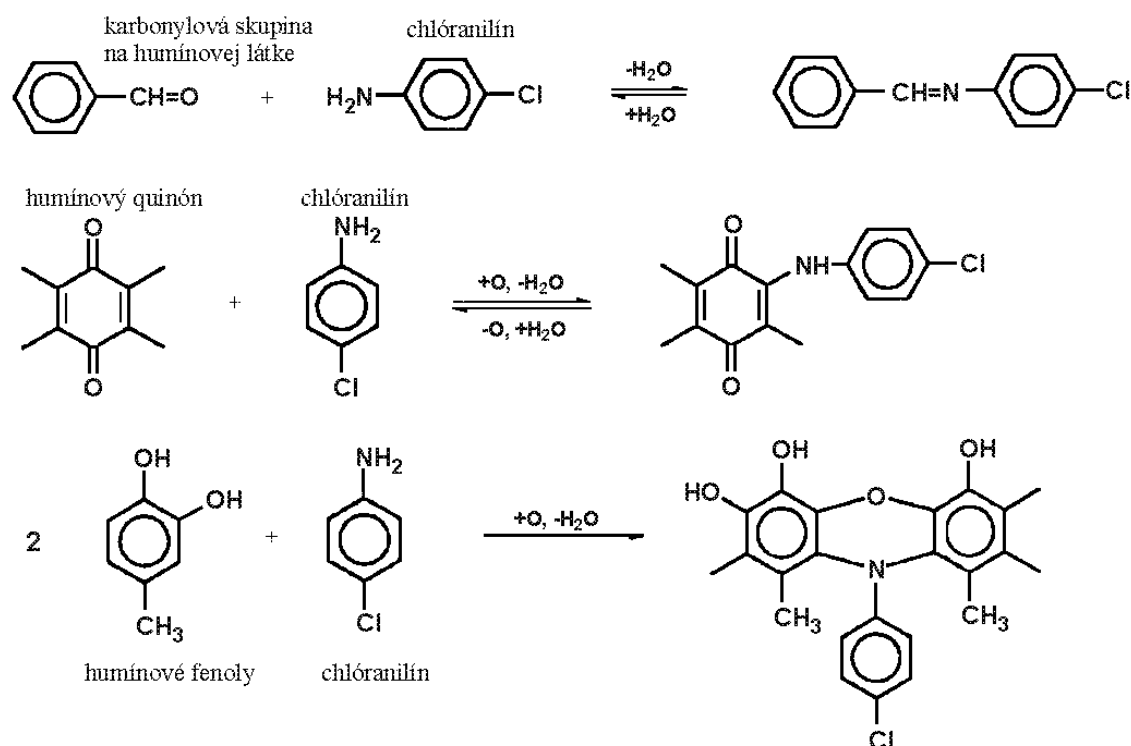
Prítomnosť viacerých druhov reaktívnych funkčných skupín v humínových látkach dáva niekoľko možností pre reakcie s vhodnými funkčnými skupinami na organických látkach. Tieto reakcie sú často sprostredkované chemickými, fotochemickými a enzymatickými katalyzátormi a vedú ku vzniku kovalentných väzieb s včlenením molekúl organickej látky alebo skôr jej medziproduktov a produktov rozkladu do štruktúry humínových látok.

Mnohé skupiny pesticídov, napr. acylanilidy, fenyلكarbamáty, fenylamidy, fenyľmočoviny, dinitroanilíny, nitroanilíny a organofosfáty podliehajú biologickej degradácii, pričom sa premieňajú na aromatické amíny, ako chlórnilíny, katecholy a fenoly. Tieto rezíduá pôvodných pesticídov bežne tvoria kovalentné väzby s prirodzenou organickou hmotou a to buď za účasti alebo absencie biologickej aktivity. Chlórnilíny sa môžu chemicky viazať na organickú hmotu dvomi mechanizmami: (1) nukleofilnou adíciou s karbonylovými a quinónovými skupinami a (2) oxidačnou kopuláciou s fenolmi (obr. 3.12). Tieto reakcie môžu viesť ku vzniku hydrolyzovateľných (napr. anilu, Shiffovej zásady a anilínquinónu) alebo nehydrolyzovateľných (napr. heterocyklických jadier a éterov) väzbových foriem (Hsu & Bartha 1976). Ukazuje sa, že primárne amíny reagujú s humínovými látkami v prvom štádiu prostredníctvom rýchlej, vratnej tvorby väzieb amínov s karbonylovými skupinami humínových látok a ďalej pomalou, nevratnou 1,4-nukleofilnou adíciou s jadrami podobným ku quinónu, po ktorej ešte nasleduje tautomerizácia a oxidácia za vzniku amino substituovaných quinónov (Parris 1980). Pomalé reakcie s humínovými látkami preukazujú aj sekundárne amíny. Predpokladá sa, že benzidín,  $\alpha$ -naftylamín a *p*-toluidín sa viažu na humínové látky nukleofilnou adíciou (Graveel et al. 1985).

Pri vzniku produktov reakciami vo vode rozpustených chlór-fenoxyalkánových kyselín a esterov s pôdnymi humínovými kyselinami bol zistený výrazný pokles v koncentrácii voľných radikálov. Je to pravdepodobne spôsobené vzájomnými kopulačnými reakciami medzi pôvodnými voľnými radikálmi humínových kyselín a fenoxy– alebo aryloxy–radikálmi medziproduktmi, ktoré boli vytvorené fotochemicky alebo chemickou a enzymatickou katalýzou prostredníctvom oxidačného rozkladu chlór-fenoxyalkánových

### KAPITOLA 3

zlúčenín (Senesi et al. 1984). Pôvodné anorganické katalyzátory (napr. ióny  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$ ) a zvyšková enzymatická aktivita (napr. v dôsledku fenoloxidáz), ktoré môžu chemicky alebo biologicky sprostredkovať oxidačný rozklad, sú prítomné v humínových látkach (Bollag et al. 1980). V počiatočnom oxidačnom kroku abiotického rozkladu môžu tiež radikály typu fenoxiyalkánov vzniknúť fotochemicky z fenoxiyalkánových zlúčenín vo vodnom roztoku a za prístupu svetla a vzduchu (Zepp et al. 1981). Predpokladá sa, že reaktivita voľných radikálov humínových kyselín s chlór-fenoxiy radikálmi závisí: (a) priamo-úmerne od miery do akej sa zníži koncentrácia reziduálnych voľných radikálov v reakčných produktoch, (b) nepriamo-úmerne od obsahu karboxylových skupín a pomeru  $-\text{COOH}$  skupín k fenolátovým OH skupinám v humínových kyselinách a (c) od počtu atómov chlóru na fenoxiy jadre herbicídu.



Obr. 3.12 Možné mechanizmy kovalentného viazania chlór-anilínov na humifikovanú organickú hmotu pôd a sedimentov.

Významný nárast v koncentrácii voľných radikálov zistený vo viacerých produktoch z interakcie humínových kyselín s *s*-triazínmi potvrdzuje vznik kovalentných väzieb, ktoré boli predtým navrhnuté na základe pozorovanej rastúcej adsorpcie *s*-triazínov na humínových kyselinách pri vysokých teplotách.

Je niekoľko dôkazov, že pri reziduách chlór- a alkyl-substituovaných anilínov v prítomnosti fenoloxidáz (Bollag et al. 1983; Berry & Boyd 1985) a chlór-katecholov pochádzajúcich z rozkladu 2,4-D a 2,4,5-T v prítomnosti peroxidáz (Stott et al. 1983; Berry & Boyd 1985) dochádza k ich enzymaticky katalyzovanému včleneniu do štruktúry humínových kyselín. V prípade reziduí *s*-triazínov a fenyľmočovín sa však enzymatické viazanie a včlenenie do humínových látok nepotvrdilo.

### 3.4.5. Ligandová výmena (Katiónový mostík)

Ligand je atóm, funkčná skupina alebo molekula ktorá je viazaná na centrálny atóm koordinačnej zlúčeniny. Sorpcia prostredníctvom mechanizmu ligandovej výmeny zahŕňa výmenu hydratovanej vody alebo iných slabých ligandov, ktoré čiastočne zadržiavajú viacmocný katión kovu na organickej hmote za vhodnú funkčnú skupinu organickej látky. Táto skupina môže pôsobiť ako ligand ku kovu za vzniku vnútro–gul'ového komplexu. Predpokladá sa, že týmto mechanizmom sa viažu na humínové látky *s*-triazíny a aniónové pesticídy ako je pikloram (Nearpass 1976; Senesi 1992).

### 3.4.6. Interakcia typu dipól–dipól a van der Waalsove sily

Van der Waalsove sily sú slabé príťažlivé sily krátkeho dosahu, ktoré sa uplatňujú vo všetkých druhoch interakcií medzi sorbátom a sorbentom. Tieto disperzné sily vyplývajú z existencie dipólových interakcií medzi molekulami, pričom môže ísť o interakcie typu dipól–dipól alebo interakcie medzi okamžitými indukovanými dipólmi. Veľkosť van der Waalsových príťažlivých síl pôsobiacich medzi dvomi molekulami je priamo–úmerná druhej mocnine polarizovateľnosti (= schopnosť elektrónov čo najtesnejšie sa dostať k elektrónom väzbového partnera) a nepriamo–úmerná šiestej mocnine vzdialenosti medzi molekulami:

$$Q \propto \left( \frac{n^2}{r^6} \right)$$

pričom  $Q$  je van der Waalsova príťažlivá sila medzi molekulami,  $n$  je polarizovateľnosť a  $r$  je vzdialenosť medzi molekulami.

Vo vzdialenostiach väčších ako niekoľko priemerov molekúl je táto príťažlivá sila zanedbateľná. Keď sa molekuly k sebe približujú, príťažlivá sila medzi nimi rastie (potenciálna energia klesá), pretože prirodzené alebo indukované dipóly začínajú spolu interagovať. Keď sa molekuly k sebe priblížia ešte viac, do hry vstupujú aj priestorové faktory a potenciálna energia znovu výrazne rastie. Bod, v ktorom sa prejaví minimum v potenciálnej energii potom predstavuje aj maximum v príťažlivej sile a najtesnejšieho prístupu molekúl.

Tieto sily sú zvlášť významné pre adsorpciu neiónových a nepolárnych organických látok. Keďže van der Waalsove sily majú aditívnu povahu, ich príspevok rastie s veľkosťou molekuly organickej látky a s jej schopnosťou prispôbiť sa povrchu molekuly humínovej látky.

Aj keď nie je k dispozícii veľa experimentálnych dôkazov, predpokladá sa, že van der Waalsove sily pôsobia aktívne pri adsorpcii veľkých katiónov diquátu a paraquátu (Burns et al. 1973b), ďalej karbaryl a paratiónu (Leenheer & Aldrichs 1971), alachlóru a cykloátu (Senesi et al. 1986), benzonitrilu a DDT (Pierce et al. 1971) a niektorých tiokarbamátov, karbotioátov, acetanilidov (Weber 1972) a sú dôležité pre púťanie pikloramu a 2,4-D (Khan 1973b; Kozak et al. 1983).

### 3.4.7. Hydrofóbne mechanizmy retencie

Hydrofóbna adsorpcia na povrch alebo absorpcia vo vnútorných póroch humínovej makromolekulárnej siete sa považujú za veľmi dôležitý, nešpecifický mechanizmus pútania neiónových, nepolárnych organických látok, ktoré majú nízku rozpustnosť vo vode. K aktívnym hydrofóbnym miestam v humifikovanej organickej hmote patria postranné alifatické reťazce alebo lipidy a aromatické jednotky odvodené z lignínu s vysokým obsahom elementárneho uhlíka a malým počtom polárnych funkčných skupín. Molekuly vody nedokážu účinne konkurovať o tieto sorpčné miesta s molekulami nepolárnej organickej látky.

Hydrofóbna adsorpcia a absorpcia humínovými látkami je dôležitý mechanizmus viazania celej škály antropogénnych organických látok, napr. DDT a ďalších organochlórovaných insekticídov (Pierce et al. 1971), dialkylftalátov (Khan & Schnitzer 1972), chlórovaných uhl'ovodíkov (Chiou et al. 1979), polycyklických aromatických uhl'ovodíkov (PAU) (Karickhoff et al. 1979; Chiou et al. 1998), polychlórovaných bifenylov (PCB) (Strek & Weber 1982), fenyلكarbamátov (Briggs 1969), substituovaných anilínov (Weber 1972), *s*-triazínov, fenyľmočovín (Hance 1965a,b; Khan & Mazurkewich 1974), norflurazónu, oxadiazínónu, butralínu a profluralínu (Carringer et al. 1975), metolachlóru (Kozak et al. 1983), pikloramu a dikamby (Khan 1973b), 2,4-D (Khan 1973a) a paratiónu (Leenheer & Aldrichs 1971).

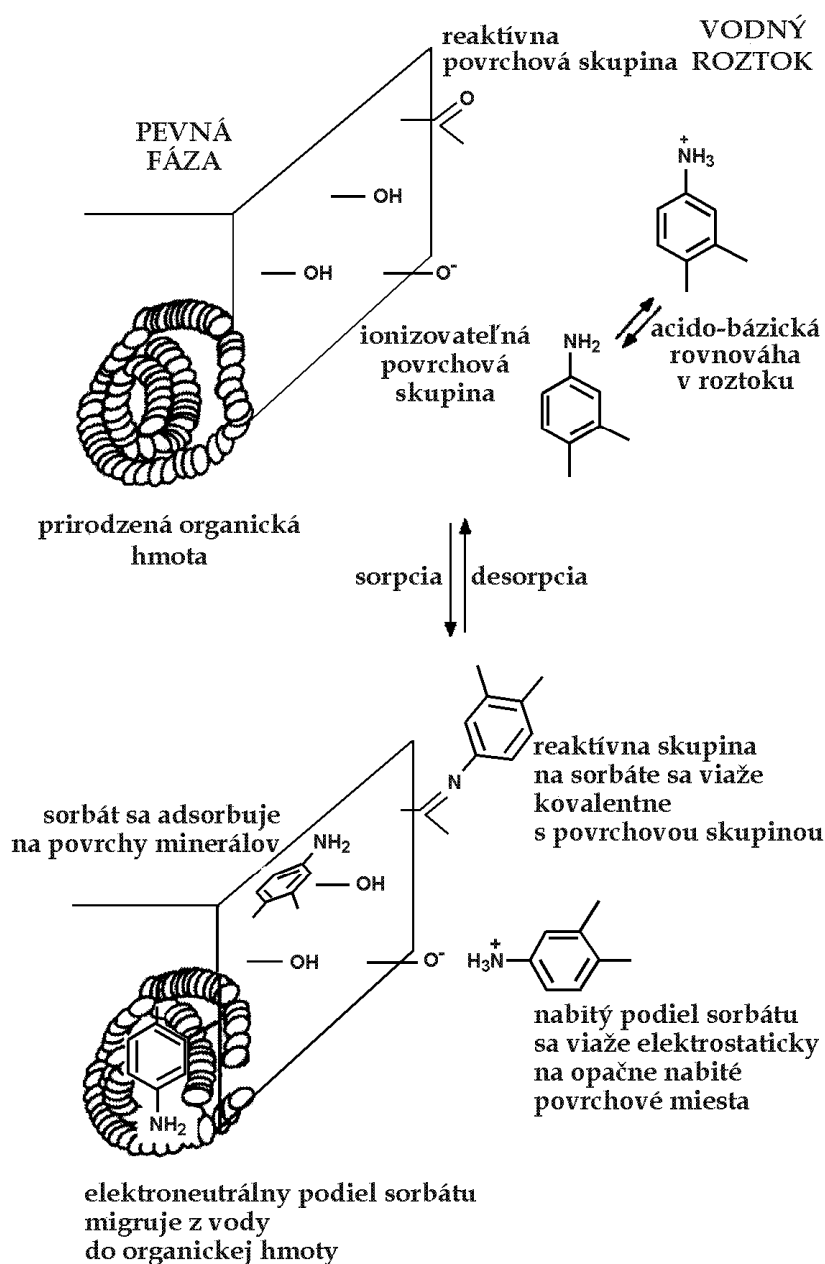
Hydrofóbna retencia sa nedá chápať ako aktívny sorpčný proces, tento pojem skôr predstavuje rozdelenie rozpustenej organickej látky medzi vodný roztok a určitú nešpecifikovanú organickú fázu. Na rozdiel od povrchovej adsorpcie, pojem hydrofóbna retencia (absorpcia) vyjadruje proces, v ktorom molekuly organickej látky prenikajú („rozpúšťajú sa“) do mriežky organickej fázy. To znamená, že hydrofóbna retencia sa odlišuje od adsorpcie homogénnym, nešpecifickým rozdelením molekúl organickej látky v celom objeme organickej fázy. Tento mechanizmus pútania je teda analogický k rovnovážnej extrakcii organickej látky medzi dve navzájom nemiešateľné rozpúšťadlá ako je voda a *n*-oktanol, ktorá sa kvantifikuje Nernstovým rozdeľovacím zákonom (Chiou et al. 1983). Z tohto hľadiska sa humínové látky v pevnom skupenstve i v rozpustenej forme považujú za organické rozpúšťadlo, do ktorého migrujú vo vode rozpustené neutrálne organické látky.

## 3.5. Sorpcia neutrálnych organických látok z vody v organickej hmote

Keď sa sleduje skutočný prírodný systém, sorpcia organickej látky veľmi často nepredstavuje jednoduchú výmenu medzi homogénnym roztokom/plynným skupenstvom a jednou pevnou fázou. V skutočnosti sa v danom systéme uplatňuje určitá kombinácia interakcií, ktoré môžu určovať sorpciu danej organickej látky v príslušnej pevnej fáze alebo v zmesi pevných fáz. Dá sa to ľahko ukázať napr. na 3,4-dimetylanilíne (3,4-dimetylaminobenzén), ktorý je slabou zásadou s  $pK_a = 5,28$  a v roztoku vystupuje čiastočne vo forme 3,4-dimetyl amóniových katiónov. Čo sa týka podielu molekúl, ktoré zostávajú elektroneutrálne, táto časť môže migrovať z vody do organickej hmoty prítomnej v systéme a ďalšia časť elektroneutrálnych molekúl polutantu môže do určitej miery vytlačiť molekuly vody z oblasti v blízkosti povrchu minerálov, kde sú pútané disperznými (Londonovými)

## KAPITOLA 3

silami a polárnymi interakciami. Tieto dva druhy mechanizmov sú univerzálne a uplatňujú sa pre akúkoľvek organickú látku a akúkoľvek prírodnú pevnú fázu. Keďže určitá časť tejto látky ionizuje a teda tvorí kationy, k jej sorpcii prispieva aj elektrostatické priťahovanie k špecifickým povrchovým miestam s opačným nábojom. Okrem toho sa môže časť tejto látky viazať na povrch prítomných pevných fáz prostredníctvom tvorby kovalentnej väzby karbonylovej skupiny s amino skupinou prítomnou na látke (obr. 3.12 a 3.13). Všetky tieto sorpčné mechanizmy sa uplatňujú súčasne a mechanizmy, ktoré budú najviac určovať celkovú distribúciu v systéme vodný roztok – pôda, resp. sediment závisia od vlastností sorbátu (organická látka) a sorbentu (pevná fáza).



Obr. 3.13 Niektoré interakčné mechanizmy, ktoré sa uplatňujú pri sorpcii organickej látky (3,4-dimetylanilínu) v prírodnom sorbente. Upravené podľa Schwarzenbach et al. (2003).

## KAPITOLA 3

Predikcia  $K_d$  pre akúkoľvek príslušnú kombináciu organickej látky s pevnými fázami môže byť zložitá, avšak v mnohých situáciách sa dá zredukovať na skutočne jednoduché limitné prípady. Napr. je zrejmé, že celková koncentrácia dimetylanilínu sorbovaného v hypotetickej pôde z obr. 3.13 je daná súčtom jeho koncentrácií sorbovaných v jednotlivých zložkách pôdy rôznymi mechanizmami. V tomto príklade aj vodný roztok obsahuje časť dimetylanilínu vo forme elektroneutrálnych molekúl a kladne nabitých iónov. Takže z pojmového hľadiska sa dá rozdeľovací koeficient definovať nasledovne:

$$K_d = \frac{S_{i,oc} \cdot f_{oc} + C_{min} \cdot A + C_{ex} \cdot \sigma_{surf\ ex} \cdot A + C_{rxn} \cdot \sigma_{surf\ rxn} \cdot A}{C_{i,neut} + C_{i,ion}} \quad (3.8)$$

kde  $S_{i,oc}$  je koncentrácia látky sorbovanej v prirodzenej organickej hmote (vyjadrená ako organický uhlík) ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $f_{oc}$  je hmotnostný podiel celkového organického uhlíka prítomného v pevnej fáze ( $\text{kg kg}^{-1}$ ),  $C_{min}$  je koncentrácia látky adsorbovanej na povrchu minerálov ( $\text{mg m}^{-2}$ ),  $A$  je špecifický povrch pevnej fázy ( $\text{m}^2 \text{kg}^{-1}$ ),  $C_{ex}$  je koncentrácia ionizovaného podielu látky, ktorý je pútaný k miestam s opačným nábojom na povrchu pevnej fázy ( $\text{mg mg}^{-1}$  povrchových miest),  $\sigma_{surf\ ex}$  je celková koncentrácia nabitých miest na povrchu pevnej fázy vhodných pre iónovú výmenu ( $\text{mg m}^{-2}$ ),  $C_{rxn}$  je koncentrácia látky viazanej vratnou reakciou s pevnou fázou ( $\text{mg mg}^{-1}$  reakčných miest),  $\sigma_{surf\ rxn}$  je koncentrácia reakčných miest na povrchu pevnej fázy ( $\text{mg m}^{-2}$ ),  $C_{i,neut}$  je koncentrácia elektroneutrálneho podielu látky vo vodnom roztoku ( $\text{mg l}^{-1}$ ) a  $C_{i,ion}$  je koncentrácia elektricky nabitého podielu látky ( $\text{mg l}^{-1}$ ).

Všetky členy v rovnici (3.8) sa dajú ďalej rozdeliť do ďalších členov. Napr. člen  $S_{i,oc} \cdot f_{oc}$  môže reprezentovať súčet príspevkov k celkovej sorpcii od adsorpcie a absorpcie polutantu rôznymi formami organickej hmoty prítomnej v pôde alebo sedimente (napr. žijúca biomasa mikroorganizmov, čiastočne rozložená organická hmota z rastlín, formy reziduálneho uhlíka, atď.). Podobne aj člen  $C_{min} \cdot A$  môže predstavovať lineárnu kombináciu interakčných mechanizmov viacerých povrchov minerálov prítomných v príslušnej pôde alebo sedimente s danou látkou. To znamená, že člen  $C_{min} \cdot A$  pre pôdy alebo sedimenty, ktoré obsahujú montmorillonit, kaolinit, oxyhydroxidy Fe a kremeň, bude daný súčtom  $C_{mont} \cdot a \cdot A + C_{kao} \cdot b \cdot A + C_{oxid\ Fe} \cdot c \cdot A + C_{kre} \cdot d \cdot A$ , kde  $a$ ,  $b$ ,  $c$  a  $d$  predstavujú podiely z celkového povrchu  $A$  dané každým z prítomných minerálov. Takisto, člen  $C_{rxn} \cdot \sigma_{surf\ rxn} \cdot A$  môže predstavovať viazanie k niekoľkým rozdielnym druhom povrchových jednotiek, každá so svojou vlastnou reaktivitou s organickou látkou.

Neutrálne organické látky sú dobre rozpustné v nepolárnych rozpúšťadlách, zatiaľ čo ich rozpustnosť vo vode (polárnom rozpúšťadle) je veľmi obmedzená. Takéto látky majú tendenciu obmedziť svoj kontakt s polárnym prostredím – vodou a minerálmi a prednostne si vytvoriť kontakt s nepolárnym prostredím – napr. s povrchom častíc potiahnutých organickou hmotou, časticami obsahujúcich organickú hmotu a pod. Preto, v prípade sorpcie neutrálnych organických látok je možné všetky členy súvisiace s povrchmi minerálov a ionizovaným podielom látky v rovnici (3.8) zanedbať a rozdeľovací koeficient (mera sorpcie) je určený len hmotnostným podielom celkového organického uhlíka v danom sorbente. Dá sa to zdôvodniť tým, že väčšina povrchov minerálov má polárnu povahu a na ich vonkajších povrchoch sú exponované hydroxylové skupiny a atómy kyslíka. Tieto polárne povrchy silne reagujú s molekulami vody prostredníctvom chemických a elektrostatických väzieb, čím dochádza k zatlačovaniu adsorpcie neutrálnych organických látok na povrchy minerálov (Chiou 2002). Pre adsorpciu molekúl neutrálnej látky na povrchy minerálov je potrebné vytlačenie molekúl vody z adsorpčných miest na takýchto povrchoch, čo je však energeticky veľmi nevýhodný proces. Naopak, absorpcia neutrálnych organických látok do organickej hmoty alebo adsorpcia na hydrofóbne organické povrchy nevyžaduje vytlačenie takto pevne viazaných molekúl vody, to znamená, že organická hmota

má voľné miesta pre viazanie týchto látok. Nakoľko sorpcia neutrálnych organických látok pôdami a sedimentmi má v mnohých ohľadoch charakteristiky podobné rozpúšťaniu týchto látok z vody v organických rozpúšťadlách (pozri podkapitolu 3.4.7), dá sa odvodiť z ich rozpustnosti v organických rozpúšťadlách. Za najvhodnejšie rozpúšťadlo sa považuje *n*-oktanol. Toto rozpúšťadlo sa správa ako organická hmota pôd/sedimentov, pretože do určitej miery napodobňuje jej celkovú polaritu vďaka prítomnosti polárnej (hydrofilnej) OH skupiny a nepolárneho (lipofilného) alkylového reťazca, takže okrem nepolárnych látok môže rozpúšťať čiastočne aj polárne látky s funkčnými skupinami, ktoré obsahujú O, N a S. Rozdeľovací koeficient pre rovnovážne rozdelenie medzi *n*-oktanol a vodu ( $K_{ow}$ ) sa stanovuje experimentálne a je definovaný vzťahom:

$$K_{ow} = \frac{C_o}{C_i} \quad (3.9)$$

kde  $C_o$  je koncentrácia organickej látky v *n*-oktanele po dosiahnutí rovnováhy a  $C_i$  je koncentrácia organickej látky vo vode. Za presne vymedzených podmienok je koeficient  $K_{ow}$  pre danú organickú látku konštantou a bežne sa tabeluje ako napr. rozpustnosť vo vode.  $K_{ow}$  v podstate vyjadruje približne afinitu organických látok k organickej hmote a bio-organickým materiálom. Organické látky s vysokými hodnotami  $K_{ow}$  majú vyššiu afinitu k organickým materiálom (sú hydrofóbnejšie) ako tie s nízkymi hodnotami  $K_{ow}$ , čo úzko súvisí s ich rozpustnosťou vo vode. Obr. 3.14 ukazuje, že hodnoty  $K_{ow}$  sú nepriamo-úmerné rozpustnosti vo vode podľa rovnice priamky:

$$\log K_{ow} = -a \cdot \log S_w + b \quad (3.10)$$

Keďže organická hmota v pôde alebo sedimente sa správa podobne ako *n*-oktanol, neutrálne organické látky sa v nej „rozpúšťajú“, dá sa definovať rozdeľovací koeficient pre rovnovážne rozdelenie organickej látky v sústave organická hmota – voda ( $K_{oc}$ ):

$$K_{oc} = \frac{S_{i,oc}}{C_i} = \frac{S_i}{f_{oc} \cdot C_i} = \frac{K_d}{f_{oc}} \quad (3.11)$$

ktorý je spravidla tiež konštantou pre danú organickú látku, avšak neplatí to už úplne striktne, pretože rozdelenie neutrálnej organickej látky v sústave prírodné organické substráty – voda je často oveľa zložitejšie ako jednoduché rozdelenie v sústave organické rozpúšťadlo – voda. Je to z toho dôvodu, že organická hmota pôd alebo sedimentov nemá vo všetkých prostrediach rovnaké vlastnosti, ale môže byť veľmi rôznorodá čo do jej chemického a molekulového zloženia i štruktúry, od ktorých potom závisia jej sorpčné vlastnosti pre neutrálne organické látky. Napriek tomu je možné rozdeľovací koeficient  $K_{oc}$  aspoň približne vyjadriť ako funkciu rozdeľovacieho koeficientu *n*-oktanol – voda:

$$\log K_{oc} = a \cdot \log K_{ow} + b \quad (3.12)$$

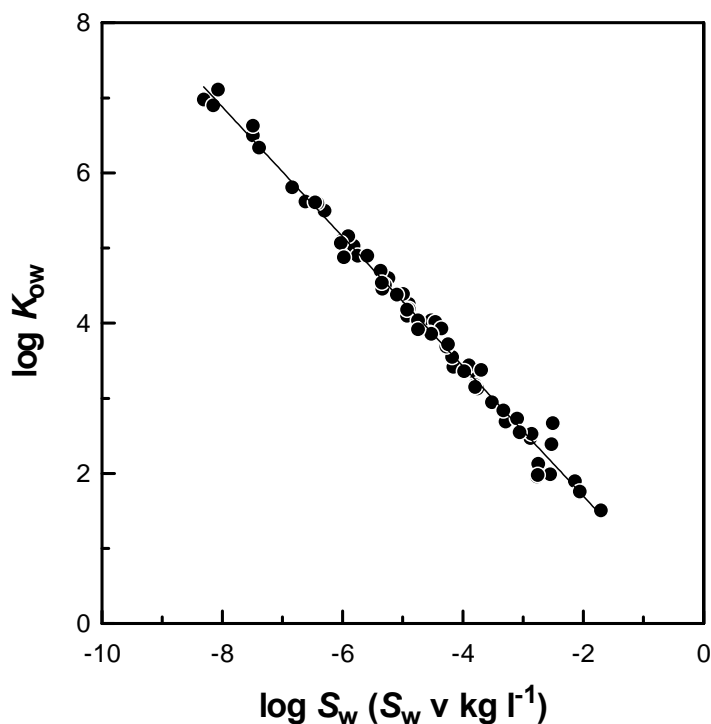
Týmto náležitostiam sú venované ďalšie state tejto monografie.

### 3.5.1. Vplyv celkového obsahu organickej hmoty v pôdach a sedimentoch

Podkapitola 2.1 udáva prehľad všetkých možných typov prírodných organických materiálov v pôdach a sedimentoch, ktoré môžu pôsobiť ako sorbenty, a ich vlastností. V organickej hmote pôd/sedimentov môžu byť prítomné okrem prevládajúcich humínových látok aj ďalšie identifikovateľné organické sorbenty. Patria sem biomakromolekulové látky ako bielkoviny, lipidy, celulóza a lignín, geopolyméry ako uhlie a kerogén, formy

### KAPITOLA 3

reziduálneho uhlíka, napr. sadze a popolčky, ale aj zvyšky plastov, gummy a dreva a nevodná fáza (zvyšky ropy a ropných derivátov ako nafta a oleje, organické rozpúšťadlá a i.). Úlohe geopolymérov, foriem reziduálneho uhlíka a ďalších foriem organických materiálov v sorpčných procesoch organických polutantov bude venovaná osobitná kapitola, pretože tieto sorbenty majú v mnohých ohľadoch úplne odlišné sorpčné vlastnosti ako humínové a biomakromolekulové látky.



**Obr. 3.14** Nepriamo-úmerný vzťah medzi rozdeľovacím koeficientom v sústave *n*-oktanol – voda a rozpustnosťou vo vode pre širokú škálu neutrálnych organických látok ako sú polychlóvané bifenyle (PCB), polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU), substituované PAU, benzén a jeho substituované deriváty a chlórované alifatické uhľovodíky. Zostavené podľa údajov z práce Razzaque & Grathwohl (2008).

Azda najbežnejší záver vyplývajúci zo štúdií sorpcie neutrálnych organických látok v pôdach alebo sedimentoch je, že takéto látky preukazujú nárast v hodnotách rozdeľovacích koeficientov pre pôdy a sedimenty s rastúcim obsahom organickej hmoty bez ohľadu na ich odlišný vývoj v rozdielnych klimatických podmienkach (napr. Karickhoff et al. 1979; Means et al. 1980, 1982; Kile et al. 1995; Baskaran et al. 1996; Ahmad et al. 2001; Coquet & Barriuso 2002; Hiller et al. 2008a, 2009a; Liu et al. 2008). Tento vzájomný vzťah je znázornený na obr. 3.15 zostavený z mnohých publikovaných prác, ktorý ukazuje lineárne závislosti experimentálne stanovených distribučných koeficientov pre pyrén a atrazín od obsahu celkovej organickej hmoty pôd a sedimentov pochádzajúcich z rôznych oblastí sveta a teda aj veľmi odlišného pôvodu a vývoja.

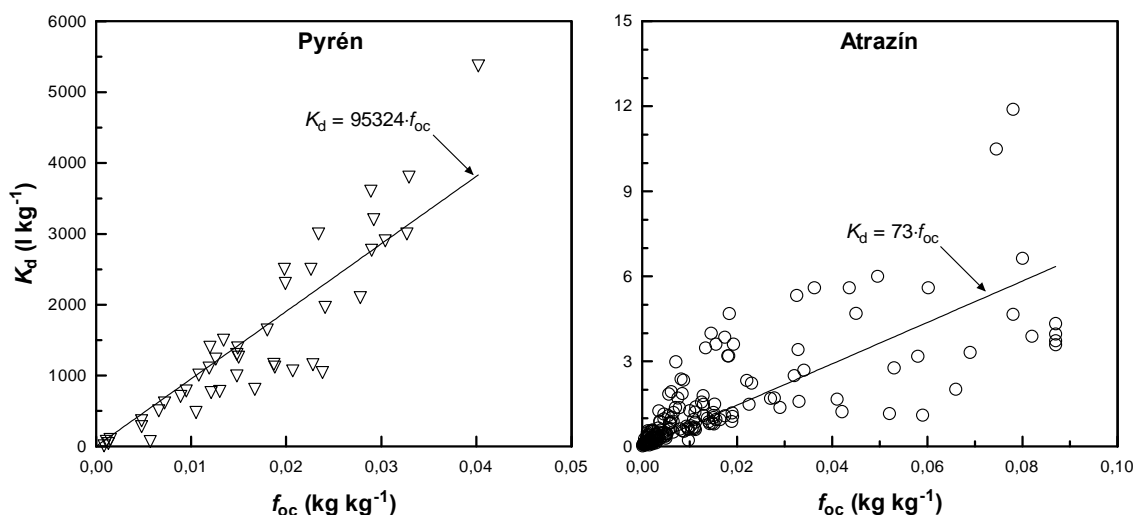
Na tomto mieste sa patrí poznamenať, že obsah celkovej organickej hmoty v skúmanej pôde alebo sedimente sa obyčajne stanovuje použitím oxidačných metód, pri ktorých sa meria celkové množstvo uvoľneného CO<sub>2</sub> zodpovedajúce hmotnostnému podielu celkového organického uhlíka (*f<sub>oc</sub>*) vo vzorke (Nelson & Sommers 1996). V skutočnosti sa však celková organická hmota neskladá len z uhlíka, ale aj z prvkov ako vodík, kyslík, dusík, síra a fosfor. Prirodzená organická hmota pôd a sedimentov pozostáva priemerne z 50 až 58%



### KAPITOLA 3

organického uhlíka, takže prepočet na hmotnostný podiel celkovej organickej hmoty ( $f_{om}$ ) vo vzorke zo stanoveného obsahu celkového organického uhlíka sa robí pomocou konverzného faktora, ktorý kolíše od 1,724 pre organickú hmotu pozostávajúcu z 58% organického C do 2,0 pre organickú hmotu pozostávajúcu z 50% organického C (Nelson & Sommers 1996):

$$\begin{aligned} f_{om} &= 1,724 \cdot f_{oc} \\ f_{om} &= 2,0 \cdot f_{oc} \end{aligned} \quad (3.13)$$



**Obr. 3.15** Nárast miery sorpcie, t.j. rozdeľovacích koeficientov ( $K_d$ ) v pôdach a sedimentoch neutrálnych organických látok, pyrénu a atrazínu, s rastúcim obsahom celkovej organickej hmoty ( $f_{oc}$ ) týchto sorbentov. Diagram pre pyrén je zostrojený z výsledkov prevzatých zo štúdií Karickhoff et al. (1979), Means et al. (1980), Karickhoff (1982), Karickhoff & Morris (1985), Abdul & Gibson (1986), Abdul et al. (1987), Vowles & Mantoura (1987), Chiou et al. (1998) a Hiller & Bartal' (2005) a pre atrazín zo štúdií Douset et al. (1994), Seybold et al. (1994), Baskaran et al. (1996), Gao et al. (1998), Johnson & Sims (1998), Oliveira et al. (2001), Coquet (2002, 2003), Magesan et al. (2003), Park et al. (2004), Vryzas et al. (2007), Hiller et al. (2008a), Wang & Keller (2009a).

Z obr. 3.15 je zrejmé, že keď sa hmotnostný podiel organického uhlíka ( $f_{oc}$ ) prítomný v pôdach a sedimentoch blíži k nule, miera sorpcie vyjadrená rozdeľovacím koeficientom ( $K_d$ ) obidvoch organických látok je veľmi nízka. Avšak dokonca aj pri veľmi nízkych hodnotách  $f_{oc}$  (t.j.  $f_{oc} \cong 0,001 \text{ kg kg}^{-1}$  pevnej fázy) môže byť organická hmota prítomná v pôdach a sedimentoch stále prevládajúcim sorbentom týchto organických látok (Karickhoff 1984; Seybold et al. 1994). Z obr. 3.15 si ďalej možno všimnúť, že závislosti  $K_d$  od  $f_{oc}$  sa dajú približne popísať rovnicou priamky, ktorá prechádza počiatkom súradnicových osí, teda vyhovujú rovnici:

$$K_d = K_{oc} \cdot f_{oc} \quad (3.14)$$

kde  $K_{oc}$  (smernica priamky) je rozdeľovací koeficient normalizovaný na hmotnostný podiel celkového organického uhlíka, ktorý vyjadruje mieru pútania organickej látky v organickej hmote prítomnej v prírodných sorbentoch alebo aj jej afinitu k organickej hmote. Je vidieť, že hodnoty  $K_{oc}$  pre pyrén a atrazín dané smernicou priamky sa navzájom odlišujú, čo súvisí s ich rozdielnymi „rozpusťnosťami“ a reaktivitami pre organickú hmotu, ktoré závisia od fyzikálno-chemických vlastností organických látok ako sú rozpustnosť vo vode, štruktúra, polarita a i. (pozri podkapitolu 3.5.3). Ako bude diskutované v ďalšom texte, hoci hodnoty  $K_{oc}$  pre danú neutrálnu organickú látku a pre sériu pôd a sedimentov môžu byť rozdielne, všeobecne platí, že každá organická látka má svoju charakteristickú konštantnú hodnotu  $K_{oc}$ ,

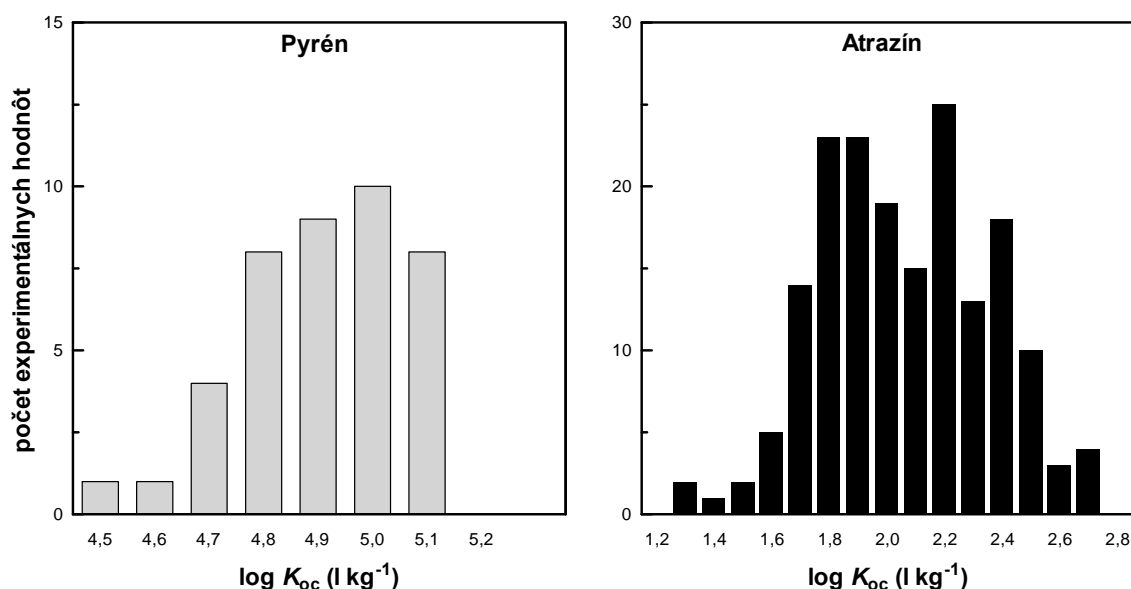
tak ako má povedzme jednu hodnotu teploty topenia alebo rozpustnosti vo vode, to znamená, že  $K_{oc}$  sa stáva konštantou pre určitú organickú látku.

Z obr. 3.15 je vidieť, že dokonca aj hodnoty  $K_d$  danej látky sú rozdielne medzi pôdami alebo sedimentmi s rovnakým obsahom organického uhlíka. Toto zistenie naznačuje, že nielen obsah (kvantita), ale aj chemické a štruktúrne vlastnosti (kvalita) prítomnej organickej hmoty a obsah pôdnych minerálov majú vplyv na  $K_d$  (rozsah sorpcie). Rôznorodosť hodnôt  $K_d$  je veľká, pre skúmaný súbor 177 hodnôt  $K_d$  atrazínu dosahuje variačný koeficient 130% a 41 hodnôt  $K_d$  pyrénu 80%. Na druhej strane, hodnoty  $K_{oc}$  vypočítané vydelením  $K_d$  s príslušným hmotnostným podielom organického uhlíka sú menej premenlivé, variačný koeficient pre súbor 177 hodnôt  $K_{oc}$  atrazínu sa znížil na 69,6% a 41 hodnôt  $K_{oc}$  pyrénu na 31%. Väčšina hodnôt  $K_{oc}$  je v intervale, v ktorom sa líšia nanajvyš o 3-násobok (rádovo o  $\pm 0,3 \log$ ). Skutočne je to tak, priemerná hodnota  $\log K_{oc}$  pyrénu je  $4,90 \pm 0,15$  pre týchto 41 pôd a sedimentov a atrazínu  $2,06 \pm 0,29$  pre 177 vzoriek pôd a sedimentov (obr. 3.16). Avšak stále zostáva oprávnená otázka: prečo  $K_{oc}$  pre danú organickú látku a pre všetky pôdy, resp. sedimenty nemá jednu presne určenú hodnotu, ale zostáva premenlivý? V prípade pyrénu, neutrálnej organickej látky bez funkčných skupín na aromatickej štruktúre je táto variabilita v hodnotách  $K_{oc}$  zapríčinená najmä rozdielmi v kvalitatívnych vlastnostiach organickej hmoty (napr. polarita) prítomnej v pôdach a sedimentoch, ktoré ovplyvňujú jej reaktivitu a afinitu k pyrénu. Ako vyplýva zo zozbieraných dát, sedimenty majú všeobecne zvýšené hodnoty  $K_{oc}$  pyrénu v porovnaní s pôdami, pravdepodobne v dôsledku toho, že pôdna organická hmota je v priemere menej účinné „rozpušťadlo“ ako organická hmota sedimentov (pozri podkapitulu 3.5.2). K pozorovanej variabilite hodnôt  $K_{oc}$  atrazínu, neutrálneho herbicídu s funkčnými amino skupinami na dusíkovom heterocyklickom jadre môžu prispievať nielen kvalitatívne vlastnosti organickej hmoty, ale tiež prítomné ílové minerály, obzvlášť v prípade, keď je hmotnostný podiel celkového organického uhlíka v pôdach a sedimentoch veľmi nízky, teda nižší ako  $0,001 \text{ kg kg}^{-1}$  pevnej fázy. Okrem uvedených faktorov môžu v tomto konkrétnom prípade prispievať k variabilite hodnôt  $K_{oc}$  pyrénu a atrazínu aj ďalšie skutočnosti, a to predovšetkým rozdiely v experimentálnych postupoch použitých rôznymi autormi pri stanovovaní  $K_{oc}$ , napr. odlišný interval počiatočných koncentrácií v roztoku, rôzne pomery pevná fáza:vodný roztok a aplikované analytické metódy, neurčitosti v stanovení obsahu organického uhlíka vo vzorkách pôd a sedimentov a pod.

Aby sa vylúčili tieto experimentálne faktory nevyhnutne vedúce k variabilite hodnôt  $K_{oc}$ , Kile et al. (1995) sledovali sorpciu dvoch neutrálnych organických látok (tetrachlórmetánu a 1,2-dichlórbenzenu) v 32 pôdach a 36 sedimentoch odobratých z rôznych oblastí USA a Číny a zo získaných výsledkov vypočítali hodnoty  $K_{oc}$ . Stanovené lineárne rozdeľovacie koeficienty ( $K_h$ ) obidvoch látok korelovali kladne s obsahom celkovej organickej hmoty, ako to znázorňuje obr. 3.17. Možno si však všimnúť, že smernica priamky je strmšia pre sedimenty ako pre pôdy a teda aj hodnota  $K_{oc}$  každej látky daná touto smernicou je vyššia pre sedimenty ako pre pôdy. Z výsledkov tejto štúdie (Kile et al. 1995) vyplýva viacero základných princípov, ktoré platia pre sorpciu neutrálnych organických látok v relatívne nekontaminovaných pôdach/sedimentoch, ktoré obsahujú dostatočné množstvo organickej hmoty na úplné prekrytie povrchu minerálov. Keď sa pozrieme na vypočítané hodnoty  $K_{oc}$  pre každú látku osobitne (obr. 3.18), je vidieť, že tieto hodnoty sú takmer úplne rovnaké bez ohľadu na odlišnosti v pôdach alebo sedimentoch ako je obsah organickej hmoty alebo špecifický povrch. Toto zistenie spolu s lineárnymi závislosťami  $K_h$  od  $f_{oc}$  potvrdzuje fakt, že organická hmota v rámci pôd a v rámci sedimentov má veľmi podobnú afinitu k polutantu v dôsledku nie veľkých rozdielov v jej chemickom zložení, resp. polarite medzi sledovanými pôdami a sedimentmi. Priemerná hodnota  $K_{oc}$  pre tetrachlórmetán v 32 pôdach je 60 (smerodajná odchýlka =  $\pm 7$ ) a priemerná hodnota  $K_{oc}$  pre

## KAPITOLA 3

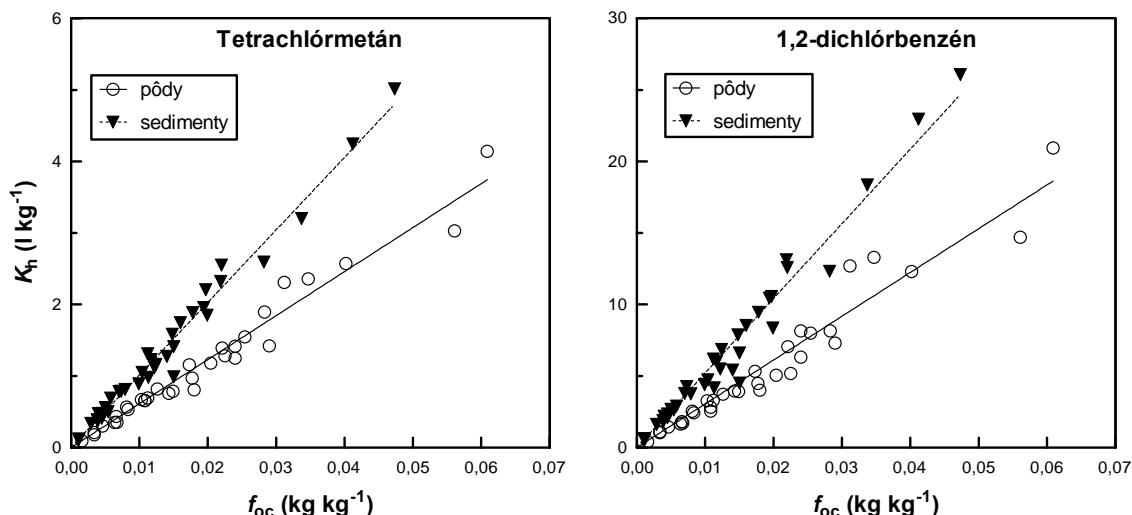
1,2-dichlórbenzén je 290 (smerodajná odchýlka =  $\pm 42$ ). Na druhej strane sú hodnoty  $K_{oc}$  pre obidve látky v 36 dnových sedimentoch všeobecne vyššie a vykazujú približne rovnakú variáciu ako hodnoty  $K_{oc}$  v pôdach. Priemerná hodnota  $K_{oc}$  v dnových sedimentoch pre tetrachlórmétán je 102 (smerodajná odchýlka =  $\pm 11$ ) a pre 1,2-dichlórbenzén je 502 (smerodajná odchýlka =  $\pm 66$ ); sú teda 1,7-krát vyššie ako priemerné hodnoty  $K_{oc}$  pre tetrachlórmétán a 1,2-dichlórbenzén v pôdach. Nižšie hodnoty  $K_{oc}$  pre pôdy v porovnaní s hodnotami  $K_{oc}$  pre dnové sedimenty jasne dokumentujú, že afinita organickej hmoty pôd k týmto dvom neutrálnym látkam je nižšia ako afinita organickej hmoty dnových sedimentov. Je zrejmé, že premena erodovaných pôd na dnové sedimenty spôsobuje výraznú zmenu v kvalitatívnych vlastnostiach organickej hmoty. Ukazuje sa, že počas sedimentácie vo vodnom prostredí sa pôvodná organická hmota rozdeľuje na polárnejšie a vo vode rozpustnejšie organické komponenty (fulvokyseliny a určitý podiel humínových kyselín), ktoré vytvárajú rozpustenú organickú hmotu, pričom zostávajúce menej polárne komponenty organickej hmoty sú uchované v dnovom sedimente. Dochádza k tomu, že organická hmota dnových sedimentov je menej polárna a stáva sa vhodnejším prostredím pre neutrálne organické látky ako sú tetrachlórmétán a 1,2-dichlórbenzén.



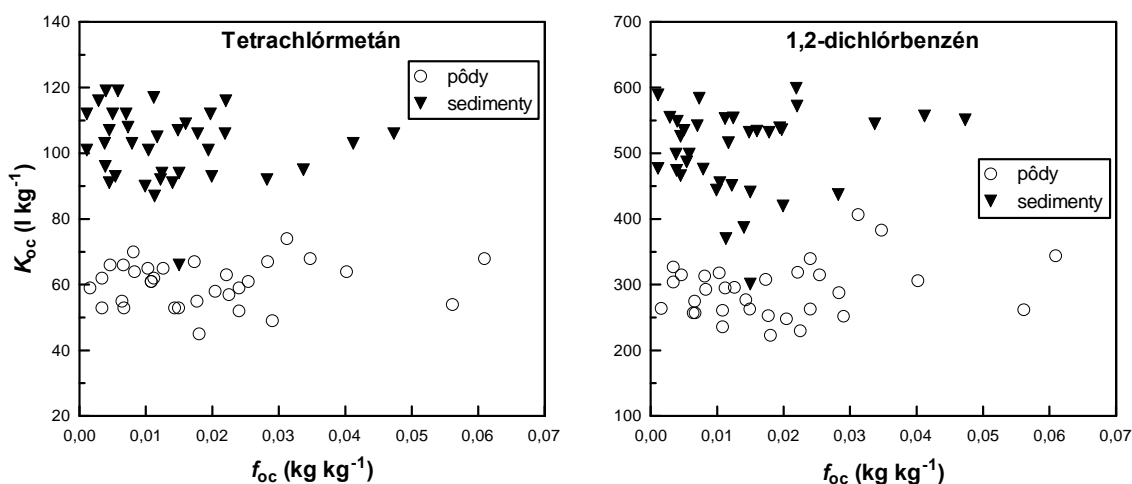
Obr. 3.16 Frekvenčné diagramy, ktoré znázorňujú variabilitu v hodnotách  $\log K_{oc}$  pyrénu v 41 vzorkách pôd a sedimentov a atrazínu v 177 vzorkách pôd a sedimentov.

### 3.5.2. Kvalitatívne vlastnosti organickej hmoty a ich vzťah k sorpcii

V predchádzajúcej podkapitole bolo zdôraznené, že  $K_{oc}$  pre danú prevažne neutrálnu organickú látku je konštantnou veličinou, pretože organická hmota pôd a sedimentov z akejkoľvek lokality má približne rovnakú reaktivitu a afinitu, avšak iba relatívne, pretože jej veľkosť leží niekde v rozpätí 3-násobku priemernej hodnoty. V súčasnosti už neexistujú pochybnosti, že jeden z najdôležitejších faktorov, ktorý vplýva na mieru retencie neutrálnych organických látok v pôdach a sedimentoch a teda pozorovanú variabilitu v  $K_{oc}$ , je vlastná variabilita vo vlastnostiach organickej hmoty.



Obr. 3.17 Pozorovaný nárast hodnôt lineárnych rozdeľovacích koeficientov pre neutrálne organické látky tetrachlórmetán a 1,2-dichlórbenzén s rastúcim obsahom celkovej organickej hmoty v 32 pôdach a 36 sedimentoch. Zostavené podľa dát štúdie Kile et al. (1995).



Obr. 3.18 Hodnoty  $K_{oc}$  tetrachlórmetánu a 1,2-dichlórbenzenu pre 32 pôd a 36 sedimentov vynesené oproti hmotnostnému podielu organického uhlíka vo vzorkách. Upravené podľa štúdie Kile et al. (1995).

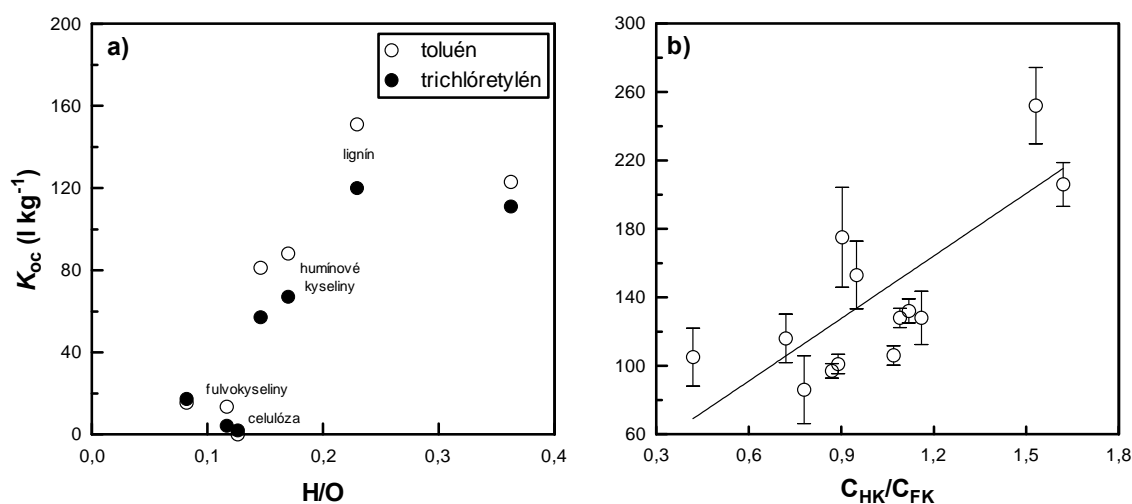
Organická hmota prítomná v pôdach a sedimentoch pozostáva z hľadiska elementárneho zloženia najmä z uhlíka, vodíka, kyslíka, dusíka a síry. Podiely týchto prvkov závisia od typu zdrojového materiálu, z ktorého vzniká organická hmota, od stupňa jej vývoja a fyzikálno–chemických i klimatických podmienok prostredia, v ktorom dochádza ku vzniku pôd a sedimentov. Pomer prvkov H, O, N a S k C alebo ich kombinácie k C vyjadruje polaritu organickej hmoty, pretože najväčší podiel týchto prvkov je viazaný do polárnych funkčných skupín ako  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $=\text{NH}$ ,  $=\text{CO}$ ,  $-\text{CHO}$ . To znamená, že s rastúcimi pomermi H/C, O/C, N/C a (N + O)/C a klesajúcim pomerom H/O, sa zvyšuje polarita organickej hmoty pôd a sedimentov a dochádza k zmenám jej sorpčnej afinity voči neutrálnym organickým látkam.

Garbarini & Lion (1986) boli medzi prvými autormi, ktorí rozpoznali odlišnosti v afinite rôznych organických materiálov pôd (prekurzorov humínových látok: celulóza, lignín, kyselina tanínová a humínových látok: humínové kyseliny a fulvokyseliny) k neutrálnym organickým látkam v dôsledku rozdielov v chemickom zložení týchto organických materiálov. Z ich výsledkov je na obr. 3.19a uvedený diagram, ktorý ukazuje, že miera sorpcie toluénu a trichlóretylénu v organických materiáloch sa znižuje s rastúcim podielom funkčných skupín obsahujúcich kyslík a teda s rastúcou polaritou týchto organických materiálov. Variabilita hodnôt  $K_{oc}$  pre obidve organické látky je veľká, najnižšiu afinitu prejavuje celulóza s najvyšším podielom kyslíka ( $K_{oc} = 0,05$  a  $2,0 \text{ l kg}^{-1}$  pre toluén a trichlóretylén) a najvyššiu lignín a humínové kyseliny, ktoré majú najnižší hmotnostný podiel O spomedzi sledovaných sorbentov ( $K_{oc} = 81,2\text{--}151 \text{ l kg}^{-1}$  pre toluén a  $57,1\text{--}120 \text{ l kg}^{-1}$  pre trichlóretylén). Celulóza je približne 100–násobne menej účinný sorbent aj pre polycyklické aromatické uhl'ovodíky v porovnaní s pôdnymi humínovými látkami (Jonker 2008). Keďže humínové kyseliny a fulvokyseliny sú najdôležitejšie komponenty organickej hmoty, je zvlášť dôležité poznať ich sorpčnú schopnosť pre neutrálne organické látky. Výsledky štúdie Garbarini & Lion (1986) ukazujú, že reaktivita a sorpčná afinita pôdných humínových kyselín pre toluén a trichlóretylén je niekoľkokrát vyššia v porovnaní s fulvokyselinami. Hodnoty  $K_{oc}$  pre humínové kyseliny sú približne 6–násobkom hodnôt  $K_{oc}$  pre fulvokyseliny. Súvisí to so skutočnosťou, že fulvokyseliny sú všeobecne polárnejšie, majú väčší počet karboxylových skupín a vyššie pomery O/C ako humínové kyseliny (tab. 2.1). Z týchto výsledkov vyplýva, že rôzne komponenty organickej hmoty pôd a sedimentov sa správajú úplne odlišne vzhľadom k sorpcii toluénu a trichlóretylénu a dá sa očakávať, že aj vzhľadom k sorpcii ďalších neutrálnych organických látok. Výsledky štúdie Ahmad et al. (2006) podporujú takýto záver. Títo autori ukázali, že miera sorpcie dvoch insekticídov v rôznych pôdach rastie s rastúcim podielom lignínu v organickej hmote týchto pôd a naopak klesá so zvyšujúcim sa podielom bielkovín a uhl'ohydrátov, pretože tieto komponenty majú pomerne vysokú polaritu vďaka prítomnosti veľkého počtu polárnych funkčných skupín. Hiller et al. (2009a) študovali sorpciu neutrálneho herbicídu (acetochlór) v pôdach a sedimentoch a zistili, že aj keď sorpčná schopnosť týchto vzoriek pre acetochlór sa zvyšuje s rastúcim obsahom celkovej organickej hmoty, hodnoty  $K_{oc}$  sú dosť rozdielne medzi skúmanými vzorkami pôd a sedimentov, čo je znakom určitých rozdielov v sorpčnej afinite organickej hmoty k tomuto herbicídu. Variabilitu v  $K_{oc}$  čiastočne vysvetlili rozdielmi v pomere uhlíka humínových kyselín k uhlíku fulvokyselín (obr. 3.19b). Z obr. 3.19b je zrejmé, že pôdy/sedimenty s vyšším podielom humínových kyselín javia vyššiu sorpčnú kapacitu voči acetochlóru ako pôdy/sedimenty, v ktorých prevládajú fulvokyseliny nad humínovými kyselinami. Tento záver je v súlade so štúdiami, ktoré potvrdzujú, že humínové kyseliny majú vyššiu sorpčnú afinitu a reaktivitu s neutrálnymi organickými látkami v porovnaní s fulvokyselinami, pretože sú menej polárne a teda energeticky vhodnejšie prostredie pre sorpciu týchto látok (napr. Chiou et al. 1986; Garbarini & Lion 1986; De Paolis & Kukkonen 1997; Kulikova & Perminova 2002).

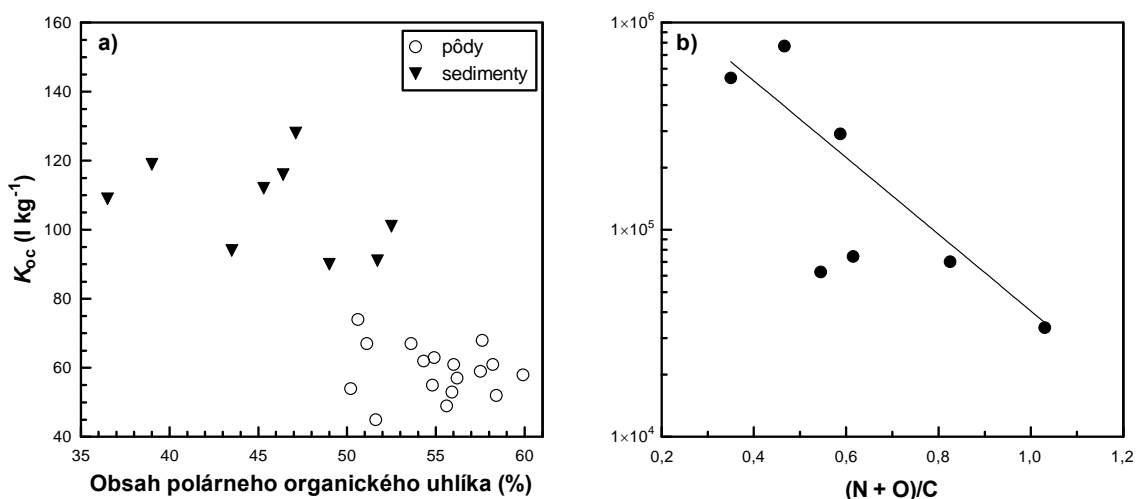
Kile et al. (1999) potvrdzujú významnú úlohu chemického zloženia a polaritu organickej hmoty prítomnej v pôdach a sedimentoch v sorpcii neutrálnych organických látok. V tejto práci ukázali, že sorpčná afinita tetrachlórmetánu k pôdam a sedimentom je nepriamo–úmerne závislá od obsahu organického uhlíka viazaného na polárne funkčné skupiny (karboxylové, karbonylové, éterické a ďalšie skupiny) v organickej hmote týchto pôd a sedimentov (obr. 3.20a), ktorý bol stanovený pomocou nedeštruktívnej analytickej metódy. Hodnoty  $K_{oc}$ , ktorý je ukazovateľom miery sorpcie organických polutantov, sú pre pôdy nižšie ako hodnoty  $K_{oc}$  pre sedimenty (priemer pre pôdy  $K_{oc} = 59,1 \text{ l kg}^{-1}$  a pre sedimenty  $K_{oc} = 106,7 \text{ l kg}^{-1}$ ), zatiaľ čo obsah polárneho organického uhlíka v pôdach bol vyšší ako jeho obsah v sedimentoch (55,1% vs. 45,7%). Takýto nepriamo–úmerný vzťah

### KAPITOLA 3

medzi  $K_{oc}$  pre benzo(a)pyrén a polaritou humínových látok pochádzajúcich z rôznych zdrojov našli aj De Paolis & Kukkonen (1997) (obr. 3.20b). Keďže sorpcia vo vode rozpustených neutrálnych organických látok v pôdach a sedimentoch v mnohých ohľadoch pripomína bežný proces rozpúšťania v organických rozpúšťadlách (pozri podkapitolu 3.4.7), miera sorpcie takýchto látok bude do určitej miery limitovaná práve polaritou pôdnej/sedimentárnej organickej hmoty, ktorá sa správa ako rozpúšťadlo.



**Obr. 3.19** Závislosť miery sorpcie a) trichlóretylénu vo vybraných organických komponentoch pôd a sedimentov od ich polaritu vyjadrenej pomerom vodíka ku kyslíku (H/O) a b) acetochlóru v pôdach a akvatických sedimentoch od pomeru uhlíka humínových kyselín k uhlíku fulvokyselín. Diagramy zostavené z výsledkov štúdií Garbarini & Lion (1986) a Hiller et al. (2009a).



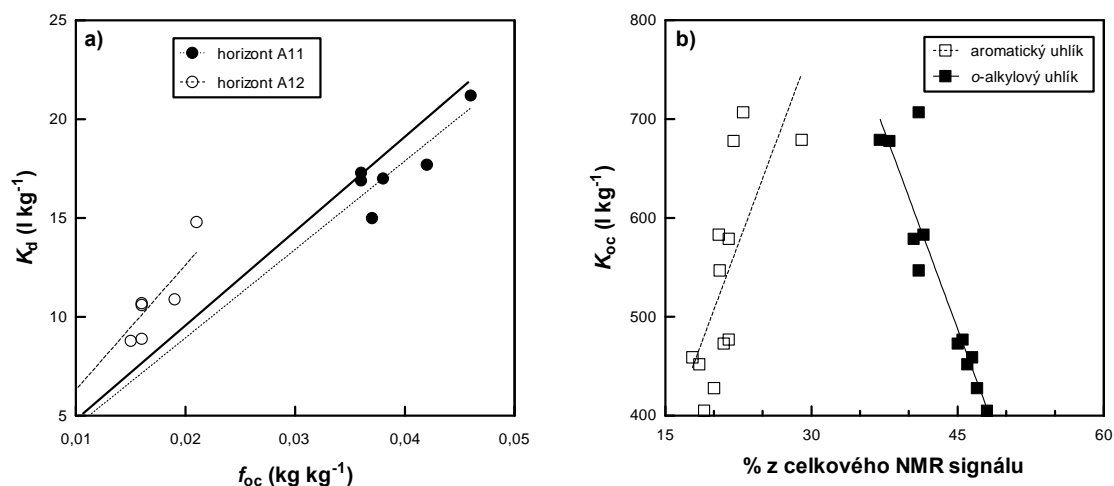
**Obr. 3.20** Nepriamo–úmerný vzťah medzi hodnotami  $K_{oc}$  a) pre tetrachlórmétán a obsahom polárneho organického uhlíka v pôdach a sedimentoch a b) pre benzo(a)pyrén a pomerom (N + O)/C v humínových látkach extrahovaných z morských sedimentov a vôd a tiež zo sladkovodných sedimentov a vôd. Upravené podľa Kile et al. (1999) a De Paolis & Kukkonen (1997).

Ďalší významný kvalitatívny ukazovateľ organickej hmoty pôd a sedimentov, ktorý ovplyvňuje sorpčnú afinitu organických látok k prírodným sorbentom je podiel aromatického uhlíka. Pod aromatickým uhlíkom sa rozumie elementárny uhlík, ktorý je viazaný v aromatických jednotkách jednotlivých komponentov (napr. lignín, humínové kyseliny a fulvokyseliny) organickej hmoty pôd a sedimentov. Veľmi poučný je prípad zo štúdie Ahangar et al. (2008), ktorí sledovali vplyv chemického zloženia organickej hmoty v A1 horizontoch 6 vzoriek pôd na sorpciu diurónu. A1 horizonty boli ďalej rozdelené na dva horizonty A11 a A12 podľa tmavšej farby horizontu A11. Z obr. 3.21a je zrejmé, že koeficienty  $K_d$  pre všetky vzorky spolu sú lineárne závislé od podielu celkového organického uhlíka (súvislá priamka na obr. 3.21a), avšak tento vzťah je trochu rozdielny medzi týmito dvomi horizontmi. Hodnoty  $K_d$  pre horizonty A11 ležia pod priamkou, ktorá udáva celkový trend (súvislá priamka), zatiaľ čo hodnoty  $K_d$  pre horizonty A12 sú nad touto priamkou. Priemerná hodnota  $K_{oc}$  pre horizonty A11 je  $449 \text{ l kg}^{-1}$  a pre horizonty A12  $629 \text{ l kg}^{-1}$ . Tieto priemerné hodnoty  $K_{oc}$  vypočítané z jednotlivých hodnôt  $K_d$  sú v perfektnej zhode s hodnotami  $K_{oc}$  danými smernicami priamok v obr. 3.21a. Rozdiely v koeficientoch  $K_{oc}$  medzi horizontmi A11 a A12 môžu byť odrazom odlišného zloženia organickej hmoty prítomnej v týchto horizontoch, ktorá jednoznačne prejavuje vyššiu sorpčnú afinitu k diurónu v horizontoch A12 ako v horizontoch A11, keďže všetky hodnoty  $K_{oc}$  pre horizonty A12 boli vyššie ako pre horizonty A11. Ahangar et al. (2008) následne skúmali zloženie organickej hmoty týchto vzoriek pomocou nukleárnej magnetickej rezonancie, aby zistili, či rozdiely v zložení môžu byť príčinou pozorovanej variability v sorpcii diurónu v rámci pôd. Obr. 3.21b ukazuje, že miera sorpcie diurónu v horizontoch A11 a A12 pôd rastie lineárne s rastúcim podielom aromatického uhlíka a s klesajúcim podielom organického uhlíka viazaného na polárne funkčné skupiny (karboxylové, karbonylové, éterické a ďalšie skupiny). Tieto zistenia znova potvrdzujú, že chemické zloženie organickej hmoty ako aj jej celkový obsah ovplyvňujú sorpčnú afinitu týchto pôd. Ahmad et al. (2001) zaznamenali výrazné rozdiely v hodnotách  $K_{oc}$  dvoch pesticídov, karbaryl a fosalónu, pre pôdy z Austrálie a Pakistanu. Hodnoty  $K_{oc}$  karbaryl sú v intervale  $189\text{--}732 \text{ l kg}^{-1}$  a fosalónu  $2587\text{--}12608 \text{ l kg}^{-1}$ , takže v rámci sledovaných 25 vzoriek pôd sa odlišujú až 4-násobne pre daný pesticíd. Preukázali, že podiel aromatického uhlíka v organickej hmote týchto pôd zohráva najdôležitejšiu úlohu pre sorpciu karbaryl a fosalónu v pôdach, má najvyššiu sorpčnú afinitu k obidvom pesticídom (obr. 3.22), zatiaľ čo s rastúcim podielom alkylových foriem uhlíka (uhlík viazaný v alifatických uhl'ovodíkoch ako sú lipidy, oleje a vosky) miera sorpcie týchto pesticídov klesá, fakt, ktorý zaraďuje túto formu uhlíka ku komponentom s nízkou sorpčnou afinitou pre takýto typ neutrálnych organických látok.

Korelácie medzi mierou sorpcie organických látok a niektorým z kvalitatívnych ukazovateľov organickej hmoty pôd/sedimentov sú väčšinou pozorované pre pomerne malú skupinu prírodných sorbentov, ktoré prešli približne rovnakými štádiami vývoja. Avšak, keď sa berie do úvahy veľmi heterogénna séria prírodných sorbentov čo sa týka ich zdroja a evolúcie v čase, nájdenie nejakého vzťahu medzi mierou sorpcie organických látok v týchto sorbentoch a určitým ukazovateľom kvality organickej hmoty je veľmi nepravdepodobné. Chefetz & Xing (2009) vo svojej rešeršnej práci zozbierali zo svetovej literatúry hodnoty  $K_{oc}$  fenantrénu pre širokú škálu rozličných prírodných sorbentov, ktoré boli v sorpčných experimentoch použité buď v pôvodnom, surovom stave alebo niektoré z nich v modifikovanom stave pomocou fyzikálno-chemických metód, a následne ich vyniesli do diagramov znázorňujúcich vzťah medzi hodnotami  $K_{oc}$  fenantrénu a podielom aromatického a alifatického uhlíka, ako je to ukázané na obr. 3.23a-d. Na obr. 3.23a sú zobrazené výsledky len pre prírodné sorbenty, ku ktorým patria humínové látky z rozdielnych zdrojov, biopolyméry (celulóza, chitín, lignín, kutín a kután), diagenetické vzorky ako kerogén a humín a biologické materiály, napr. riasy, listy a pod. Väčší súbor

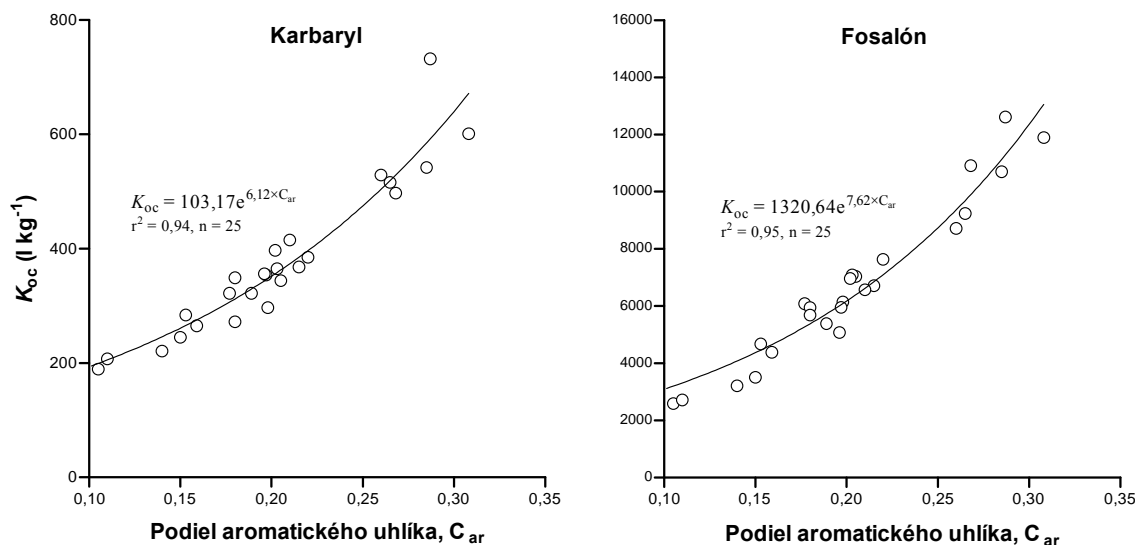
### KAPITOLA 3

výsledkov (124 bodov) je znázornený na obr. 3.23b a okrem výsledkov z časti a) obr. 3.23 sú tu vynesené dáta pre chemicky alebo fyzikálne modifikované vzorky sorbentov. Rovnako to platí aj pre obr. 3.23 časť c) a d). Z obr. 3.23d vyplýva, že možno pozorovať určitý trend nárastu hodnôt  $K_{oc}$  s rastúcou aromaticitou, aj keď závislosť hodnôt  $K_{oc}$  od aromaticity nie je štatisticky významná. Ako však vidieť, tento trend je spôsobený najmä zahrnutím chemicky alebo fyzikálne modifikovaných vzoriek sorbentov. Viacerí autori preukázali, že ak sa daná vzorka nejakým spôsobom fyzikálne alebo chemicky upraví, potom zvyčajne existuje štatistický významný vzťah medzi hodnotami  $K_{oc}$  a podielom aromatického uhlíka (obr. 3.24). Obr. 3.23c,d však jednoznačne ukazujú, že aromaticita sa nedá považovať za jediný faktor ovplyvňujúci sorpciu neutrálnych organických látok v prírodných sorbentoch. Tento záver potvrdili napr. Chefetz et al. (2000), ktorí skúmali sorpciu pyrénu viacerými vzorkami organickej hmoty s odlišným podielom aromatického uhlíka. Zistili, že sorpčná afinita pyrénu ku vzorke humínu, ktorý pozostával predovšetkým z alifatických štruktúrnych jednotiek (8%-ný podiel aromatického uhlíka) bola výrazne vyššia ako jeho afinita k humínovým kyselinám, lignínu a lignitu s vysokým podielom aromatického uhlíka. Uvedené pozorovania neskôr potvrdili aj Gunasekara & Xing (2003). Naftalén mal až 3-krát vyššiu sorpčnú afinitu ku vzorke humínu extrahovaného z pôdy so 67%-ným obsahom alifatického uhlíka a s nízkou aromaticitou (10%) v porovnaní s humínovými kyselinami extrahovanými s tej istej pôdy, ktoré obsahovali 28% uhlíka viazaného na aromatické štruktúry v pôdnej organickej hmote. Lin et al. (2007) našli nepriamo-úmerný vzťah medzi sorpciou fenantrénu a aromaticitou čajových lístkov a konštatovali, že alifatický podiel mal pravdepodobne väčší vplyv na sorpciu fenantrénu vo vzorkách čajových lístkov ako aromatický podiel.



**Obr. 3.21 a)** Miera sorpcie diurónu v pôdnych horizontoch A11 a A12, ktorá závisí od podielu organického uhlíka v sorbente; **b)** sorpčná afinita organickej hmoty v týchto horizontoch k diurónu (vyjadrená prostredníctvom normalizovaného rozdeľovacieho koeficientu  $K_{oc}$ ) ako funkcia jej obsahu aromatického a o-alkylového uhlíka. Upravené podľa Ahangar et al. (2008).



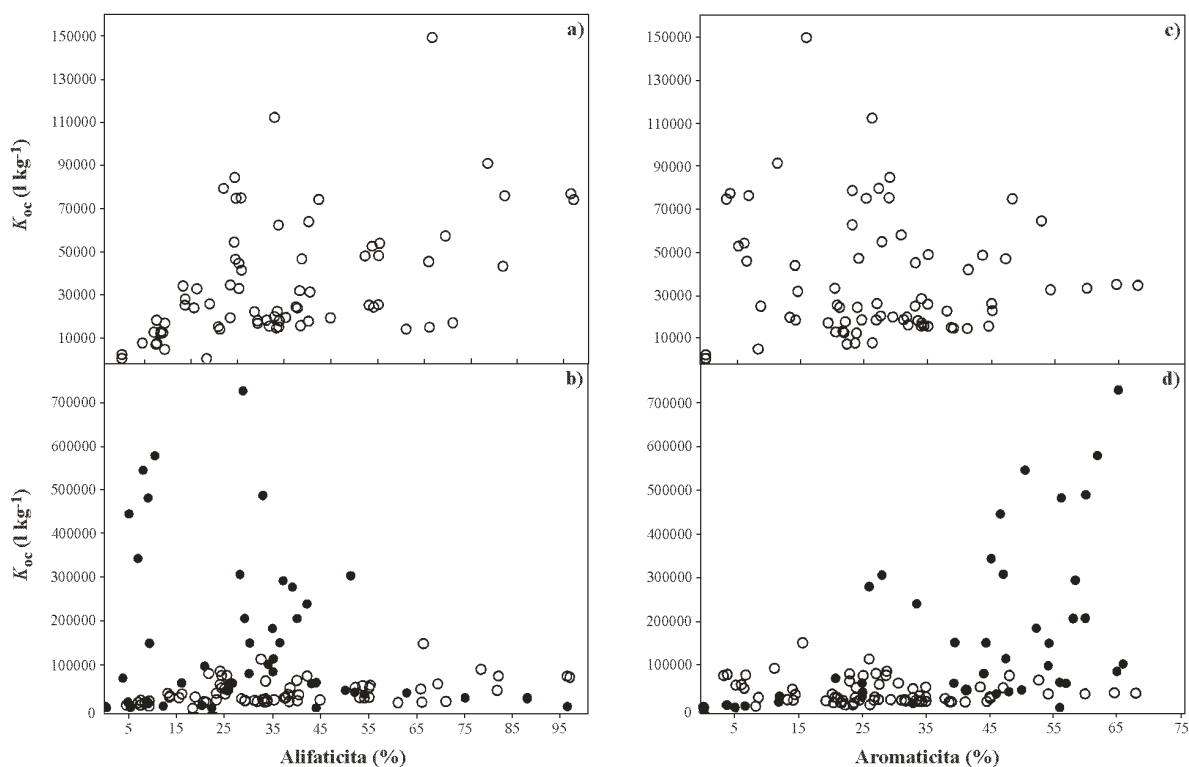


Obr. 3.22 Vzájomný vzťah medzi podielom aromatického uhlíka v pôdnej organickej hmote a hodnotami  $K_{oc}$  karbaryl a fosalónu v pôdach. Prevzaté a upravené podľa Ahmad et al. (2001).

Súčasný štúdie naznačujú, že pri vysvetľovaní rozdielov v sorpčnej afinitě neutrálnych organických látok v prírodných sorbentoch všetkých typov je potrebné brať do úvahy štruktúrne jednotky pozostávajúce z alifatických uhlíkovodíkov (Chefetz et al. 2000; Kopinke et al. 2001; Chefetz 2003; Mashayekhi et al. 2006; Tričković et al. 2007; Sun et al. 2008). Lineárna a kladná závislosť hodnôt  $K_{oc}$  od podielu alifatického uhlíka bola opakovane pozorovaná napr. pre pyrén (Chefetz et al. 2000; Kopinke et al. 2001). Navyše Mao et al. (2002a) zistili, že podiel alifatického uhlíka štatisticky významne koreloval s hodnotami  $K_{oc}$  fenantrénu. Preukázali, že sorpčná afinita fenantrénu priamo–úmerne závisí od obsahu amorfných nepolárnych alifatických domén prítomných v sledovaných humínových látkach. Miera hydrofóbnosti a pomerne malá hustota týchto amorfných poly(metylén)–ových domén je podobná k alifatickým rozpúšťadlám, takže takéto domény môžu byť ideálnym prostredím pre sorpciu neutrálnych organických látok (Mao et al. 2002b). Tendencia nárastu sorpčnej afinity fenantrénu s rastúcim podielom alifatického uhlíka je viditeľná, keď sa z tohto vzťahu vylúčia výsledky pre fyzikálne alebo chemicky modifikované vzorky sorbentov (obr. 3.23a). Táto závislosť je však všeobecne štatisticky menej významná ako závislosti medzi hodnotami  $K_{oc}$  a alifaticitou sorbentov pre malé a homogénne súbory vzoriek popísané v štúdiách Chefetz et al. (2000), Salloum et al. (2002) alebo Lin et al. (2007). Je to v dôsledku použitia odlišných súborov výsledkov, ktoré pokrývajú sorbenty s rozdielnymi vlastnosťami. V rámci súboru výsledkov použitých na zostavenie týchto závislostí je veľa sorbentov s rozdielnym podielom amorfných a kryštalických alkylových domén, ktoré prejavujú odlišnú sorpčnú kapacitu pre neutrálne organické látky. Sú určité domienky, že práve amorfné štruktúrne jednotky prítomné v humínovej organickej hmote, ktoré sa značne podobajú na alifatické rozpúšťadlá, predstavujú dôležitý sorbent neutrálnych organických látok (Hu et al. 2000). Salloum et al. (2002) zistili, že vzorky s absenciou amorfného parafínového uhlíka preukazovali najnižšiu sorpciu fenantrénu (najnižšie hodnoty  $K_{oc}$ ), zatiaľ čo sorbenty, ktoré obsahovali vysoký podiel amorfných domén mali aj vysokú sorpčnú kapacitu. Úloha amorfných poly(metylén)–ových domén v sorpcii neutrálnych organických látok bola tiež potvrdená kladnou koreláciou medzi hodnotami  $K_{oc}$  fenantrénu a alifaticitou čajových lístkov (Lin et al. 2007). Vzorky čajových lístkov vykazovali široký pík v spektrálnej oblasti 0-30 ppm na zázname z NMR, ktorý prináleží amorfnému alkylovému

### KAPITOLA 3

uhlíku, pričom na zázname nebol viditeľný žiadny pik prislúchajúci ku kryštalickému alkylovému C. Takto sa dá vysvetliť aj pozorovaná vyššia miera sorpcie neutrálnych organických látok (fenantrén, atrazín, chlórtofurón a karbamazepín) v kutíne ako kutáne, čo sú biopolyméry bežne prítomné v kutikulách rastlín (Shechter et al. 2006; Shechter & Chefetz 2008). V porovnaní s kutánom, kutín obsahoval vyšší podiel amorfných voskov, štruktúrnú jednotku, ktorá sa považuje za vhodné médium pre sorpciu neutrálnych organických látok (Chen & Li 2007).

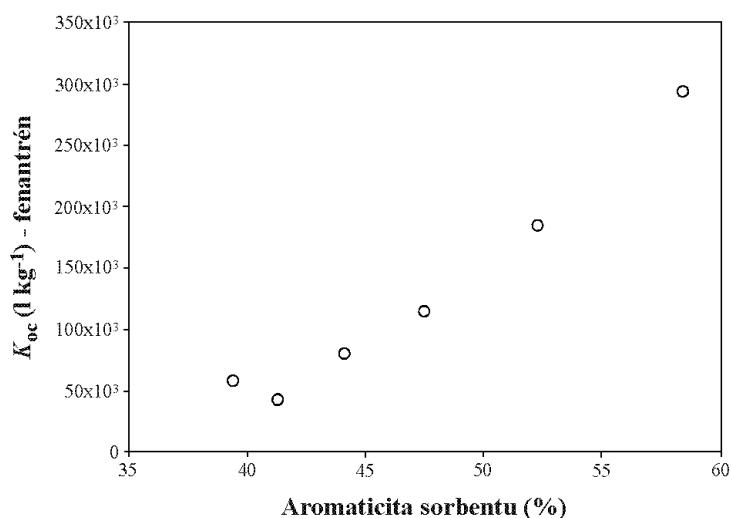


**Obr. 3.23** Vzájomný vzťah medzi hodnotami  $K_{oc}$  fenantrénu (pre rovnovážnu koncentráciu v roztoku  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ ) a podielom alifatického uhlíka **a)** pre prírodné sorbenty a **b)** pre prírodné sorbenty (biele krúžky) a modifikované (čierne krúžky). Alifaticita bola vypočítaná z  $^{13}\text{C}$  NMR záznamov ako podiel parafínového uhlíka (0-50 ppm) k súčtu alifatického + aromatického uhlíka (0-165 ppm). Diagramy napravo znázorňujú vzájomný vzťah medzi hodnotami  $K_{oc}$  fenantrénu a podielom aromatického uhlíka **c)** pre prírodné sorbenty a **d)** pre prírodné sorbenty (biele krúžky) a modifikované (čierne krúžky). Aromaticita sa vypočítala ako podiel aromatického uhlíka (100-165 ppm) k súčtu alifatického + aromatického uhlíka (0-165 ppm). Upravené podľa Chefetz & Xing (2009).

Ďalej je potrebné poznamenať, že sorpčná kapacita alifatických domén môže byť ovplyvnená aj ďalšími faktormi ako sú ich dostupnosť a usporiadanie, pretože tieto domény nie sú vždy prístupné pre sorpciu v dôsledku ich interakcie s ďalšími štruktúrnymi jednotkami organickej hmoty. Takéto interakcie môžu zabrániť tomu, aby boli sorpčné pozície alkylových domén prístupné pre molekuly uvažovanej látky (Chefetz 2003). Podobne aj polarita organickej hmoty môže znížiť sorpčnú afinitu neutrálnych organických látok. Napr. Kang & Xing (2005) ukázali, že rovnako vysokú sorpčnú kapacitu voči fenantrénu mali sorbenty s vysokým podielom alifatických ako aj aromatických domén, najmä kvôli tomu, že súčasne mali najnižšiu polaritu a nie v dôsledku toho, že obsahujú rôzne podiely alifatických alebo aromatických domén. Na základe týchto výsledkov sa preto domnievajú, že hlavný regulátor miery sorpcie neutrálnych organických látok je polarita

### KAPITOLA 3

organickéj hmoty a nie jej štruktúrne vlastnosti. Treba ešte poznamenať, že vo viacerých prácach bola zistená nepriamo-úmerná korelácia medzi polaritou a podielom parafínového uhlíka prírodných sorbentov. Uvedené zistenia ukazujú, že polarita a obsah alkylového uhlíka (najmä toho, ktorý je súčasťou amorfných alkylových domén) môžu byť vzájomne tými vlastnosťami, ktoré determinujú sorpciu organických látok v prírodných sorbentoch. Chefetz & Xing (2009) tiež analyzovali vzájomný vzťah medzi hodnotami  $K_{oc}$  a polaritou organickéj hmoty pre uvedený súbor dát, no nenašli žiadnu koreláciu medzi týmito premennými. Je teda zrejmé, že polarita, aromaticita alebo alifaticita dokáže vysvetliť často pozorovanú rôznorodosť v miere sorpcie danej organickéj látky (v hodnotách  $K_{oc}$ ), ale len pre súbor sorbentov, ktoré prešli podobným chemickým vývojom.



**Obr. 3.24** Vzájomný vzťah medzi hodnotami  $K_{oc}$  fenantrénu (pre rovnovážnu koncentráciu v roztoku  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ ) a podielom aromatického uhlíka zo vzoriek rašeliny, ktoré boli fyzikálne modifikované vodnými fluidami počas 5 hodín pri rôznych teplotách. Aromaticita bola vypočítaná ako podiel aromatického uhlíka (100-165 ppm) k súčtu alifatického + aromatického uhlíka (0-165 ppm). Upravené podľa Tang & Weber (2006 in Chefetz & Xing 2009).

Na záver tejto podkapitoly možno konštatovať, že organická hmota pozostávajúca prevažne z humínových látok je dominantný sorbent neutrálnych organických látok v pôdach a sedimentoch. Treba zdôrazniť, že toto zistenie univerzálne platí pre tie prírodné sorbenty, ktoré majú pomerne vysoký podiel organickéj hmoty ( $f_{oc} > 0,001$  alebo viac ako 0,1 hmot.% organického uhlíka), neobsahujú vysoký podiel ílových minerálov a iných foriem organickéj hmoty, napr. čiastočky uhlia, popolčeky, sadze a i. Prejavuje sa to pozorovaným nárastom miery sorpcie (vyjadrenej prostredníctvom rozdeľovacieho koeficientu  $K_d$ ) väčšiny neutrálnych organických látok s rastúcim podielom organickéj hmoty v pôdach alebo sedimentoch, ktorá pôsobí ako organické „rozpúšťadlo“. Pre rozdeľovaciu rovnováhu takýchto látok v sústave organická hmota – voda sa definuje rozdeľovací koeficient  $K_{oc}$  vyjadrujúci afinitu danej látky k organickéj hmote, podobne ako napr. rozdeľovací koeficient  $K_{ow}$ , ktorý reprezentuje rozdelenie organickéj látky medzi organické rozpúšťadlo (*n*-oktanol) a vodu a je konštantou pre danú organickú látku. Analogicky, koeficient  $K_{oc}$  pre danú neutrálnu organickú látku by mal byť konštantnou veličinou, avšak nie je to celkom tak, pretože prírodné organické hmoty pôd a sedimentov majú predsa len zložitejšie vlastnosti ako jednoduché organické rozpúšťadlá. Výskumy uskutočnené za posledných 40 rokov ukazujú, že hodnoty  $K_{oc}$  pre danú organickú látku sa pohybujú väčšinou v intervale násobku 3. Táto variabilita v  $K_{oc}$  je zapríčinená nie vždy rovnakým zložením organickéj hmoty pôd

a sedimentov, čo je logické, keďže pôdna a sedimentárna organická hmota v rozličných zemepisných šírkach vzniká z rôznych zdrojových materiálov a za odlišných biologických, teplotných, vlhkosťových a chemických podmienok v prírodnom prostredí. Práve organická hmota je najčastejším faktorom, ktorý určuje aj priestorovú distribúciu a koncentrácie perzistentných organických polutantov (napr. PCB, PAU, chlórované pesticídy, PCDD a PCDF) v pôdach (Nakata et al. 2005; Ma et al. 2008; Nam et al. 2008; Holoubek et al. 2009), riečnych a jazerných sedimentoch (Carpentier et al. 2002; Yang et al. 2005a; Minh et al. 2007; Malik et al. 2009) i v morských sedimentoch a sedimentoch vodných nádrží (Tyler & Millward 1996; Lee et al. 2001; Chen et al. 2006; Hung et al. 2007; Wang et al. 2007; Hu et al. 2009; Hiller et al. 2011a,b a mnoho ďalších). Koncentrácie lipofilných, perzistentných organických polutantov sú obyčajne vyššie v pôdach a sedimentoch danej oblasti, ktoré majú vyšší obsah celkového organického uhlíka ako v pôdach a sedimentoch s nízkymi podielmi celkového organického uhlíka.

V podkapitole 3.5.5 bude uvedené, že variabilita v hodnotách  $K_{oc}$  pre danú organickú látku sa môže ešte zvýšiť až tak, že rozdiel v  $K_{oc}$  je 1000-násobný, pretože mnohé pôdy a sedimenty môžu obsahovať okrem dominantnej organickej hmoty, ktorá pozostáva z humínových látok a identifikovateľného materiálu biogénneho pôvodu, aj určitý podiel iných foriem organickej hmoty, ku ktorým patria geopolyméry (kerogén a uhlie) a organické materiály z neúplného spaľovania fosílnych palív a biomasy (sadze a popolček). Tu budú sumárne označené pojmom *reziduálny uhlík*. V porovnaní s humínovými látkami a prekursorami humínových látok sú tieto typy organických materiálov charakteristické extrémne vysokou sorpčnou kapacitou pre neutrálne i polárne, ionizovateľné organické látky.

### 3.5.3. Stanovenie hodnôt $K_{oc}$ z $K_{ow}$ a $S_w$

Viacere dôležité prírodné procesy súvisiace s organickými látkami sa dajú charakterizovať cez rozdeľovacie koeficienty. K takýmto procesom patrí sorpcia v pôdach a sedimentoch, bioakumulácia v živých organizmoch a biologicky významných zložkách i rozpúšťanie vo vode a ďalších kvapalinách. Z termodynamického hľadiska je zrejmé, že tieto koeficienty sú do istej miery vzájomne previazané (aj keď každý z nich kvantitatívne vyjadruje odlišný proces), pretože všetky súvisia so základnými molekulovými vlastnosťami organických látok (veľkosť, tvar a polarita) (Gawlik et al. 1997). Takéto vzájomné vzťahy medzi dvojicou rozdeľovacích koeficientov sú skutočne bežné a sú vyjadrené tzv. *Collanderovou rovnicou*, ktorá má tvar:

$$\log K_1 = a \log K_2 + b \quad (3.15)$$

V tejto rovnici  $K_1$  reprezentuje  $K_{oc}$  a  $K_2$  je buď  $K_{ow}$  alebo  $S_w$ . Skutočnosť, že rozdeľovacie koeficienty normalizované na hmotnostný podiel organického uhlíka v sorbente ( $K_{oc}$ ) pre neutrálne organické látky sú vo vzájomnom vzťahu s inými vlastnosťami týchto látok, ako je rozdeľovací koeficient *n*-oktanol – voda ( $K_{ow}$ ) a rozpustnosť vo vode ( $S_w$ ) viedla k hľadaniu empirických vzťahov, ktoré by kvantitatívne čo najpresnejšie stanovili mieru sorpcie neutrálnych organických látok v pôdach a sedimentoch. Väčšina týchto empirických modelov má tvar rovnice (3.15), v ktorých je daný vzťah medzi  $K_{oc}$  a jedným z ďalších rozdeľovacích koeficientov ako fyzikálno-chemickým ukazovateľom, preto sa aj nazývajú *uniparametrické korelácie*. Boli navrhnuté aj zložitejšie empirické modely na výpočet  $K_{oc}$ , tzv. *polyparametrické korelácie*, ktoré zohľadňujú viaceré vlastnosti organických látok, ako schopnosť tvoriť vodíkové väzby, dipól-dipólové interakcie, polarizovateľnosť, štruktúrne

a elektrónové vlastnosti, atď. (Dai et al. 1999, 2000; Poole & Poole 1999; Nguyen et al. 2005). Hoci tieto dodatočné vlastnosti majú výhodu v tom, že sa dajú odvodiť priamo zo štruktúry organickej látky, pre bežnú aplikáciu sú takéto polyparametrické korelácie dosť zložité a v skutočnosti neprinášajú lepšie odhady  $K_{oc}$  ako jednoduchšie uniparametrické korelácie, ktoré používajú  $K_{ow}$  alebo  $S_w$ .

Pohyblivosť organickej látky v pôde i sedimente závisí najmä od pohybu vody v pôde a miery sorpcie. Vo vode dobre rozpustná organická látka je náchylná zostávať v pôdnom roztoku, menej sa sorbuje pevnými zložkami a ľahšie migruje s pohybujúcou sa vodou. Preto aj cieľom prvých výskumov bolo hľadanie vzájomného vzťahu medzi rozpustnosťou vo vode a rozdeľovacími koeficientami pre pôdy, sedimenty a ich jednotlivé zložky. V začiatkoch výsledky ukázali, že lineárny vzťah medzi  $\log K_{oc}$  a  $\log S_w$  platí len v rámci skupiny štruktúrne i chemicky príbuzných organických látok (Harris 1966; Briggs 1981). Neskoršie výskumy však potvrdili, že takéto lineárne vzťahy platia aj pre zmiešané skupiny štruktúrne i chemicky rozdielnych organických látok (Kenaga & Goring 1980; Kanazawa 1989). Vybrané empirické korelácie medzi  $\log K_{oc}$  a  $\log S_w$  sú uvedené v tab. 3.2. Takéto korelácie sú všeobecne vyjadrené jednoduchou rovnicou priamky [rovnicu (3.15)], v ktorej sa  $K_1$  nahradí s  $K_{oc}$  a za  $K_2$  sa dosadí  $S_w$ :

$$\log K_{oc} = a \log S_w + b \quad (3.16)$$

Je zjavné, že  $\log K_{oc}$  rastie s klesajúcou rozpustnosťou vo vode, keďže smernica priamky  $a$  má vo všetkých prípadoch zápornú hodnotu. Na zlepšenie schopnosti odhadu empirických vzťahov medzi  $\log K_{oc}$  a  $\log S_w$  zaviedli niektorí autori do týchto vzťahov aj druhý parameter, buď teplotu topenia alebo skupenské teplo topenia (Briggs 1981; Karickhoff 1981; Gerstl 1990). Príklady uvedené v tab. 3.2 ukazujú, že rozpustnosť vo vode môže slúžiť ako parameter vhodný na predbežný odhad  $K_{oc}$ , samozrejme, ak sú použité hodnoty  $S_w$  spoľahlivé. Jednu z najspoľahlivejších uniparametrických korelácií v súčasnosti publikovali Razzaque & Grathwohl (2008). Zostavili ju z 316 hodnôt  $\log K_{oc}$  pre 64 neutrálnych, hydrofóbných organických polutantov z piatich skupín: benzén a substituované benzény (SB, 11 zlúčenín), chlórované benzény (CB, 11 zlúčenín), polychlórované bifenyly (PCB, 12 kongenórov), halogénované alifatické uhl'ovodíky (X-AU, 16 zlúčenín) a polycyklické aromatické uhl'ovodíky (PAU, 14 zlúčenín) (tab. 3.2). Táto empirická korelácia dokáže odhadnúť  $K_{oc}$  sledovanej látky v rámci priemernej absolútnej odchýlky len 0,23log jednotky od skutočnej priemernej hodnoty  $K_{oc}$  pre sledovaný polutant (obr. 3.25). Zo sumarizácie literárnych prameňov ďalej vyplýva, že pre neutrálne organické látky je odhad  $K_{oc}$  z  $S_w$  pomerne presný (Karickhoff 1981; Gerstl 1990; Razzaque & Grathwohl 2008), avšak s rastúcou mierou polarizácie organických látok sa zhoršuje (Kanazawa 1989; Wauchope et al. 2002). Spoľahlivosť uniparametrických korelácií sa znižuje aj vtedy, keď zahrňujú širokú škálu rôznych skupín a typov organických látok (Mingelgrin & Gerstl 1983; Doucette 2003). Praktické skúsenosti ukázali, že rozpustnosť vo vode môže byť len prvým krokom pri popise sorpčného správania organických látok v pôdach a sedimentoch. Rozpustnosť vo vode približne vyjadruje náchylnosť organických látok k sorpcii a môže poskytnúť prvú predstavu o ich migrácii do príslušných sorpčných miest v rámci pevnej fázy, zdá sa však, že nie je úplne vyhovujúcim parametrom pre čo najpresnejší odhad celkového sorpčného správania. Ďalší problém je, že do takýchto uniparametrických korelácií nie je začlenený vplyv vlastností sorbentov, takže všetky korelácie uvedené v tab. 3.2 umožňujú naozaj len približný odhad hodnôt  $K_{oc}$ .

Vďaka lipofilnej povahe je organická hmota pôd a sedimentov najdôležitejším sorbentom neutrálnych organických látok. Ako už bolo spomenuté, vlastnosti tejto lipofilnej organickej fázy sa dajú do istej miery imitovať  $n$ -oktanolom a rozdeľovacia rovnováha danej organickej látky v sústave  $n$ -oktanol – voda môže predstavovať jej skutočné správanie

## KAPITOLA 3

v sústave pôda/sediment – voda. Výskumy naozaj potvrdili, že  $K_{oc}$  a ďalšie ekotoxikologické ukazovatele sa vzťahujú ku  $K_{ow}$ , ako je to vyjadrené rovnicou (3.15).

**Tabuľka 3.2** Vybrané príklady uniparametrických korelácií určených na výpočet rozdeľovacích koeficientov normalizovaných na hmotnostný podiel organického uhlíka ( $\log K_{oc}$ ) pre rôzne skupiny neutrálnych organických látok z ich rozpustnosti vo vode ( $\log S_w$ ).

Rovnica	N <sup>a</sup>	R <sup>2</sup>	Chemické skupiny	Zdroj
<i>Zmiešané skupiny</i>				
<sup>1</sup> $\log K_{oc} = (-0,508 \log S_w + 0,953) - Fc^b$	419	0,76	rôzne skupiny	Gerstl (1990)
<sup>1</sup> $\log K_{oc} = -0,55 \log S_w + 3,64$	106	0,71	rôzne, pesticídy	Kenaga & Goring (1980)
<sup>2</sup> $\log K_{oc} = -0,51 [\log S_w + (0,01 T_m - 0,25)] + 0,8$	38	0,77	rôzne, pesticídy	Briggs (1981)
<sup>2</sup> $\log K_{oc} = -0,83 \log S_w - (0,01 T_m - 25) - 0,93$	47	0,93	PAU, pesticídy, chlórované uhľovodíky	Karickhoff (1984)
<sup>3</sup> $\log K_{oc} = -0,85 \log S_w - 0,55$	64	0,96	PAU, SB, CB, PCB, X-AU	Razzaque & Grathwohl (2008)
<i>Špecifické skupiny</i>				
<sup>4</sup> $\log K_{oc} = -0,38 \log S_w + 1,177$	57	0,62	močoviny	Gerstl (1990)
<sup>4</sup> $\log K_{oc} = -0,41 \log S_w + 0,978$	39	0,60	karbamáty	Gerstl (1990)
<sup>4</sup> $\log K_{om} = -0,729 \log S_w + 0,001^c$	12	0,99	PAU, chlórované uhľovodíky	Chiou et al. (1983)
<sup>5</sup> $\log K_{oc} = -0,686 \log S_w + 4,273$	22	0,93	PAU, heterocyklické PAU, aromatické amíny	Hassett et al. (1980)
<sup>5</sup> $\log K_{oc} = -0,557 \log S_w + 4,277$	15	0,99	chlórované uhľovodíky	Chiou et al. (1979)
<sup>4</sup> $\log K_{oc} = -0,54 \log S_w + 0,44$	10	0,94	PAU, aromatické látky	Karickhoff et al. (1979)

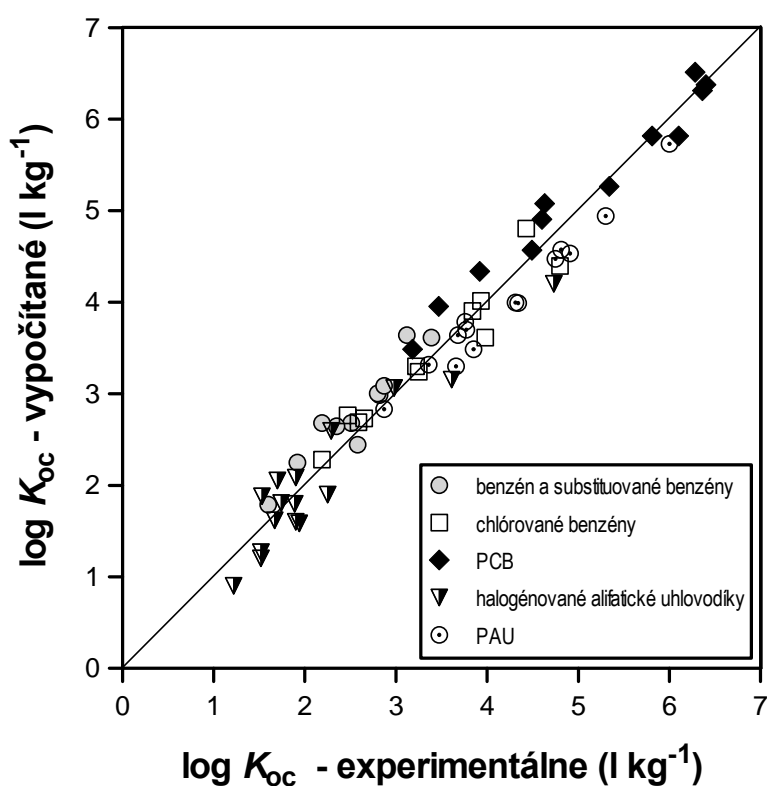
*Vysvetlivky:* <sup>1</sup> $S_w$  v  $\text{mg l}^{-1}$ ; <sup>2</sup> $S_w$  ako mólový zlomok; <sup>3</sup> $S_w$  v  $\text{kg l}^{-1}$ ; <sup>4</sup> $S_w$  v  $\text{mol l}^{-1}$ ; <sup>5</sup> $S_w$  v  $\mu\text{mol l}^{-1}$ ; <sup>a</sup>N - počet látok; <sup>b</sup>Fc - semiempirický korekčný faktor vyjadrujúci polaritu danej skupiny organických látok (acetanilidy = 0,31; amidy = 0,66; halogénované aromatické uhľovodíky = -0,20; nehalogénované aromatické uhľovodíky = -0,27; karbamáty = 0,27; dinitroanilíny = 0,19; organofosfátové pesticídy = 0,01; PAU = -0,93; triazíny = 0,24; triazoly = -0,22; močoviny = 0,19); <sup>c</sup> $K_{om} = K_{oc}/1,724$ .

Literatúra uvádza mnoho príkladov uniparametrických korelácií medzi  $\log K_{oc}$  a  $\log K_{ow}$  pre neutrálne organické látky (tab. 3.3). Hlavná výhoda odhadu  $K_{oc}$  z  $K_{ow}$  je v tom, že v súčasnosti je dostupná veľká databáza s validovanými hodnotami  $\log K_{ow}$  pre takmer 10 000 organických látok (Weininger 1989 in Wauchope et al. 2002). Okrem toho sa dá  $K_{ow}$ , ktorý nie je známy pre danú organickú látku, presne vypočítať z jej štruktúrnych vlastností pomocou programu ClogP (Leo 1993).

Výber a použitie najvhodnejšieho empirického modelu závisí najmä od kvality a rozsahu databázy, z ktorej sa čerpali hodnoty  $K_{oc}$  a  $K_{ow}$  na zostavenie príslušnej korelácie a tiež od štruktúrnej podobnosti medzi sledovanými látkami a látkami použitými na zostavenie empirického modelu. Tieto empirické modely boli väčšinou vybudované pre špecifické skupiny organických látok a sú teda univerzálne menej použiteľné ako tie empirické modely, ktoré zahŕňajú širokú škálu rôznych skupín a typov organických látok. Na druhej strane však platí, že aplikácia empirického modelu získaného pre jednu skupinu organických látok prináša lepší odhad  $K_{oc}$  pre určitú sledovanú látku z tej istej skupiny, t.j. taký odhad  $K_{oc}$ , ktorý sa čo najmenej líši od experimentálne stanoveného  $K_{oc}$ . Za najspoľahlivejšie uniparametrické korelácie sú považované také, ktoré boli zostavené z dát pre konkrétnu skupinu organických látok, na ktorých sorpcii sa uplatňuje ten istý

### KAPITOLA 3

mechanizmus. Z tohto dôvodu neprekvapuje, že sa získajú menej spoľahlivé výsledky, ak sa korelácia hľadá pre skupinu organických látok, ktoré povedzme prejavujú výrazne rozdielne donor–akceptorové charakteristiky pre atóm vodíka. Takéto rozdiely v tvorbe vodíkových mostíkov sa vyskytujú napr. v rámci fenyľmočovín, ktoré sa používajú najmä ako herbicídy (niektoré so skupinou  $-\text{NH}_2$ , iné s  $-\text{NH}-\text{CH}_3$  a nakoniec niektoré s  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ). Keď sa použije do zostavenia korelácie všetkých 52 fenyľmočovín, koeficient determinácie  $R^2$  je veľmi nízky, len 0,62. Na druhej strane možno získať oveľa spoľahlivejšie korelácie vtedy, keď sa do úvahy zoberie taká podskupina z týchto fenyľmočovín, ktorá má zhodnú schopnosť tvorby vodíkových mostíkov na koncovej amino skupine (obr. 3.26). Aby boli teda takéto uniparametrické korelácie typu  $\log K_{oc} - \log K_{ow}$  čo možno najspoľahlivejšie, mali by byť zostavené len zo štruktúrne príbuzných organických látok, na retencii ktorých sa uplatňujú tie isté mechanizmy a medzimolekulové interakcie.



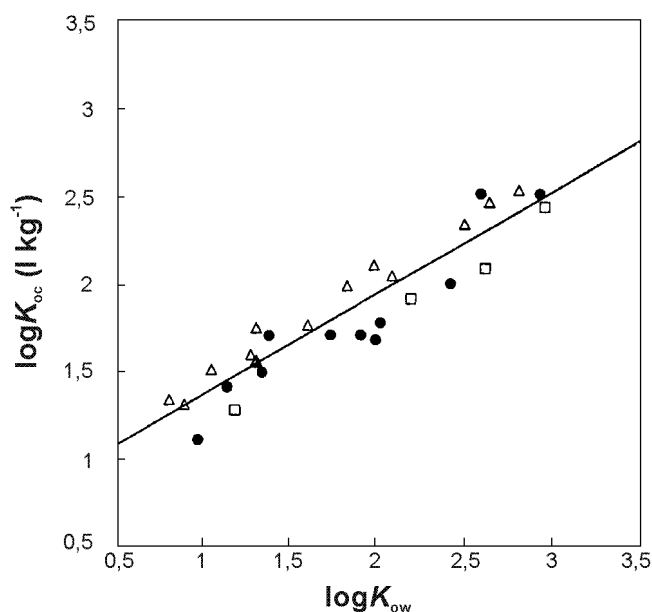
Obr. 3.25 Diagram znázorňujúci porovnanie vypočítaných hodnôt  $\log K_{oc}$  podľa vzťahu:  $\log K_{oc} = -0,85 \log S_w - 0,55$  s experimentálne stanovenými hodnotami  $\log K_{oc}$  pre 64 rôznych neutrálnych organických látok. Zostrojené podľa údajov uverejnených v práci Razzaque & Grathwohl (2008).

## KAPITOLA 3

**Tabuľka 3.3** Vybrané príklady uniparametrických korelácií určených na výpočet rozdeľovacích koeficientov normalizovaných na hmotnostný podiel organického uhlíka ( $\log K_{oc}$ ) pre rôzne skupiny neutrálnych organických látok z ich rozdeľovacích koeficientov  $n$ -oktanol - voda ( $\log K_{ow}$ ).

Rovnica	N <sup>a</sup>	R <sup>2</sup>	Chemické skupiny <sup>b</sup>	Zdroj
<i>Zmiešané skupiny</i>				
$\log K_{oc} = 1,10 \log K_{ow} - 0,99$	418	0,95	rôzne neutrálne organické látky	Xia (1998)
$\log K_{oc} = 1,03 \log K_{ow} - 0,61$	117	0,98	rôzne neutrálne organické látky	Seth et al. (1999)
$\log K_{oc} = 0,679 \log K_{ow} + 0,663$	419	0,83	rôzne skupiny	Gerstl (1990)
$\log K_{oc} = 0,81 \log K_{ow} + 0,10$	81	0,89	PAU, CB, PCB, X-AU, organochlórované pesticídy	Sabljić et al. (1995)
$\log K_{oc} = 0,52 \log K_{ow} + 1,02$	390	0,63	neutrálne a polárne organické látky	Sabljić et al. (1995)
<i>Špecifické skupiny</i>				
$\log K_{oc} = 0,49 \log K_{ow} + 1,05$	52	0,62	všetky fenylmočoviny	Sabljić et al. (1995)
$\log K_{oc} = 0,59 \log K_{ow} + 0,78$	27	0,87	alkylované a halogénované fenylmočoviny, fenyl-metylmočoviny a fenyl-dimetylmočoviny	Sabljić et al. (1995)
$\log K_{oc} = 0,62 \log K_{ow} + 0,84$	13	0,98	alkylované a halogénované fenylmočoviny	Sabljić et al. (1995)
$\log K_{oc} = 1,00 \log K_{ow} - 0,21$	10	1,00	PAU, benzén, PCB, metoxychlór	Karickhoff et al. (1979)
$\log K_{oc} = 0,989 \log K_{ow} - 0,346$	85	0,99	PAU	Karickhoff (1981)
$\log K_{oc} = 0,904 \log K_{ow} - 0,543$	12	0,99	benzén, SB, CB, PCB	Chiou et al. (1983)
$\log K_{oc} = 0,94 \log K_{ow} - 0,39$	64	0,96	benzén, PAU, SB, CB, PCB, X-AU	Razzaque & Grathwohl (2008)
$\log K_{oc} = 0,549 \log K_{ow} + 0,988$	9	0,76	<i>s</i> -triazínové herbicídy	Liu & Qian (1995)
$\log K_{oc} = 0,433 \log K_{ow} + 0,919$	39	0,86	karbamáty	Gerstl (1990)
$\log K_{oc} = 0,86 \log K_{ow} + 0,35$	28	0,87	PCB	Hansen et al. (1999)

*Vysvetlivky:* <sup>a</sup>N - počet látok; <sup>b</sup>PAU - polycyklické aromatické uhľovodíky; CB - chlórované benzény; SB - substituované benzény; PCB - polychlórované bifenyly; X-AU - halogénované alifatické uhľovodíky.

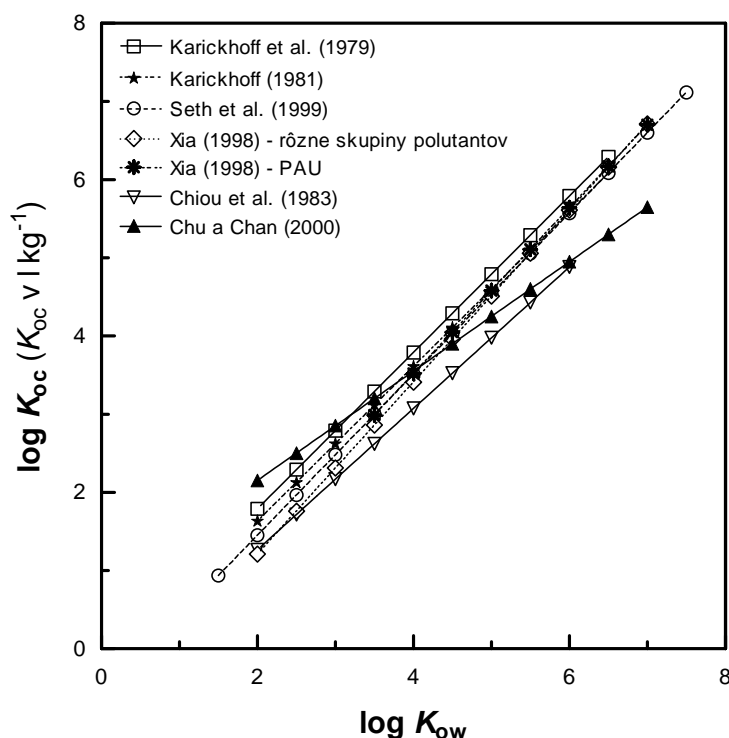


**Obr. 3.26** Uniparametrická korelácia  $\log K_{oc}$  s  $\log K_{ow}$  pre alkylované a halogénované fenylmočoviny ( $\Delta$ ), fenyl-metylmočoviny ( $\square$ ) a fenyl-dimetyl močoviny ( $\bullet$ ). Smernica a priesečník pre túto koreláciu zostavenú zo všetkých troch skupín fenylmočovín ( $N = 27$ ) je v tab. 3.3. Keď sa uvažuje s každou podskupinou močovín zvlášť, získajú sa spoľahlivejšie korelácie (pozri text). Údaje sú prevzaté z práce Sabljić et al. (1995).



Kladné korelácie v tvare rovnice (3.15) sú vlastne jednoduché empirické modely, ktoré popisujú sorpciu neutrálnych organických látok v pôdach a sedimentoch. Pomocou nich je teda možné urobiť aspoň približný odhad hodnôt  $K_d$  iba zo znalosti  $K_{ow}$  a podielu  $f_{oc}$  aj pre stovky takých organických látok v pôdach/sedimentoch, ktoré neboli doteraz sledované v často finančne náročných a prácnych laboratórnych štúdiách.

Obr. 3.27 prezentuje niektoré najpoužívanejšie publikované uniparametrické korelácie v tvare rovnice (3.15), ktoré sú uvedené aj v tab. 3.3. Dve z týchto korelácií si zasluhujú zvýšenú pozornosť, ide o korelácie autorov Seth et al. (1999) a Xia (1998), pretože boli zostavené z výsledkov podrobených prísnemu hodnoteniu a obidve pozostávajú z viacerých tried neutrálnych organických látok. Xia (1998) zostavil koreláciu zo 643 experimentálnych stanovení rozdeľovacích koeficientov pre 53 rozdielnych neutrálnych organických látok a pre 206 prírodných sorbentov. Korelácia znázornená na obr. 3.27 zahŕňa 418 stanovení rozdeľovacích koeficientov pre 128 vzoriek pôd a sedimentov s relatívne nízkym podielom ílových minerálov a s  $f_{oc} > 0,0025$ . Xia (1998) zistil, že významnosť a predikčná schopnosť tejto korelácie sa výrazne zlepšila, keď práve z celkových 643 stanovení bolo vylúčených 225 stanovení pre pôdy, ktoré mali buď nízky hmotnostný podiel organického uhlíka ( $f_{oc} < 0,0025$ ) alebo vysoký podiel ílových minerálov. Dôvodom je známa skutočnosť, že v pôdach a sedimentoch buď s nízkym  $f_{oc}$  alebo s vysokým podielom ílových minerálov sa na celkovej sorpcii organických látok uplatňuje aj adsorpcia na povrchy minerálov, ktorej výsledkom sú celkovo vyššie namerané hodnoty  $K_{oc}$  ako by sa dali očakávať z odhadu pomocou korelácií medzi  $K_{ow}$  a  $K_{oc}$  (Karickhoff et al. 1979; Schwarzenbach & Westall 1981; Karickhoff 1984; Chiou 2002).



**Obr. 3.27** Lineárne korelácie medzi  $\log K_{oc}$  a  $\log K_{ow}$  pre nepolárne organické polutanty založené na experimentálne stanovených hodnotách  $K_d$  a  $f_{oc}$  prírodných pôd a sedimentov publikovaných v odbornej literatúre. Tieto korelácie sú presne platné len pre prípady, keď sorpčné izotermy skúmaných organických polutantov majú prevažne lineárny tvar a stanovené hodnoty  $K_d$  sú lineárne závislé od  $f_{oc}$  pôd a sedimentov, takže príspevky k celkovej sorpcii od iných zložiek (napr. tepelne premenenej organickej hmoty alebo minerálov) sú zanedbateľné. Tieto podmienky obyčajne spĺňajú pôdy a sedimenty, ktoré obsahujú viac ako 0,1 hmot.% celkového organického uhlíka a ich organická hmota pozostáva prevažne z humínových látok.

## KAPITOLA 3

Ako vidieť z obr. 3.27, korelácia podľa Xia (1998) sa veľmi dobre zhoduje s koreláciou podľa Seth et al. (1999), ktorí ju tiež získali zo sumarizácie a prísneho výberu v literatúre publikovaných rozdeľovacích koeficientov pre nepolárne organické látky. Ukazuje sa, že z doteraz publikovaných lineárnych korelácií práve tieto dve korelácie podľa Seth et al. (1999) a Xia (1998) sú zatiaľ najvhodnejšie a najpresnejšie na odhad rozsahu sorpcie neutrálnych organických látok v pôdach a sedimentoch, v ktorých prevláda prirodzená organická hmota humínovej povahy (Allen-King et al. 2002).

Záverom sa dá povedať, že sorpciu neutrálnych organických látok v pôdach a sedimentoch možno vcelku dobre kvantifikovať pomocou validovaných uniparametrických korelácií s odchýlkou v rámci 3–násobku, ak:

1. hmotnostný podiel organického uhlíka v sorbentoch je viac ako 0,001 (teda viac ako 0,1 hmot.%),
2. organická hmota pozostáva prevažne z humínových látok a biogénneho materiálu (týka sa to väčšiny pôd/sedimentov),
3. koncentrácia organickej látky vo vodnom roztoku má malý vplyv na mieru jej sorpcie (závislosti  $S_i$  od  $C_i$  sú lineárne alebo len mierne nelineárne).

### 3.5.4. Vplyv iónovej sily roztoku ( $I$ )

Rozpustnosť vo vode neutrálnych organických látok sa vo všeobecnosti znižuje s rastúcou iónovou silou roztoku alebo s rastúcou koncentráciou rozpustených iónov (De Bruyn & Saltzman 1997; Peng & Wan 1998; Ni et al. 2000). Tento jav sa označuje pojmom „*vysoľovanie*“ z anglického výrazu „*salting out*“. Dôvodom zníženia rozpustnosti neutrálnych organických látok vo vode v prítomnosti zvýšenej koncentrácie rozpustených iónov je, že molekuly vody sú viac usporiadané a stlačiteľné, takže objem dutín schopný pojať rozpustenú organickú látku je menší a neutrálna organická látka je tak vytláčaná zo štruktúry vody (Millero 1996). Tento jav má veľký význam z hľadiska reaktivity, transportu a celkového správania neutrálnych organických látok v ústiach riek do morí a oceánov, kde koncentrácia rozpustených iónov môže vzrásť z  $<10^{-3}$  mol  $l^{-1}$  v riečnej vode až na viac ako 0,5 mol  $l^{-1}$  v morskej vode. Preto neutrálne organické látky, ktoré sú prítomné v riečnej vode pri koncentráciách blízkyh stavu ich nasýtenia musia pri jej kontakte s morskou vodou vyrchávať, stúpať na povrch vo forme akejsi škvrny alebo v prípade veľkých molekúl sa viažu na suspendované čiastočky s rastúcou salinitou prostredia. Vyústenia riek sa preto považujú za dôležité ekosystémy, ktoré znižujú alebo obmedzujú vstup mnohých toxických organických chemikálií do morí a oceánov.

#### 3.5.4.1. Rozpustnosť vo vode

Rozpúšťanie neutrálnej organickej látky vo vode zahrňuje také procesy ako narušenie medzimolekulových interakcií vo vode, vznik a obsadenie dutiny. Vytlačené molekuly vody obnovujú medzi sebou interakcie na inom mieste, avšak molekuly vody, ktoré obklopujú dutiny, musia interagovať s menším počtom molekúl. Z tohto dôvodu sa vznik dutiny stáva čoraz viac energeticky nevýhodný s nárastom veľkosti molekuly alebo difúzneho mólového objemu neutrálnej organickej látky (Miller et al. 1985; Hawker & Connell 1988). V prítomnosti rozpustených solí je voda viac usporiadaná a stlačiteľnejšia, pretože určitý

### KAPITOLA 3

podiel molekúl vody sa viaže do hydratačných sfér; jav známy pod pojmom *elektroštrikcia* vody (Millero 1996). Zvýšená stlačiteľnosť slanej vody vedie k zníženiu schopnosti vzniku dutín, takže rozpustnosť väčšiny, avšak nie všetkých neutrálnych organických látok sa znižuje s rastúcim obsahom rozpustených solí (Stoessell & Byrne 1982; Bennett & Larter 1997; De Bruyn & Saltzman 1997; Xie et al. 1997; Turner & Rawling 2001; Sun et al. 2009). Miera vplyvu rozpustených solí na rozpustnosť neutrálnych organických látok vo vode je definovaná pomocou empirickej (alebo *Setschenovej*) rovnice (Eganhouse & Calder 1976):

$$\log(S_w^0 / S_w^{sw}) = \sigma[\text{salt}] \quad (3.17)$$

kde  $S_w^0$  je rozpustnosť uvažovanej neutrálnej organickej látky v čistej vode,  $S_w^{sw}$  je jej rozpustnosť vo vode s rozpustenými iónmi,  $[\text{salt}]$  je koncentrácia rozpustených solí vo vode ( $\text{mol l}^{-1}$ ) a  $\sigma$  je soľná (alebo *Setschenowa*) konštanta ( $\text{l mol}^{-1}$ ), ktorá má kladné znamienko, ak sa prejaví jav „*vysol'ovania*“. Účinky rozdielnych solí sú obyčajne aditívne (Rossi & Thomas 1981). Takže pre zmes solí v roztoku, napr. v morskej vode ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaSO}_4$ , ...), konštanta  $\sigma$  predstavuje vážený súčet konštánt pre jednotlivé soli:

$$\sigma = \sum_{i=1}^n N_i \cdot \sigma_i \quad (3.18)$$

kde  $N$  je mólový podiel  $i$ -tej soli prítomnej vo vodnom roztoku.

Pretože rozpustnosť vo vode neutrálnych organických látok je nepriamo úmerná k rozdeleniu v sústave  $n$ -oktanol – voda (pozri odsek 3.5 a obr. 3.14), predchádzajúcu rovnicu (3.17) možno písať aj pomocou veličiny  $K_{ow}$  nasledovne:

$$\log(K_{ow}^{sw} / K_{ow}^0) = a \cdot \sigma[\text{salt}] \quad (3.19)$$

pričom  $a$  definuje sklon uniparametrickej korelácie medzi  $K_{ow}$  a  $S_w$  (vzťah [3.10]) pre súrodú skupinu neutrálnych organických látok. Dosadením salinity ( $S$ ) namiesto koncentrácie rozpustených solí ( $[\text{salt}]$ ) a odlogaritmovaním nadobudne rovnica (3.19) tvar:

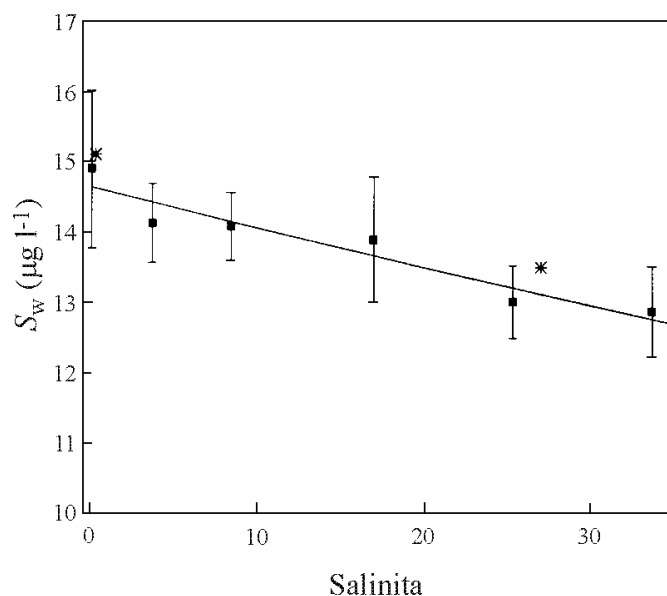
$$K_{ow}^{sw} = K_{ow}^0 \exp(0,0352a\sigma S) \quad (3.20)$$

kde 0,0352 je číselný faktor vyplývajúci z prechodu logaritmickej na exponenciálnu funkciu a z jednotky mol rozpustených solí na salinitu (Turner & Rawling 2001). Podobný vzťah možno písať aj pre rozpustnosť vo vode:

$$S_w^{sw} = S_w^0 \exp(-0,0352\sigma S) \quad (3.21)$$

Tieto rovnice slúžia ako základ pre kvantitatívne vyjadrenie rozpustnosti, hydrofóbnosti a retencie neutrálnych organických látok v ústiach riek do morí a oceánov, kde dochádza k miešaniu sladkých vôd so slannými a teda k prudkým zmenám v koncentrácii rozpustených iónov, salinite a následne v iónovej sile roztoku. Na obr. 3.28 je ukážka zmeny rozpustnosti 2,2',5,5'-tetrachlórobifenyly so zmenou salinity vody. Je vidieť, že v prípade 2,2',5,5'-tetrachlórobifenyly dochádza k javu „*vysol'ovania*“, pretože s rastúcou koncentráciou rozpustených solí vo vode sa znížila jeho rozpustnosť vo vode z hodnoty  $14,90 \mu\text{g l}^{-1}$  na  $12,86 \mu\text{g l}^{-1}$  pri teplote  $25^\circ\text{C}$  (Turner & Rawling 2001).

### KAPITOLA 3



**Obr. 3.28** Koncentrácia vo vode rozpusteného 2,2',5,5'-tetrachlórobifenyly stanoveného v experimente, kde sa do zmesi Milli-Q+ vody a morskej vody ožiarenej UV-žiarením s objemom 20 ml pridalo 0,56  $\mu\text{g}$  tejto látky. Preložená krivka nameranými bodmi reprezentuje rovnicu (3.21), z ktorej vyplýva, že rozpustnosť 2,2',5,5'-TCB v čistej vode ( $S_w^0$ ) je 14,6  $\mu\text{g l}^{-1}$  a  $\sigma = 0,116 \text{ l mol}^{-1}$ . Podľa Turner & Rawling (2001).

Tab. 3.4 uvádza zoznam hodnôt  $\log K_{ow}$  a  $\sigma$ , ktoré boli zistené v experimentálnych štúdiách pre rôzne organické látky. Z týchto hodnôt boli potom pomocou rovnice (3.20) vypočítané zmeny v hodnotách  $K_{ow}$  so zmenou v salinite (obr. 3.29). Tieto diagramy umožňujú predpovedať mieru a zmenu v ich prerozdelení počas miešania sladkých vôd so slannými (Turner 2003). Ukazuje sa, že vplyv „*vyšol'ovania*“ je zanedbateľný napr. pre naftalén a benzo[a]pyrén, pretože ich hodnoty  $K_{ow}$  sú relatívne nezávislé od zmien v salinite, avšak tento vplyv je veľmi dôležitý napr. pre di-(2-etylhexyl) ftalát (DEPH), ktorý vykazuje až 5-násobný nárast v hodnote  $K_{ow}$  pri zmene salinity prírodných vôd. Je vidieť, že miera „*vyšol'ovania*“ sa nevzťahuje len k hydrofóbnosti danej látky (benzo(a)pyrén je jedna z najviac hydrofóbných látok uvedených v tab. 3.4), ale je komplexnou funkciou difúzneho mólového objemu látky, veľkosti molekuly a špecifického povrchu, teda faktorov, ktoré určujú objem a tvar vo vode prítomnej dutiny potrebnej na rozpúšťanie (na podrobnejší výklad pozri Schwarzenbach et al. 2003).

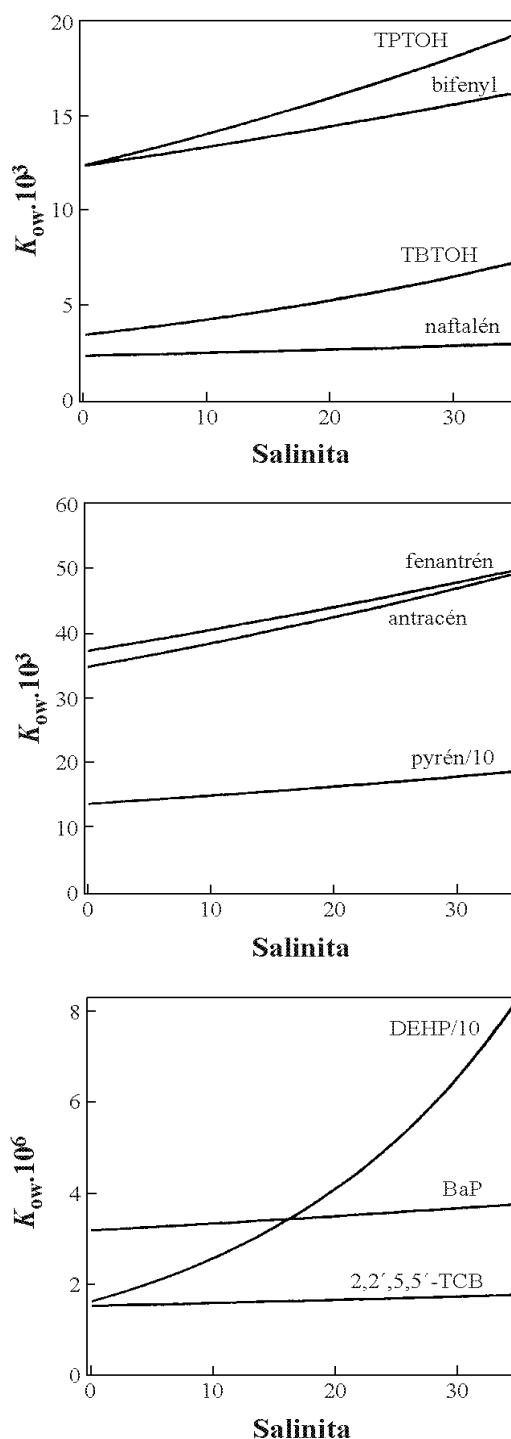
**Tabuľka 3.4** Hodnoty rozdeľovacieho koeficientu *n*-oktanol – voda, soľnej konštanty podľa rozpustnosti vo vode a konštanty *a* pre viaceré neutrálne organické látky a pre teplotu 25°C.

Organická látka	$\log K_{ow}$	$a^{\#}$	$\sigma$ ( $\text{l mol}^{-1}$ )	Zdroj
Naftalén	3,36	0,87	0,230	Hashimoto et al. (1984)
Antracén	4,54	0,87	0,251-0,326	Hashimoto et al. (1984); Means (1995)
Fenantrén	4,57	0,87	0,238-0,272	Hashimoto et al. (1984); Means (1995)
Pyrén	5,13	0,87	0,294	Hashimoto et al. (1984)
Benzo(a)pyrén	6,50	0,87	0,157-0,199	Whitehouse (1984); Means (1995)
Bifenyly	4,09	0,85	0,259	Hashimoto et al. (1984)
2,2',5,5'-tetrachlórobifenyly	6,18	0,85	0,116	Turner & Rawling (2001)
Di-(2-etylhexyl) ftalát	7,20	1,06	1,250	Turner & Rawling (2000)
Hydroxid tributylcíníčitý	3,53		0,610 <sup>¶</sup>	Arnold et al. (1997)
Hydroxid trifenylycíníčitý	4,09		0,360 <sup>¶</sup>	Arnold et al. (1997)

<sup>#</sup>konštanty *a* vyjadruje sklon vzájomného vzťahu medzi  $K_{ow}$  a  $S_w$  pre danú skupinu organických látok;

<sup>¶</sup>stanovené v roztoku NaCl pri pH = 10.

### KAPITOLA 3



**Obr. 3.29** Závislosť rozdeľovacieho koeficientu v sústave *n*-oktanol – voda ( $K_{ow}$ ) od salinity pre viaceré neutrálne organické látky uvedené v tab. 3.4. Vypočítané podľa rovnice (3.20) použitím veličín daných v tab. 3.4. BaP = benzo(a)pyrén; DEHP = di-(2-etylhexyl) ftalát; 2,2',5,5'-TCB = 2,2',5,5'-tetrachlórobifényl; TBTOH = hydroxid tributylcíníčitý; TPTOH = hydroxid trifenylocíníčitý.

#### 3.5.4.2. Sorpcia ako funkcia salinity

Nakoľko rozpustnosť a hydrofóbnosť mnohých neutrálnych organických látok je do značnej miery ovplyvnená zmenami v koncentrácii rozpustených solí (resp. salinitou), dá sa

### KAPITOLA 3

očakávať, že ich prerozdelenie, resp. sorpcia prítomnými pevnými fázami, ako sú akvatické sedimenty a suspendované častice, bude tiež závisieť od salinity vodného prostredia. V rovnici (3.20) môže byť rozdeľovací koeficient v sústave  $n$ -oktanol – voda nahradený rozdeľovacím koeficientom pre sústavu sediment – voda ( $K_d$ ) alebo  $K_{oc}$  ( $= K_d/f_{oc}$ ), čím sa získa rovnica:

$$K_d^{sw} = K_d^0 \exp(0,0352a'\sigma S) \quad (3.22)$$

alebo:

$$K_{oc}^{sw} = K_{oc}^0 \exp(0,0352a''\sigma S) \quad (3.23)$$

kde  $a'$  a  $a''$  definujú príslušné vzťahy medzi  $K_d$ ,  $K_{oc}$  a rozpustnosťou vo vode. Tieto veličiny sa ťažko kvantifikujú, pretože povaha a dostupnosť heterogénnej organickej hmoty v sedimentoch je veľmi premenlivá a nedostatočne definovaná. Okrem toho je  $K_d$ , resp.  $K_{oc}$  ovplyvnený celou škálou faktorov, ktoré sa nevzťahujú priamo k obsahu a povahe organickej hmoty ako napr. interakcie medzi organickou hmotou a rozpustenými iónmi (Murphy et al. 1994; Means 1995) a sorpcia minerálnymi zložkami sedimentov (Huang et al. 1996). Preto sa tieto veličiny včleňujú do novo–definovanej veličiny  $\sigma_{ads}$  (sorpčná soľná konštanta), ktorá empiricky definuje vplyv vysolovania organickej látky, spolu s vyššie spomenutými alebo konkurenčnými vplyvmi:

$$K_d^{sw} = K_d^0 \exp(0,0352\sigma_{ads}S) \quad (3.24)$$

Všetky tri rovnice (3.22–3.24) naznačujú, že ak je konštanta  $\sigma$  alebo  $\sigma_{ads}$  kladná, tak rozdeľovací koeficient rastie so stúpajúcou salinitou a teda retencia neutrálnej organickej látky pevnou fázou je vyššia v salinnom prostredí ako v sladkovodnom. Tab. 3.5 podáva výsledky zozbierané z literatúry, ktoré uvádzajú priamy alebo nepriamy vplyv „vysolovania“ na sorpciu neutrálnych organických látok suspendovanými časticami a sedimentmi. Niektoré z výsledkov sú zároveň vynesené do diagramov (obr. 3.30), ktoré znázorňujú experimentálne získané závislosti  $K_d$  od salinity, spolu s preloženými krivkami podľa rovnice (3.24). Určité odchýlky preložených kriviek daných rovnicou (3.24) od nameraných bodov môžu súvisieť s analytickými chybami počas experimentov, s jemnými rozdielmi v koncentrácii častíc v roztoku pre odlišné hodnoty salinity a pod. Napriek tomu sa dá vysloviť všeobecný záver, že jav „vysolovania“, buď priamo alebo nepriamo prostredníctvom modifikácie fyzikálno–chemických vlastností organickej hmoty pevnej fázy, zohráva významnú úlohu v sorpcii neutrálnych organických látok pevnými časticami, ktoré prechádzajú vodným prostredím prejavujúcim zmeny v salinite (Rao & Asolekar 2001). Porovnanie soľných konštánt  $\sigma$  pre rozpustnosť vo vode s konštantami  $\sigma_{ads}$  jednotlivých organických látok uvedených v tab. 3.5 umožňuje čiastočne posúdiť, či zmeny v ich sorpcii súvisia buď priamo so zmenou v rozpustnosti vo vode so salinitou alebo sú ovplyvnené nepriamo cez zmeny vo vlastnostiach sorbentov so salinitou. Ak je hodnota konštanty  $\sigma_{ads}$  približne rovnaká ako hodnota  $\sigma$  pre danú organickú látku, tak zmeny v  $K_d$  ako funkcia salinity sú v prvom rade vyvolané priamym účinkom rozpustených solí na rozpustnosť vo vode tejto organickej látky. Platí to napr. pre sorpciu di-(2-etylhexyl) ftalátu (DEPH) v ústiach riek Conwy a Humber, ktorého  $\sigma \approx \sigma_{ads}$  (tab. 3.5). Na druhej strane, napr. pre sorpciu 2,2',5,5'-tetrachlórobifenylu v sedimentoch z ústí riek Dart a Humber zistili Turner & Rawling (2001), že konštanty  $\sigma_{ads}$  boli 3 až 5–krát vyššie ako konštanta  $\sigma$  stanovená z rozpustnosti 2,2',5,5'-tetrachlórobifenylu vo vode. Toto poukazuje na skutočnosť, že nárast v miere sorpcie tohto polutantu v závislosti na salinite sa nedá vysvetliť len priamym účinkom „vysolovania“ na rozpustnosť vo vode, ale pravdepodobne sa prejavuje aj nepriamy účinok cez zmeny vo vlastnostiach sedimentárnej organickej hmoty. V prírodných vodách prevažuje na povrchu sedimentov alebo suspendovaných častíc záporný náboj najmä vďaka prítomnosti disociovateľných

## KAPITOLA 3

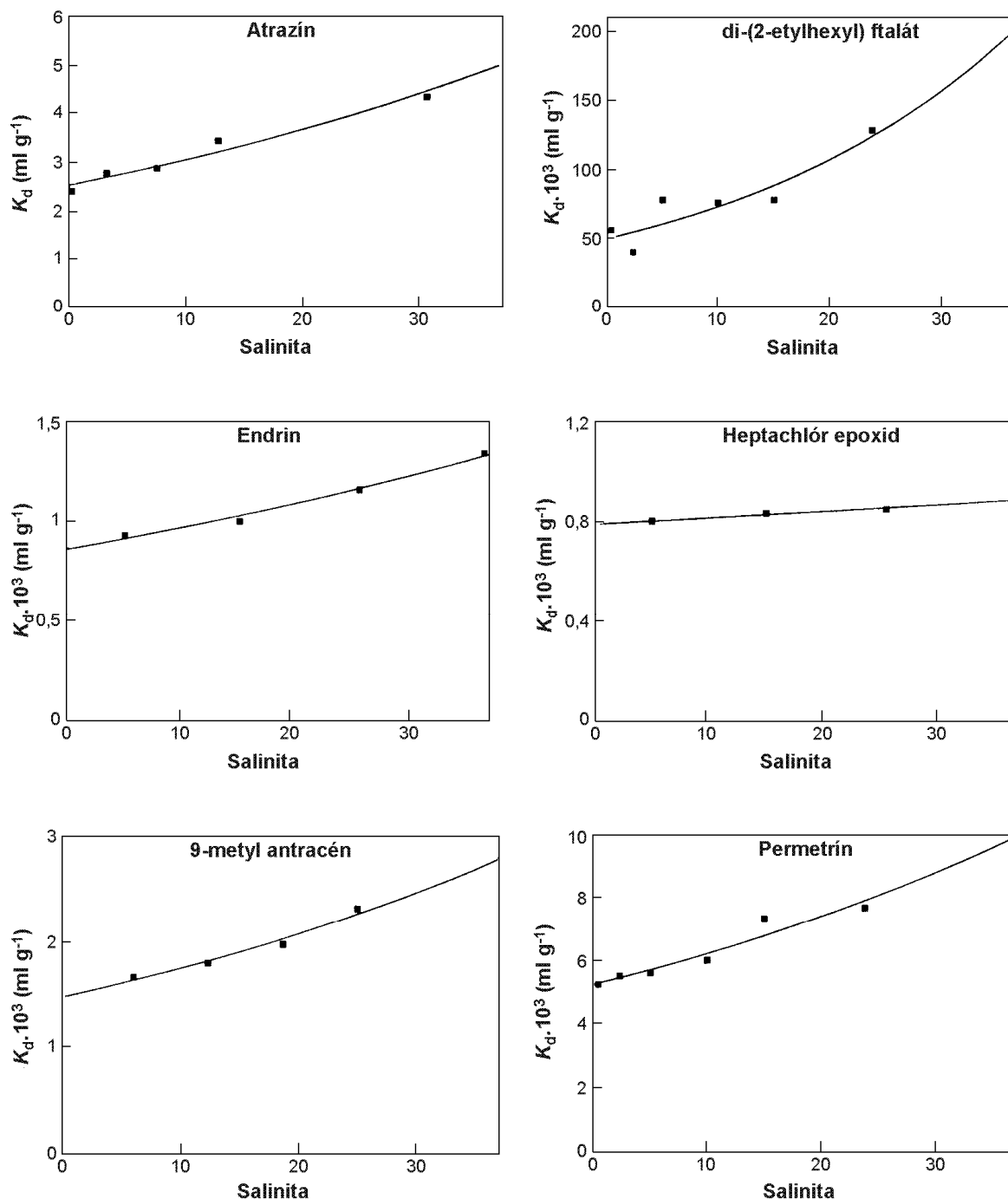
funkčných skupín v rámci organickej hmoty (Beckett & Le 1990; Wang et al. 1997). V prítomnosti rozpustených katiónov, najmä  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$ , je tento záporný náboj čiastočne kompenzovaný, čím dochádza k zníženiu veľkosti záporného náboja na povrchu sedimentárnych častíc (Hunter & Liss 1982; Muller 1996). Preto sa dá predpokladať, že s rastúcou salinitou rastie aj hydrofóbnosť povrchového filmu organickej hmoty, ktorá predstavuje pre sorpciu neutrálnych organických látok energeticky vhodnejšie prostredie. Okrem týchto zmien v nábojoch s rastúcou salinitou môžu interakcie medzi rozpustenými iónmi a sedimentárnou organickou hmotou viesť k napučiavaniu určitých oblastí organickej hmoty, čím dochádza k nárastu špecifického povrchu dostupného pre sorpciu neutrálnych organických látok (Means 1995) alebo k zmršťovaniu a zvinutiu funkčných skupín, čím sa vytvárajú hydrofóbne pseudomicely, ktoré poskytujú vhodné médium pre molekuly neutrálnych organických látok (Engbretson & Wandruszka 1998; Römkens & Dolfing 1998). Spomenuté zvinutie funkčných skupín prítomných v organickej hmote môže zapríčiniť aj čiastočné odkrytie povrchu minerálov a ich sorpčných pozícií, ktoré sa tak stávajú dostupné pre molekuly polutantu. Konečným výsledkom všetkých uvedených buď priamych alebo nepriamych účinkov indukovaných zvýšenou salinitou vodného prostredia je, že miera sorpcie uvažovanej organickej látky z vody v sedimentoch a suspendovaných časticiach sa zvyšuje s rastúcou koncentráciou rozpustených iónov vo vode (Zhao et al. 2004; Zeng et al. 2006; Xu & Li 2008, 2009; Xu et al. 2008a). Z hľadiska migrácie neutrálnych organických látok to znamená, že dochádza k redukcii ich transportu a toku zo sladkovodného prostredia do morí a oceánov, čo znižuje kontamináciu salinných ekosystémov prinášanú riečnymi vodami.

**Tabuľka 3.5** Hodnoty rozdeľovacích koeficientov v čistej vode  $K_d^0$ , sorpčných soľných konštánt  $\sigma_{\text{ads}}$  a pomerov  $\sigma_{\text{ads}}/\sigma$  pre rôzne sústavy pevná fáza – voda, ktoré simulovali skutočné pomery v ústiach riek viacerých oblastí sveta.

Organická látka	Rozsah salinity	$K_d^0$ ( $\text{l kg}^{-1}$ )	$\sigma_{\text{ads}}$ ( $\text{l mol}^{-1}$ )	$\sigma_{\text{ads}}/\sigma$	Zdroj
Atrazín	0,2-30,6	2,54	0,522	1,54	Apte & Rogers (1993)
Benzo(a)pyrén	0-35	241000	0,333	2,12	Hegeman et al. (1995)
Benzyl butyl ftalát	0-35	1930	1,140	-	Xu & Li (2009)
Di-(2-etylhexyl) ftalát	0,4-23,8	49900	1,080	0,86	Zhou & Rowland (1997)
		2200	2,100	1,68	Turner & Rawling (2000)
		2060	1,156	0,93	Zhou & Liu (2000)
Endrin	5-36	860	0,341	0,56	González-Dávila et al. (1995)
Heptachlór epoxid	5-36	790	0,091	0,16	González-Dávila et al. (1995)
Permetrín	0,4-23,8 ~0-26,3 0,6-30,6	5220	0,491	0,68	Zhou & Rowland (1997)
		3260	0,613	0,85	Zhou & Rowland (1997)
		615	0,766	1,06	Zhou & Rowland (1997)
2,2',5,5'-tetrachlóróbifenyľ	0,3-23,8 0,3-27 0,3-27	60200	0,480	4,14	Turner & Tyler (1997)
		159000	0,438	3,78	Turner & Rawling (2001)
		14700	0,625	5,39	Turner & Rawling (2001)
2,3,7,8-TCDD	0,3-23,8	243000	0,366	-	Turner & Tyler (1997)
Fenanttrén	~0-30 ~0-30 0-35 0-32	1,41	0,284	1,19	Brunk et al. (1997)
		2060	0,341	1,43	Brunk et al. (1997)
		1800	0,275	1,16	Hegeman et al. (1995)
		256	0,174	1,39	Sun et al. (2009)
Pyrén	~0-32	2090-3140 <sup>a</sup>	0,552 <sup>a,b</sup>	1,88	Means (1995)

<sup>a</sup>hodnoty získané z diagramov závislosti  $\log(K_d^{\text{sw}} / K_d^0)$  na [salt]; <sup>b</sup>priemerná hodnota z 8 experimentov.

## KAPITOLA 3



Obr. 3.30 Vzájomný vzťah medzi mierou sorpcie niektorých neutrálnych organických látok z tab. 3.5 v pevných fázach a salinitou vodného roztoku. Preložené krivky cez namerané body reprezentujú rovnicu (3.24), pričom zistené kvantitatívne veličiny z tohto preloženia sú uvedené v tab. 3.5.

### 3.5.5. Reziduálny uhlík a jeho úloha v sorpcii organických látok

Všeobecne sú formy reziduálneho uhlíka typické svojimi kondenzovanými, pevnými a aromatickými štruktúrami s vysokým obsahom elementárneho uhlíka a malým počtom polárnych funkčných skupín. Všeobecné znaky ich vzniku a vlastností sú uvedené v tab. 2.1 a tab. 3.6.



Potreba nových urbanizovaných území, infraštruktúry, poľnohospodárskej pôdy a čoraz väčšieho množstva energie v poslednom storočí viedla k rastúcej kvantite vypaľovania lesov a spaľovania fosílnych palív, čím sa výrazne zvýšil prísun rôznych foriem reziduálneho uhlíka, sadzí a popolčekov do životného prostredia (Griffin & Goldberg 1983). Keďže tieto formy uhlíka sú ľahko prenášané atmosférou, deponovaný reziduálny uhlík možno nájsť prakticky všade, v atmosfére (Cochrane 2003), v sladkovodných sedimentoch (Mitra et al. 2002; Hung et al. 2006), v morských sedimentoch (Gustafsson & Gschwend 1998; Middelburg et al. 1999) a v pôdach (Bucheli et al. 2004; Cornelissen et al. 2008; Nam et al. 2008). Mediánová hodnota obsahu reziduálneho uhlíka z celkového obsahu organického uhlíka pre viac ako 300 vzoriek sedimentov z rôznych oblastí sveta je 9% (quartilové rozpätie 5–18%) a pre pôdy (viac ako 120 vzoriek) sa uvádza 4% (quartilové rozpätie 2–13%). Bolo tiež zistené, že pôdy ovplyvnené požiarom a spaľovaním môžu obsahovať až 30–45% reziduálneho uhlíka z celkového obsahu organického uhlíka (Skjemstad et al. 1996; Schmidt et al. 1999; Glaser et al. 2000).

Na rozdiel od viacerých foriem reziduálneho uhlíka, uhlie nie je tak často prítomné v geologicky starších pôdach a sedimentoch, pretože nevyťažené uhlie je pochované hlbšie pod zemským povrchom. Uhlie je zastúpené častejšie v pôdach a sedimentoch riek a prístavov, ktoré boli alebo sú ovplyvnené ťažbou uhlia a jeho prepravou. Karapanagioti et al. (2000) zistil, že aluviálny sediment z Kanady obsahuje 3% uhoľných čiastočiek z celkového obsahu organickej hmoty. Pomocou optickej mikroskopie, Yang et al. (2008a) ukázali, že pôda z povodia rieky Mosel (Nemecko) obsahovala až 45 obj.% uhoľných čiastočiek. Podobne, uhlie tvorilo 15% podiel z celkového obsahu organického uhlíka v sedimente zo sedimentačnej oblasti rieky Rýn (Cornelissen et al. 2004a).

Kerogén je ešte bežnejšou zložkou prítomnou v zemskej kôre ako uhlie (Goldberg 1985). Hoci väčšina kerogénu sa nachádza v hlboko uložených rezervoároch (Senftle et al. 1993), býva prítomný v pôdach a sedimentoch. Ran et al. (2003) zistili, že 18,7% z celkovej organickej hmoty v sedimente (Borden, Kanada) tvorí kerogén. Song et al. (2002) uvádzajú, že jedna vzorka pôdy a tri vzorky sedimentov obsahovali 24 až 48% kerogénu.

### 3.5.5.1. Sorpcia v čistých formách reziduálneho uhlíka a geopolyméroch

Freundlichova adsorpčná izoterma [rovnica (3.5)] je najpoužívanejšia pri opise sorpcie organických látok v takýchto typoch organických materiálov, pretože zistené závislosti majú v prevažnej miere nelineárny (konvexný) tvar s hodnotami Freundlichovho exponentu  $1/n_f$  v rozpätí od 0,13 do 0,70 (Koelmans et al. 2006). Miera pútania neutrálnych organických látok v popolčekoch, sadziach, uhlí a kerogéne je v porovnaní s ich sorpciou v humínových látkach extrémne vysoká. Tab. 3.7 podáva literárny prehľad logaritmickej hodnôt  $K_{foc}$  (pozn.  $K_f$  vydelený hmotnostným podielom uhlíka  $f_{oc}$ ) pre fenantrén, tieto typy organických materiálov a na porovnanie pre humínové kyseliny. Fenantrén je modelová neutrálna organická látka, ktorá sa najčastejšie využíva pre štúdium veľkosti, mechanizmov a dôsledkov sorpcie organických látok v geosorbentoch. Aj keď je fenantrén len stredne hydrofóbnou látkou s hodnotou  $\log K_{ow} = 4,57$ , jeho značná miera sorpcie reziduálnym uhlíkom v porovnaní s humínovými látkami je porovnateľná so správaním mnohých ďalších, viac hydrofóbných látok (napr. Barring et al. 2002; Jonker & Koelmans 2002a). Preto možno predpokladať, že zistenia platné pre fenantrén sú tiež použiteľné pre širokú škálu iných, podobných organických látok.

## KAPITOLA 3

**Tabuľka 3.6** Vznik, vlastnosti a identifikácia rôznych foriem reziduálneho uhlíka a geopolymérov.

	vznik	zdroj	morfológia a štruktúra	odlišné črty	špecifický povrch (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )
<i>formy reziduálneho uhlíka</i>					
<i>sadze</i>	neúplné spaľovanie	fosilne palivá (doprava, priemysel, elektrárne, ústredné kúrenie), biomasa (elektrárne, lesné požiare, kúrenie drevom, sporáky na kravský trus a poľnohospodársky odpad) [1-10] <sup>a</sup>	hlavne konglomeráty aromatických vrstvičiek o veľkosti <μm vytvorených kondenzáciou acetylénových voľných radikálov do benzénových a benzoových špecii [2, 11-14]	štruktúra podobná k cibuli s medzivrstvovými vzdialenosťami ~4 Å [11] alebo < 20 Å [16], 20-90% uhlíka [11, 13, 15, 16]	medián = 63 a quartilové rozpätie = 39-90 [11-12, 15-18]
<i>popolčeky a drevné uhlie</i>	neúplné spaľovanie		častice o veľkosti 1-100 μm s identifikovateľnými morfológickými znakmi pôvodného materiálu [12, 15, 18, 19]	menej štruktúrne usporiadaný materiál s obsahom uhlíka 20-90% [12, 15]	medián = 201 a quartilové rozpätie 8-370 [12, 15, 18, 20-25]
<i>koks</i>	uhlie spálené v peci bez prístupu vzduchu na odstránenie prchavých zložiek	čierne uhlie	podobná k popolčekom		
<i>lampová čerň</i>	pevný zvyšok z vysoko-tepelného rozkladu ropy počas výroby plynu [26]	ropa	pravdepodobne podobná k popolčekom		
<i>atmosférické dechtové guľičky</i>	zvyšky z neúplného spaľovania biomasy [27]	biomasa	absencia mikroskopickej štruktúry	~90% uhlíka [27]	
<i>geopolyméry</i>					
<i>uhlie</i>	diagénéza a katagénéza rastlín; v štádiu zrelosti: rašelina, hnedé uhlie, čierne uhlie a antracit	vyššie terestriálne rastliny	neusporiadané makromolekuly v rôznom stupni kondenzácie; počas uhoľnatenia klesá počet funkčných skupín, obsah elementárneho a aromatického uhlíka rastie	50-90% uhlíka	medián = 2,4 a quartilové rozpätie 1,5-4,6 [15, 20, 21, 28-30]
<i>kerogén</i>	diagénéza a katagénéza baktérií a rias, obsah aromatického uhlíka (aromaticita) rastie a obsah alifatického uhlíka (alifaticita) klesá v poradí: typ I, typ II a typ III; kerogén typu III sa štruktúrne podobá na uhlie	baktérie a riasy	veľké neusporiadané makromolekuly kondenzovaných cyklických jadier spojených heteroatómovými väzbami alebo alifatickými reťazcami	medzivrstvové vzdialenosti ~3,4-3,7 Å, 70-90% uhlíka; funkčne definovaný ako organická hmota nerozpustná v organických rozpúšťadlách [31]	medián = 5,1 a quartilové rozpätie 3,4-11,7 [28, 32-35]

<sup>a</sup>1 – Goldberg (1985), 2 – Schmidt & Noack (2000), 3 – Masiello et al. (2002), 4 – Reddy et al. (2002), 5 – Simoneit (2002), 6 – Simoneit et al. (1999), 7 – Hays et al. (2002), 8 – Schauer & Cass (2000), 9 – Benner et al. (1995), 10 – Mandalakis et al. (2004), 11 – Gustafsson et al. (2001), 12 – Fernandes et al. (2003), 13 – Ishiguro et al. (1997), 14 – Stanmore et al. (2001), 15 – Jonker & Koelmans (2002a), 16 – Rockne et al. (2000), 17 – Bucheli & Gustafsson (2000), 18 – Nguyen et al. (2004), 19 – Griffin & Goldberg (1975), 20 – Karapanagioti et al. (2000), 21 – McLeod et al. (2004), 22 – Braida et al. (2003), 23 – Yang & Sheng (2003), 24 – Chun et al. (2004a), 25 – Chun et al. (2004b), 26 – Hong et al. (2003), 27 – Posfai et al. (2004), 28 – Kleineidam et al. (1999), 29 – Cornelissen & Gustafsson (2005a), 30 – LeBoeuf & Weber (1997), 31 – Tissot & Welte (1984), 32 – Young & Weber (1995), 33 – Weber & Young (1997), 34 – Yang et al. (2004), 35 – Song et al. (2002).

Ako vidieť z tab. 3.7, hodnoty  $\log K_{\text{foc}}$  pre fenantrén a humínové kyseliny sú približne o 2 jednotky nižšie ako  $\log K_{\text{foc}}$  pre fenantrén sorbovaný popolčkami, sadzami, uhlím a kerogénom a aj stanovené izotermy pre sústavy fenantrén – humínové kyseliny sú viac lineárne v porovnaní s izotermami fenantrénu a ostatných foriem organickej hmoty. Na základe hodnôt  $\log K_{\text{foc}}$  možno vyvodiť, že miera sorpcie fenantrénu ako aj ďalších príbuzných organických látok v humuse je priemerne 100– až 1000–krát nižšia ako vo formách reziduálneho uhlíka a organických geopolyméroch pri tej istej jednotkovej hmotnosti a pri rovnovážnej koncentrácii fenantrénu v roztoku  $1 \mu\text{g l}^{-1}$ . Uvedené konkrétne závery pre fenantrén všeobecne platia pre širokú škálu organických látok, ako sú ďalšie polycyklické aromatické uhl'ovodíky, polychlórované bifenyly, polychlórované dibenzo-*p*-dioxíny a furány, polybrómované difenylétery, benzén a chlórované benzény, chlórované alifatické uhl'ovodíky i herbicidy diurón, atrazín, klorazón a MCPA. To aké dôsledky môže mať táto účinná sorpcia organických látok na ich biologický rozklad, bioakumuláciu v rastlinách a živočíchoch a desorpciu bude diskutované ďalej v podkapitole 3.5.5.3.

Kvalitatívne vlastnosti reziduálneho uhlíka významne prispievajú k odlišnostiam v miere a priebehu sorpcie organických látok, takže určujú rozdiely v hodnotách  $K_{\text{foc}}$  a  $1/n_{\text{f}}$  pre tú istú organickú látku v rôznych typoch reziduálneho uhlíka. Bolo zistené, že sorpčná kapacita vzoriek kerogénu typu II pre PAU sa zvyšuje s klesajúcim pomerom O/C, to znamená, že viac diageneticky alterované vzorky kerogénu s nižšou polaritou majú vyššiu sorpčnú kapacitu pre PAU (Huang & Weber 1997; Yang et al. 2004). Podobné zistenie platí aj pre uhlie, keď s rastúcim stupňom preuhoľnenia sa zvýšila sorpčná kapacita v poradí lignit < hnedé uhlie < čierne uhlie < antracit pre viaceré neutrálne organické látky ako sú trichlóretylén, chlórované benzény a PAU (Grathwohl 1990; Abelman et al. 2005). S rastúcim stupňom preuhoľnenia sa zvyšuje špecifický povrch, objem mikropórov a znižuje sa obsah polárnych funkčných skupín na úkor aromatických štruktúr tvorených uhlíkom a vodíkom. Sorpčná kapacita viacerých foriem reziduálneho uhlíka vzniknutých spaľovaním biomasy závisí hlavne od druhu zdrojového materiálu a aktuálnej teploty spaľovania, pretože tieto dva činitele výrazne ovplyvňujú fyzikálno–chemické vlastnosti týchto organických materiálov a teda aj ich sorpčné charakteristiky. Keďže adsorpcia na pevné povrchy a na vnútorné steny mikro– a mezo–pórov sú pokladané za najdôležitejšie mechanizmy fixácie organických látok v geopolyméroch a v reziduálnom uhlíku (Cornelissen et al. 2005a), fyzikálne vlastnosti týchto adsorbentov ako špecifický povrch a objem mikropórov môžu byť vhodným ukazovateľom ich schopnosti adsorbovať organické látky. Všeobecne platí, že so stúpajúcou teplotou pri pyrolýze biomasy rastie špecifický povrch a objem mikropórov vzniknutých popolčkov (tab. 3.8) (Chun et al. 2004a; James et al. 2005; Bornemann et al. 2007; Sun & Zhou 2008), avšak po prekročení určitej „kritickej“ teploty môže dôjsť k opätovnému znižovaniu špecifického povrchu a mikropórového objemu pravdepodobne v dôsledku kolapsu časti jemných pórovitých štruktúr (Chun et al. 2004a; James et al. 2005). Ako si možno všimnúť z tab. 3.8, sorpčná kapacita popolčkov pre rôzne organické látky bola v týchto štúdiách determinovaná najmä špecifickým povrchom (Chun et al. 2004a; Bornemann et al. 2007) alebo kombináciou ich viacerých vlastností ako sú špecifický povrch, obsah organického uhlíka, kontaktná plocha v sústave sorbát–sorbent, chemické zloženie povrchu sorbentov a pod. (van Noort et al. 2004; James et al. 2005; Nyazi et al. 2005; Choi & Al-Abed 2009).

## KAPITOLA 3

**Tabuľka 3.7** Freundlichove kvantitatívne ukazovatele pre sorpciu fenantrénu rozličnými formami reziduálneho uhlíka, geopolyméri a humínovými látkami. Všetky hodnoty  $K_{foc}$  sú vyjadrené v jednotkách  $(\mu\text{g kg}_{oc}^{-1})/(\mu\text{g l}^{-1})^{1/n_f}$ .

materiál	$\log K_{foc}$	$1/n_f$	$N^a$	Literárny zdroj
<i>formy reziduálneho uhlíka</i>				
4 vzorky jazerných sedimentov izolované drevné uhlie	4,6–5,4	0,54	4	Cornelissen et al. (2004a)
čisté drevné uhlie	5,5	0,57	1	Karapanagioti et al. (2000)
čisté drevné uhlie	5,6	0,58	1	Kleineidam et al. (2002)
prírodné a umelo pripravené popolčeky	5,0–7,3	0,13–0,60	18	James et al. (2005)
drevné uhlie pripravené umelo z pilín	7,1–7,96	0,42–0,47	3	Sun & Zhou (2008)
2 vzorky kontaminovaných pôd	6,0–7,1	nm <sup>b</sup>	2	Brändli et al. (2008)
pôdy a sedimenty	5,6–6,4	0,56–0,79	12	Accardi-Dey & Gschwend (2003)
čisté sadze	5,6–6,4	nm	5	Jonker & Koelmans (2002a)
opakne častice	5,6–6,8	nm	10	Karapanagioti et al. (2001)
čisté sadze z nafty	5,7	1,00	1	Bucheli & Gustafsson (2000)
spálený kerogén	5,7; 5,9	0,30; 0,24	2	Yang et al. (2004)
čisté drevné uhlie	6,3	nm	1	Jonker & Koelmans (2002a)
<i>uhlie</i>				
uhlie izolované z pôd a hornín	4,7; 5,1	0,78; 0,78	2	Kleineidam et al. (1999)
čisté vzorky uhlia	5,1; 5,2	0,59; 0,79	2	Kleineidam et al. (2002)
čisté vzorky uhlia	5,4–6,0	0,66–0,79	5	Cornelissen & Gustafsson (2005a)
opakne častice	5,6–6,8	nm	10	Karapanagioti et al. (2001)
uhlie izolované zo sedimentu	6,3	0,55	1	Karapanagioti et al. (2000)
uhlie (Pittsburgh)	6,5	0,56	1	Johnson et al. (2001)
hustotné podiely pôdy obsahujúce uhlie	5,1–5,4	0,61–0,68	4	Yang et al. (2008a)
čisté uhlie	6,6	nm	1	Jonker & Koelmans (2002a)
<i>kerogén a bridlice</i>				
kerogén (Green River a Pula)	5,4; 5,4	0,76; 0,74	2	Salloum et al. (2002)
kerogén izolovaný zo sedimentu (Borden)	5,8	0,69	1	Ran et al. (2003)
bituminózna bridlica	5,8	0,74	1	Kleineidam et al. (1999)
kerogén izolovaný z bridlic (Lachine, Nordwood, Paxton)	6,5–6,7	0,45–0,62	3	Huang & Weber (1997)
bridlica	6,5	0,56	1	Johnson et al. (2001)
<i>humínové látky</i>				
humínové kyseliny izolované z pôd	4,07–4,25	0,86–0,93	6	Xing (2001)
humínové kyseliny izolované z pôdy	4,15	0,84	1	Chen et al. (2007)
humínové kyseliny extrahované z pôd	3,8–4,4	1,00	4	Xu et al. (2006)
humínové kyseliny izolované z kompostu, pôdy a rašeliny	4,15–4,43	1,00	3	Simpson et al. (2003)
humínové kyseliny z rašelínovej pôdy	4,28	0,91	1	Wen et al. (2009)

<sup>a</sup>N = počet vzoriek; <sup>b</sup>nm = nestanovený Freundlichov exponent.

Sorpcia organických látok uhlíkatými materiálmi závisí aj na vlastnostiach týchto látok. Ukazuje sa, že geometrické usporiadanie molekúl sorbátu zohráva dôležitú úlohu v sorpcii, pretože (1) hodnoty  $K_{foc}$  pre substituované polychlóvané bifenyly s rovinným usporiadaním boli ~10–krát vyššie ako tie pre orto substituované, nerovinné PCB s približne rovnakým  $K_{ow}$  (Jonker & Koelmans 2002a; Bucheli & Gustafsson 2003; Cornelissen et al. 2004b), (2) v porovnaní s polychlóvanými dibenzo-*p*-dioxínmi (PCDD) s podobným  $K_{ow}$ , polychlóvané dibenzofurány (PCDF) mali tiež vyššie hodnoty rozdeľovacích koeficientov (Bärring et al. 2002; Cornelissen et al. 2008) a ich koncentrácie v pôdach a sedimentoch boli v štatisticky významnejšom vzťahu s obsahmi reziduálneho uhlíka ako s obsahmi celkovej organickej hmoty (Persson et al. 2002) a (3) hodnoty rozdeľovacích koeficientov pre rovinné organické látky vo vzorke sladkovodného sedimentu s reziduálnym uhlíkom boli celkovo vyššie ako pre nerovinné organické látky s približne rovnakým  $K_{ow}$  (Jonker & Smedes 2000; Cornelissen et al. 2005b). Odlišnosti v sorpcii medzi PCDD a PCDF pravdepodobne súvisia s rozdielmi v ich geometrii, presnejšie v torzných (krútiacich) uhloch. *Ab initio* výpočet

## KAPITOLA 3

ukázal, že v prípade PCDD je tento uhol významne menší ako  $180^\circ$ , ale nie pre PCDF. Z toho vyplýva, že dosiahnutie rovinného usporiadania v priebehu sorpcie vo formách reziduálneho uhlíka je energeticky menej výhodné pre PCDD ako pre PCDF, čo sa prejaví nižšími hodnotami rozdeľovacích koeficientov PCDD (obr. 3.31a).

Zaujímavý je rozdiel v sorpcii dvoch herbicídov s nerovinným usporiadaním, atrazínu a diurónu reziduálnym uhlíkom izolovaným zo vzorky sedimentu. Sorpčná afinita atrazínu k izolovanému sorbentu bola približne rovnaká ako jeho afinita k celkovej organickej hmote v sedimente, zatiaľ čo miera sorpcie diurónu v izolovanom reziduálnom uhlíku bola vyššia v porovnaní s celkovou organickou hmotou (Yang & Sheng 2003; Cornelissen et al. 2005b). Zvýšená miera sorpcie diurónu reziduálnym uhlíkom vedie k záveru, že stabilná, úplne rovinná štruktúra nie je nevyhnutnou podmienkou extenzívnej sorpcie v reziduálnych formách uhlíka. Molekulové výpočty ukázali, že tento rozdiel v sorpcii medzi atrazínom a diurónom nemá priamu súvislosť s ich štruktúrnymi a geometrickými vlastnosťami. Skôr sa ukazuje, že dôležitú úlohu zohráva schopnosť danej molekuly dosiahnuť rovinné usporiadanie po interakcii s reziduálnym uhlíkom.

**Tabuľka 3.8** Umelo pripravené popolčeky z rôznych druhov rastlín a kerogény pri rôznych teplotách a ich vybrané fyzikálno-chemické vlastnosti. Prevzaté z prác Yang et al. (2004), James et al. (2005), Bornemann et al. (2007) a Sun & Zhou (2008).

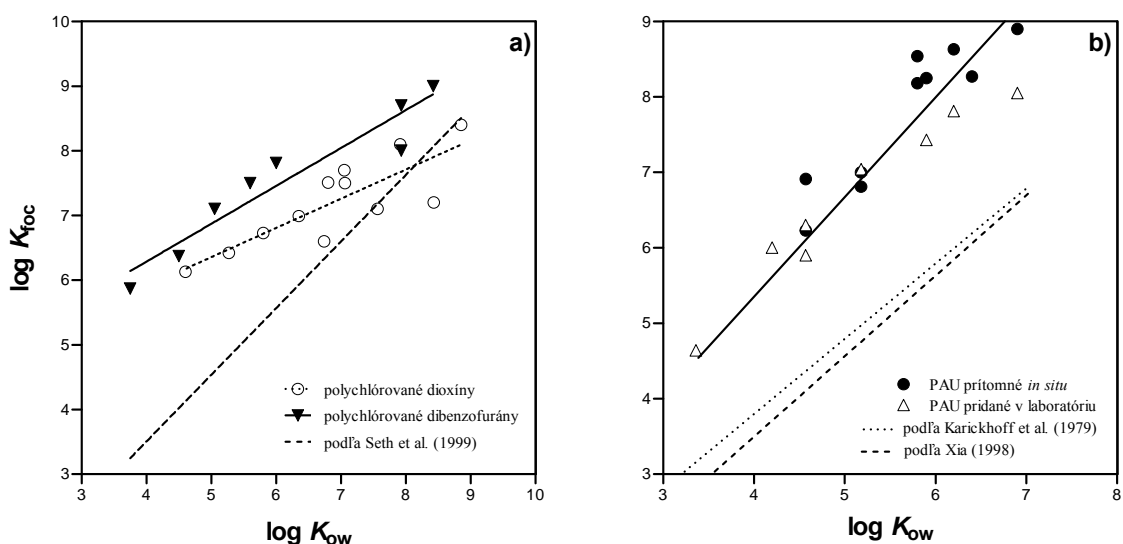
Vzorka	Zdrojový materiál a testovaná látka	Teplota (°C)	$f_{oc}^a$	Špecifický povrch (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Mikropórový objem (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> )	log $K_{foc}^c$
B-300	<i>Breza bradavičnatá</i>	300	0,76	2,3	0,0001	5,8-6,2
B-400	fenantrén	400	0,81	3,0	0,0011	5,8-6,0
B-500		500	0,81	6,5	0,0024	5,7-6,1
B-600		600	0,67	5,6	0,0018	5,5-6,1
B-700		700	0,78	430	0,18	7,0-7,3
B-820		820	0,81	66	0,002	7,0-7,2
PS-300	<i>Borovica lesná</i>	300	0,61	1,0	0,0000	5,4-5,8
PS-380	fenantrén	380	0,69	1,3	0,0007	5,5-5,9
PS-450		450	0,68	3,6	0,0009	6,1-6,2
PS-500		500	0,75	320	0,16	7,1-7,3
AA-450	<i>Araukária andská</i> fenantrén	450	0,79	397	0,19	6,5-6,7
PT-1	<i>Phalaris tuberosa</i>	250	-	4	-	56,6 <sup>d</sup>
PT-2	benzén	450	-	20	-	-
PT-3		850	-	371	-	452,5
BK-1	<i>Blahovičník kamadulenský</i>	250	-	8	-	63,1
BK-2	benzén	450	-	34	0,0038	60,9
BK-3		850	-	605	0,2469	981,7
PC1	<i>Čínska borovica</i>	400 <sup>b</sup>	0,65	15,6	-	7,38
PC2	fenantrén		0,73	25,9	-	7,26
PC3			0,69	26,8	-	8,12
XFL1	<i>Lignit</i>	200	0,62	6,04	-	5,99
XFL2	fenantrén	250	0,64	2,69	-	6,09
XFL3		300	0,65	3,79	-	6,38
XFL4		350	0,70	4,71	-	6,39
XFL5		400	0,75	7,69	-	5,96
XFL6		450	0,78	10,7	-	5,74
XFL7		500	0,81	17,1	-	5,86

<sup>a</sup>hmotnostný podiel organickeho uhlíka v sorbente; <sup>b</sup>teplota pri príprave týchto popolčekov bola rovnaká, menil sa len čas prípravy: PC1 – 0,5 hod., PC2 – 4 hod. a PC3 – 8 hod.; <sup>c</sup> $K_{foc}$  predstavuje  $K_{oc}$  (l kg<sup>-1</sup>) pre  $C_i = 1 \mu\text{g l}^{-1}$ ; <sup>d</sup>Hodnoty  $K_f$  s jednotkami (mg g<sup>-1</sup>)/(mg ml<sup>-1</sup>)<sup>nf</sup> namiesto  $K_{foc}$ .

## KAPITOLA 3

Významné postavenie v sorpcii organických látok v rôznych geopolyméroch a formách reziduálneho uhlíka má aj ich hydrofóbnosť vyjadrená rozdeľovacím koeficientom  $n$ -oktanol – voda. Všeobecne platí, že miera sorpcie danej skupiny organických látok sa zvyšuje s rastúcou hydrofóbnosťou. Niektoré ukážky takýchto kladných vzťahov sú znázornené na obr. 3.31a,b.

V odbornej literatúre sa najčastejšie uvažuje s dvomi väzbovými mechanizmami pre sorpciu organických látok v týchto materiáloch. Prvé sú disperzné sily pôsobiace medzi elektrónmi sorbátu a sorbentu, ktoré do veľkej miery ovplyvňujú veľkosť interakcie medzi hydrofóbnym polutantom a určitým druhom reziduálneho uhlíka. Účinnosť týchto disperzných síl závisí od separačnej vzdialenosti medzi sorbátom a sorbentom (Schwarzenbach et al. 2003). Predpokladá sa, že v mechanizme sorpcie formami reziduálneho uhlíka sa uplatňuje aj skupenská premena, čím sorbované organické látky nadobúdajú polopevné skupenstvo (Gustafsson & Gschwend 1997) alebo dosiahnu dvojrozmerné usporiadanie (Van Noort 2003). Takmer rovinné usporiadanie obmedzuje translačný pohyb molekúl sorbátu v jednom z troch rozmerov a rotačný pohyb v dvoch z troch rozmerov.



**Obr. 3.31** Vybrané experimentálne hodnoty rozdeľovacích koeficientov pre **a)** polychlórované dibenzo- $p$ -dioxíny a dibenzofurány v sadziach a popolčkoch a **b)** polycyklické aromatické uhľovodíky pôvodne prítomné v skúmaných sadziach a popolčkoch (PAU prítomné *in situ*) a umelo pridané k uvedeným sorbentom (PAU pridané v laboratóriu) ako funkcia hydrofóbnosti (vyjadrená rozdeľovacím koeficientom  $n$ -oktanol – voda,  $K_{ow}$ ) a ich porovnanie s vypočítanými hodnotami  $K_{oc}$  podľa uniparametrických korelácií  $\log K_{oc} = 1,03\log K_{ow} - 0,61$  (Seth et al. 1999),  $\log K_{oc} = 1,06\log K_{ow} - 0,72$  (Xia 1998) a  $\log K_{oc} = 1,00\log K_{ow} - 0,21$  (Karickhoff et al. 1979). Hoci aj hodnoty  $K_{foc}$  kladne korelujú s  $K_{ow}$ , sú rádo vo 100– až 1000–násobne vyššie ako vypočítané hodnoty  $K_{oc}$  podľa uniparametrických korelácií typu  $\log K_{ow} - \log K_{oc}$ . Hodnoty  $K_{foc}$  pre PAU sú prevzaté z prác Bucheli & Gustafsson (2000), Jonker & Koelmans (2001, 2002a) a James et al. (2005) a pre PCDD a PCDF zo štúdií Barring et al. (2002) a Cornelissen et al. (2008).

V sorpcii organických látok uhlíkatými materiálmi má pravdepodobne významnú úlohu aj donor–akceptorové viazanie v rámci  $\pi$ -elektrónov. Zatiaľ je len niekoľko experimentálnych zistení, ktoré by mohli potvrdiť existenciu tohto väzbového mechanizmu. Chun et al. (2004a) zaznamenali vyššiu mieru sorpcie nitrobenzenu vo vzorkách popolčiek v porovnaní s benzénom a Zhu et al. (2005a) zistili, že sorpcia nitrotoluénov v popolčkoch je vyššia v porovnaní s nepolárnymi alkyl-substituovanými benzénmi, teda látkami, ktoré menej ochotne darujú  $\pi$ -elektróny. Druhý z dôkazov je, že sorpcia  $\pi$ -elektrón donorových

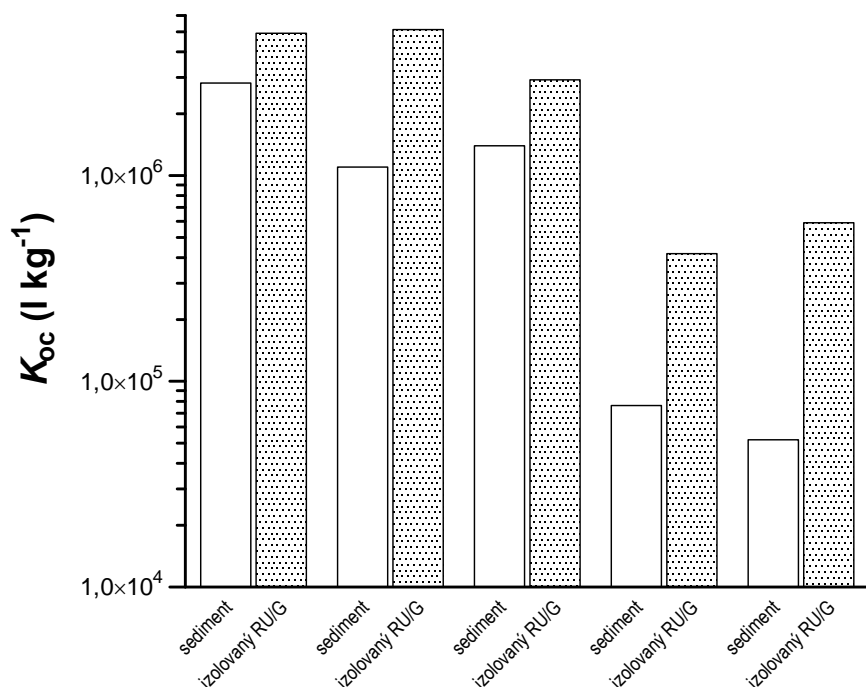
látok, pentametylbenzénu, naftalénu a fenantrénu v pôde obsahujúcej reziduálny uhlík sa zvýšila s poklesom pH, zatiaľ čo vplyv pH sa vôbec neprejavil v prípade látok, ktoré nie sú donormi  $\pi$ -elektrónov, trans-1,2-dichlórcyklohexánu, hexachlór-1,3-butadiénu, 1,2,4-trichlórbenzénu, 2,2',5,5'-tetrachlórbifenyly a 3,3',4,4'-tetrachlórbifenyly (Zhu et al. 2004a).

V rámci uhlíkatých materiálov sa v literatúre vyčleňujú dva typy sorpčných miest a dva spôsoby fixácie organických látok: (1) pomerne stabilný, rovinný, aromatický povrch sorbentu a teda adsorpcia na povrch a (2) úzke mikropóry a medzivrstvové priestory vo vnútri sorbentu a teda sorpcia v týchto miestach a na ich povrchy. Okrem toho sa ešte definujú aj ďalšie sorpčné miesta, tzv. „oklúzne“, ktoré predstavujú nedostupné mikropóry (McGroddy & Farrington 1995; Gustafsson et al. 1997; Jonker & Koelmans 2002b). Existencia takýchto miest vychádza zo zistení, že desorpcia PAU zo sadzí a podobných materiálov je veľmi pomalá (desiatky až stovky rokov; Jonker et al. 2005) a extrakcia PAU zo sadzí je kvantitatívne málo účinná (Jonker & Koelmans 2002b). K experimentálnym dôkazom potvrdzujúcim adsorpciu na vonkajšom povrchu patria zistenia, že (1) rozdeľovacie koeficienty normalizované na veľkosť špecifického povrchu skúmaných sorbentov pre daný PAU a sériu rozdielnych foriem reziduálneho uhlíka sú takmer rovnaké (Bucheli & Gustafsson 2000), (2) pozorované maximálne sorpčné kapacity viacerých foriem reziduálneho uhlíka sa zhodujú s vypočítaným počtom molekúl sorbátu adsorbovaných na povrchu v jednej vrstve (Cornelissen & Gustafsson 2004) a (3) PAU sú fixované na vonkajšom povrchu dreveného uhlia ako zistili Ghosh et al. (2000) pomocou elektrónovej mikroskopie. Sorpcia v mikropóroch prítomných vo vnútri sorbentu vychádza zo zistenia, že objem sorbovaných PAU vo viacerých vzorkách uhlia a dreveného uhlia bol rovnaký ako mikro- a mezopórovitý objem týchto sorbentov (Kleineidam et al. 2002) a že maximálna sorpčná kapacita uhlia voči fenantrénu (Cornelissen & Gustafsson 2005a) dosahuje a niekedy dokonca prevyšuje sorpčnú kapacitu iných foriem reziduálneho uhlíka (Cornelissen & Gustafsson 2004), pričom špecifický povrch uhlia je oveľa menší ako pre formy reziduálneho uhlíka (tab. 3.6). A nakoniec k experimentálnym dôkazom, ktoré môžu byť v súlade s obidvomi spôsobmi sorpcie (adsorpcia na vonkajšie povrchy a sorpcia v póroch a medzivrstvových priestoroch) možno zaradiť tieto zistenia: (1) extrakcia PAU zo sadzí a popolčiekov je účinná len pri použití špecifických zmesí organických rozpúšťadiel, ktoré vyvolávajú zväčšenie objemu ich štruktúry, čím zároveň dochádza k zvýšeniu prístupnosti sorpčných miest (Jonker & Koelmans 2002b) a (2) priamo-úmerné vzťahy medzi rozdeľovacími koeficientmi a priemerným pórovitým objemom uhlíkatých materiálov, pričom tieto pórovité objemy sú v priamo-úmernom vzťahu so špecifickým povrchom (Jonker & Koelmans 2002a; Mastral et al. 2002).

Už spomenutý vplyv geometrie molekúl organických látok sa dá vysvetliť sorpciou na obidva druhy sorpčných miest prítomných v reziduálnom uhlíku. Väčšia separačná vzdialenosť medzi miestami na povrchu a organickou látkou s nerovinnou geometriou pravdepodobne zoslabuje disperzné elektrónové sily s plochým, aromatickým povrchom uhlíkatých materiálov. Organické látky s nerovinnou geometriou môžu byť tiež príliš „hrubé“ na to, aby vošli do väčšiny mikropórov a „oklúzných“ miest prítomných v takýchto materiáloch, zatiaľ čo hrúbka organických látok s rovinnou geometriou je menšia ako priemerná veľkosť mikropórov (Jonker & Koelmans 2002a; Van Noort et al. 2004). Priemerná medzivrstvová vzdialenosť v naftových sadziach zistená transmisnou elektrónovou mikroskopiou, čo je vzdialenosť od stredu rovín dvoch rovnobežných  $\pi$  systémov, je 4,1 Å (Gustafsson et al. 2001) a stanovená šírka mikropórov prítomných v reziduálnom uhlíku (4–10 Å; Cornelissen et al. 2004b) sa zhoduje s molekulovou hrúbkou mnohých organických látok (Van Noort et al. 2003).

### 3.5.5.2. Sorpcia reziduálnym uhlíkom a geopolymérami: dôsledky pre distribúciu organických látok v životnom prostredí

Sorpcia neutrálnych organických látok v pôdach a sedimentoch, ktoré obsahujú ktorúkoľvek formu reziduálneho uhlíka alebo geopolyméru sa komplikuje tou skutočnosťou, že časť aktívnych sorpčných miest na povrchu alebo vo vnútri reziduálneho uhlíka/geopolyméru je zablokovaná, resp. obsadená prítomnými organickými látkami v pôdach a sedimentoch ako sú napr. lipidy, humínové látky a iné pôvodne prítomné organické látky (Huang & Weber 1997; Cornelissen & Gustafsson 2004; Kwon & Pignatello 2005; Wen et al. 2009) alebo reziduálny uhlík a geopolyméry sú uzatvorené v mineráloch pôd a sedimentov (Holmén & Gschwend 1997; Ran et al. 2003). Dôsledkom tohto blokovania/uzatvorenia je zníženie miery sorpcie organických látok v pôdach a sedimentoch s výskytom reziduálneho uhlíka alebo geopolymérov v porovnaní s ich čistými izolovanými formami. Na obr. 3.32 sú znázornené prostredníctvom hodnôt  $K_{oc}$  takéto rozdiely pre sorpciu fenantrénu v sedimentoch a v čistých organických materiáloch, ktoré boli izolované z týchto sedimentov. Z uvedených výsledkov (obr. 3.32) vyplýva, že sorpčná kapacita izolovaných kerogénov a reziduálneho uhlíka zo sedimentov je vyššia ako zodpovedajúcich sedimentov, avšak aj sorpčná kapacita týchto sedimentov zostáva vysoká v porovnaní s pôdami a sedimentmi, ktoré takéto formy organickej hmoty neobsahujú. Obr. 3.33 kompiluje hodnoty  $K_{foc}$  a  $K_{oc}$  pre sorpciu polycyklických aromatických uhľovodíkov v pôdach a sedimentoch, v ktorých sú, resp. nie sú prítomné geopolyméry (kerogén a uhlie) alebo formy reziduálneho uhlíka.

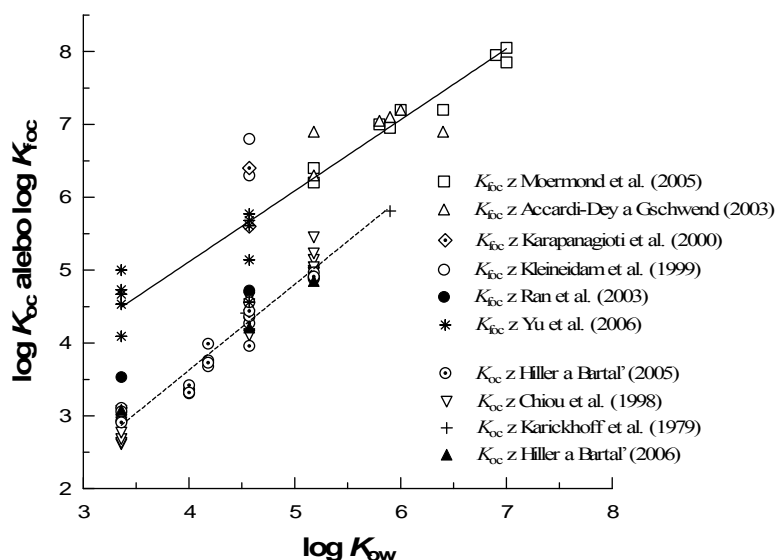


**Obr. 3.32** Porovnanie sorpcie fenantrénu v sedimentoch, ktoré obsahujú určité množstvo reziduálneho uhlíka (RU) alebo geopolymérov (G) s jeho sorpciou v RU alebo G izolovaných z príslušných sedimentov. Je zrejmé, že miera sorpcie v sedimentoch je nižšia ako v izolovaných RU a G. Hodnoty  $K_{oc}$  pre  $C_i = 1\ \mu g\ l^{-1}$  sú prevzaté z prác Huang & Weber (1997), Ran et al. (2003) a Cornelissen & Gustafsson (2004).



### KAPITOLA 3

Podiel, ktorým prispievajú geopolyméry a formy reziduálneho uhlíka k celkovej sorpcii organických látok v pôdach a sedimentoch môže byť veľmi premenlivý a výrazne závisí od ich obsahu v danej pôde/sedimente, od veľkosti rozdeľovacieho koeficientu pre sústavu čistý geopolymér/reziduálny uhlík – organická látka a koncentrácie organickej látky vo vode. Napr. Ran et al. (2003) na základe experimentov vypočítali, že kerogén, ktorý bol v piesčitom sedimente prítomný len v stopových množstvách ( $\sim 40 \text{ mg kg}^{-1}$ ), prispieval najviac k celkovej sorpčnej kapacite tohto sedimentu pre fenantrén, pričom v percentuálnom vyjadrení tento podiel predstavoval 36-69% v závislosti od koncentrácie fenantrénu vo vodnom roztoku. Cornelissen et al. (2005b) zistili, že viac ako 50% sorpčnej kapacity sedimentu z jazera Ketelmeer (Holandsko) voči viacerým organickým látkam tvorí tepelne premenená organická hmota, ktorej percentuálne zastúpenie v tomto sedimente bolo 13% z celkového organického uhlíka. Popolčeky zo spaľovania zvyškov poľnohospodárskych plodín po zbere úrody sú tiež účinným adsorbentom viacerých herbicídov aplikovaných do poľnohospodárskych pôd, napr. diurónu (Yang & Sheng 2003), klomazónu (Xu et al. 2008b), ale aj disociovateľných herbicídov ako je MCPA (Hiller et al. 2007, 2009b), pričom už pri nízkom obsahu v pôde prispievajú k celkovej sorpcii viac ako 50%. Celkovo je možné konštatovať, že rozdielne formy reziduálneho uhlíka, ktorých mediánové obsahy

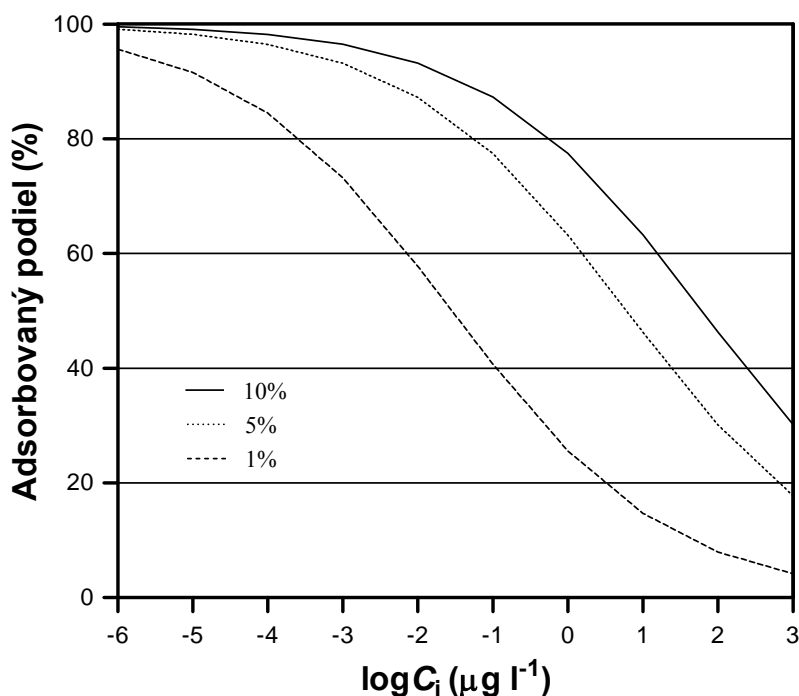


**Obr. 3.33** Porovnanie rozdeľovacích koeficientov pre sorpciu polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAU) v pôdach a sedimentoch, ktoré neobsahujú reziduálny uhlík alebo geopolyméry ( $K_{oc}$ ) s rozdeľovacími koeficientmi ( $K_{foc}$ ) pre pôdy a sedimenty, v ktorých sú prítomné takéto formy organickej hmoty. Je vidieť, že miera sorpcie toho istého PAU je 10– až 100–krát vyššia v pôdach/sedimentoch s prítomnými RU/G.

v pôdach a sedimentoch sú 4% pre pôdy a 9% pre sedimenty z celkového obsahu organického uhlíka, tvoria viac ako 50% sorpčnej kapacity pôd a sedimentov pre väčšinu vo vode rozpustených organických látok pri koncentráciách menej ako  $100 \mu\text{g l}^{-1}$  (Koelmans et al. 2006). Nakoľko bežné koncentrácie organických látok v prírodných vodných roztokoch sú väčšinou oveľa nižšie (rádovo v tisícinách až jednotkách  $\mu\text{g l}^{-1}$ ), dá sa očakávať, že vo väčšine prípadov budú formy reziduálneho uhlíka a geopolyméry prevládajúcim adsorbentom organických látok v pôdach a sedimentoch, ktoré sa nachádzajú v znečistených, priemyselných a banskou činnosťou ovplyvnených oblastiach, kde ich obsahy môžu byť pomerne vysoké. Obr. 3.34 prevzatý zo štúdie Koelmans et al. (2006) ukazuje vypočítané

### KAPITOLA 3

percentuálne podiely fluoranténu a pyrénu adsorbované reziduálnym uhlíkom v hypotetickom sedimente v závislosti od koncentrácie fluoranténu a pyrénu vo vodnom roztoku a od podielu reziduálneho uhlíka z celkového organického uhlíka v sedimente. Je vidieť, že už pri obsahu reziduálneho uhlíka 1 hmot.% z celkového organického uhlíka v sedimente a pri koncentrácii pod  $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ , reziduálny uhlík sa stáva prevládajúcim sorbentom prítomných organických látok v sedimente a teda viaže viac ako 50% z ich celkového množstva. Naopak, keď sa stále uvažuje so sedimentom, ktorý obsahuje 1% reziduálneho uhlíka z TOC, pri vyšších koncentráciách organických látok v roztoku začína prevládať sorpcia v „normálnej“ organickej hmote, pretože dochádza k úplnému obsadeniu sorpčných miest prítomných v reziduálnom uhlíku čoraz väčším počtom prítomných molekúl rozpustených organických látok. Avšak pri náraste obsahu reziduálneho uhlíka na 5% z TOC v sedimente, čo je stále nižší obsah ako mediánová hodnota 9%, sorpcia reziduálnym uhlíkom prevláda nad sorpciou v „normálnej“ organickej hmote až do koncentrácií  $10 \mu\text{g l}^{-1}$ . Treba poznamenať, že takéto koncentrácie perzistentných organických polutantov sú charakteristické práve pre znečistené povrchové vody a pre pórové roztoky znečistených pôd a sedimentov.



**Obr. 3.34** Vypočítané príspevky foriem reziduálneho uhlíka/geopolymérov k celkovej sorpcii fluoranténu a pyrénu v hypotetickej pôde/sedimente, ktorá obsahuje 1%, 5% a 10% uhlíkatých materiálov z celkového organického uhlíka (TOC). Výpočty boli urobené s nasledujúcimi hodnotami veličín:  $K_{ow} = 5,2$ ,  $K_{oc} = 10^{4,92}$ ,  $K_{foc} = 10^{6,46}$  a  $1/n_f = 0,70$ . Už pri obsahu reziduálneho uhlíka 1 hmot.% z TOC, tieto uhlíkaté materiály adsorbujú prevládajúci podiel vo vode rozpustených PAU s koncentraciou pod  $0,1 \mu\text{g l}^{-1}$ . Pri obsahu reziduálneho uhlíka 10 hmot.% z TOC a pri koncentrácii PAU menej ako  $0,01 \mu\text{g l}^{-1}$  ostatné komponenty pôd/sedimentov (najmä organická hmota) takmer vôbec neprispievajú k celkovej sorpcii týchto PAU a jediným sorbentom sa stávajú prítomné uhlíkaté materiály. Upravené podľa Koelmans et al. (2006).

Je vidieť, že celková sorpcia neutrálnych organických látok v pôdach a sedimentoch môže byť v mnohých prípadoch spôsobená hlavne ich sorpciou formami reziduálneho uhlíka a geopolymérmí, a to aj napriek ich nízkym obsahom v pôdach a sedimentoch. Dá sa preto predpokladať, že koncentrácie organických látok v pôdach alebo sedimentoch danej oblasti

budú v kladnom vzájomnom vzťahu s obsahmi reziduálneho uhlíka týchto pôd alebo sedimentov, ak organické látky pochádzajú z rovnakého zdroja ako tieto formy reziduálneho uhlíka (napr. pri spaľovaní vznikajú súčasne viaceré formy reziduálneho uhlíka a PAU a PCDD/PCDF). Je to analogické k prípadom, pri ktorých priestorová distribúcia a koncentrácie perzistentných organických polutantov v pôdach a sedimentoch bez reziduálnych foriem uhlíka často kladne korelujú s celkovým obsahom organickej hmoty. Do dnešnej doby už mnohé štúdie ukázali, že distribúcia viacerých skupín organických látok (napr. hexachlórbenzény, polychlórované naftalény (PCN), PAU, PCB, polybrómované difenylétery (PBDE), PCDD, PCDF) koreluje kladne s obsahmi reziduálneho uhlíka v morských sedimentoch (Persson et al. 2002, 2005; Oen et al. 2006a), v pôdach (Ma et al. 2008; Nam et al. 2008; Yang et al. 2008b) a v sladkovodných sedimentoch (Gustafsson et al. 1997; Buckley et al. 2004; Hung et al. 2006). Navyše Ghosh et al. (2000), Rockne et al. (2002), Hong et al. (2003) a Yang et al. (2008b) pozorovali, že práve tá zrnitostná frakcia pôd a sedimentov s prítomnými reziduálnym uhlíkom alebo uhlím, ktorá zároveň tvorila len malý hmotnostný podiel v porovnaní s ostatnými zrnitostnými frakciami, obsahovala väčšinu naviazaných organických látok. Všetky tieto zistenia znovu potvrdzujú prevládajúcu úlohu viacerých foriem reziduálnych uhlíka, resp. geopolymérov v celkovej sorpcii neutrálnych a ďalších organických látok v mnohých pôdach a sedimentoch z rôznych oblastí sveta.

### **3.5.5.3. Dôsledky účinnej sorpcie organických látok reziduálnym uhlíkom pre ich bioakumuláciu, biologický rozklad, toxicitu a celkovú retenciu**

V posledných dvoch desaťročiach bolo preukázané, že prítomnosť rôznych foriem reziduálneho uhlíka v pôdach a sedimentoch významne znižuje bioakumuláciu prítomných organických látok v bentických organizmoch, bezstavovcoch i cicavcoch ako sú potkany (Jonker et al. 2004; McLeod et al. 2004; Thorsen et al. 2004; Moermond et al. 2005; Oen et al. 2006b; Saghier et al. 2007) a zároveň ich bioprístupnosť pre mikroorganizmy a teda rýchlosť a mieru biologického rozkladu (Ghosh et al. 2003; Zhang et al. 2004; Yang et al. 2006; Hiller et al. 2009b; Yu et al. 2009). Takéto organické geosorbenty ďalej znižujú príjem organických látok do rastlín (Xu et al. 2008b; Yu et al. 2009), znižujú toxické účinky voči zeleným riasam a morským rôznonožcom (Knauer et al. 2007; Burgess et al. 2009) i poškodenie DNA (genotoxicitu) dážďoviek (Cui et al. 2009) a celkovú koncentráciu organických látok v prírodných vodných roztokoch (t.j. mobilný a biodostupný podiel) vďaka ich účinnej sorpcii a obmedzenému uvoľňovaniu v pôdach/sedimentoch s reziduálnym uhlíkom (Huang & Weber 1998; Chai et al. 2007). Definícia bioprístupnosti a stručné členenie fyzikálno-chemických a biologických metód jej stanovenia sú uvedené v dodatku 4.

V predchádzajúcej podkapitole 3.5.5.2 bolo preukázané, že sorpcia organických látok prítomným reziduálnym uhlíkom v pôdach/sedimentoch vedie k oveľa väčšiemu zníženiu ich koncentrácie v pórových roztokoch ako v prípade, keď nie je prítomný. Nakoľko príjem organických látok organizmami žijúcimi vo vode prebieha najmä prostredníctvom príjmu vody a v nej rozpustených látok, možno predpokladať, že sorpcia reziduálnym uhlíkom bude nevyhnutne viesť k znižovaniu koncentrácie týchto látok v telách živých organizmov. Je preto zrejmé, že biologický príjem (bioakumulácia) organických látok sa bude líšiť aj v závislosti od toho, či v danom vodnom ekosystéme sú v sedimentoch prítomné takéto formy reziduálneho uhlíka alebo nie. Bioakumulácia sa kvantitatívne vyjadruje tzv. bioakumulačným faktorom v systéme biota – sediment (BSAF), ktorý je daný pomerom

koncentrácií uvažovanej organickej látky v tuku organizmu sídliaaceho v pôde/sedimente ku koncentráciám v pôdnej/sedimentárnej organickej hmote (Thomann & Komlos 1999):

$$\text{BSAF} = \frac{C_{\text{lipid}}}{S_{i,oc}} = \frac{K_{\text{lipid}} \cdot C_i}{S_i / f_{oc}} \quad (3.25)$$

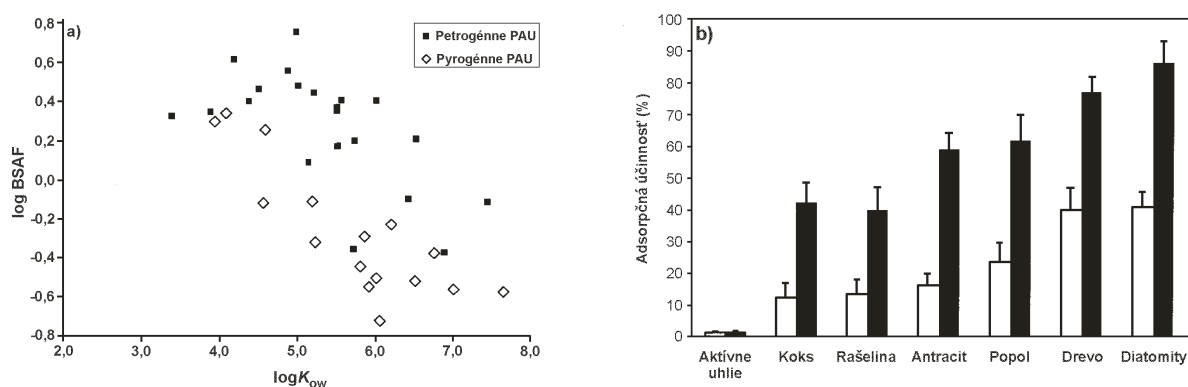
pričom  $C_{\text{lipid}}$  je koncentrácia uvažovanej organickej látky normalizovaná na podiel tuku v organizme:  $C_{\text{biota}}/f_{\text{lipid}}$  ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ),  $S_{i,oc}$  je koncentrácia v pôde/sedimente normalizovaná na podiel celkového organického uhlíka:  $S_i/f_{oc}$  ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) a  $K_{\text{lipid}}$  je rozdeľovací koeficient uvažovanej látky pre systém tuk – voda ( $1 \text{ kg}^{-1}$ ). Člen  $S_i/f_{oc}$  sa rovná  $K_{oc} \cdot C_i$  (pozri rovnicu [3.11]), takže uvedená rovnica pre BSAF sa zjednoduší na podiel  $K_{\text{lipid}}/K_{oc}$ . Za týchto predpokladov reprezentuje rovnica (3.25) tie systémy, v ktorých existuje rovnovážny stav medzi tukom v tkanivách organizmov a sorbentom (pôda alebo sediment) bez ohľadu na spôsob príjmu organickej látky organizmom. Platnosť uvedenej rovnice je obmedzená na nasledujúce podmienky (Thorsen et al. 2004):

1. daný organizmus nemá schopnosť metabolizovať prijatú organickú látku (hodnoty BSAF < 1 môžu poukazovať na to, že došlo k metabolizácii),
2. ustálenie sorpčno-desorpčnej rovnováhy je rýchle v porovnaní s rýchlosťou akumulácie, takže organické látky sú bioprístupné (hodnoty BSAF môžu byť nižšie ako 1, keď je bioprístupnosť obmedzená v dôsledku určitých faktorov),
3. afinita organických látok k tuku organizmov a organickej hmote pôd/sedimentov je približne rovnaká, t.j.  $K_{\text{lipid}} \approx K_{oc}$ ,
4. organický uhlík je dominantným sorbentom organických látok v sedimente.

Za týchto predpokladov kolíšu hodnoty BSAF pre väčšinu hydrofóbných organických látok v intervale od 1 do 2. Pre niektoré organické látky sú pozorované hodnoty BSAF väčšie ako 1 (Wong et al. 2001), pravdepodobne v dôsledku, že  $K_{\text{lipid}} > K_{oc}$  (teda neplatí uvedený predpoklad 3). V mnohých prípadoch sú však hodnoty BSAF oveľa nižšie ako 1, čo poukazuje na zníženú bioprístupnosť organických látok do živého organizmu alebo na ich metabolizáciu v organizme, faktor, ktorý nebude ďalej rozoberaný, pretože nie je cieľom tejto monografie. Znížená bioprístupnosť môže byť spôsobená napr. prítomnosťou ďalšieho účinného sorbentu okrem organickej hmoty, ktorý nie je zahrnutý do rovnice (3.25). Viaceré štúdie uverejnené v posledných rokoch priamo alebo nepriamo naznačujú, že hodnoty BSAF organických látok pre sledované vodné ekosystémy sú mnohokrát nižšie ako 1 práve v dôsledku prítomnosti „supersorbentov“ v pôdach/sedimentoch ako sú rôzne formy reziduálneho uhlíka, ktoré veľmi účinne imobilizujú tieto látky (Cretney & Yunker 2000; West et al. 2001; McLeod et al. 2004; Rust et al. 2004; Sundelin et al. 2004; Thorsen et al. 2004; Kukkonen et al. 2005; Moermond et al. 2005; Oen et al. 2006a,b; Saghir et al. 2007). K jednoznačným dôkazom o vplyve prítomnosti reziduálneho uhlíka v pôdach/sedimentoch na bioakumuláciu organických látok v organizmoch patria tieto pozorovania: (a) hodnoty BSAF pre morské mušle v sedimente, do ktorého sa pridali rôzne typy sadzí obsahujúce pyrogénne (pozn. vznikali priamo v procese tvorby sadzí) polycyklické aromatické uhl'ovodíky boli 6–krát nižšie ako hodnoty BSAF toho istého sedimentu s polycyklickými aromatickými uhl'ovodíkmi petrogénneho pôvodu (Thorsen et al. 2004), pretože sediment, ktorý obsahoval polycyklické aromatické uhl'ovodíky pyrogénneho pôvodu mal vyšší obsah reziduálneho uhlíka a teda vyššiu sorpčnú kapacitu pre tieto látky (obr. 3.35a), (b) pridanie čiastočiek uhlia a dreveného uhlia k sedimentu vyvolalo zníženie bioakumulácie polychlórovaných bifenylov vodnými bezstavovcami (Jonker et al. 2004) alebo pridanie naftových sadzí k sedimentu znížilo bioakumuláciu polycyklických aromatických uhl'ovodíkov v morských bezstavovcoch (Rust et al. 2004) a (c) príjem benzo(a)pyrénu a 2,2',5,5'-tetrachlórobifenyly mušľami (*Macoma balthica*) bol nižší v prítomnosti aktívneho

## KAPITOLA 3

uhlia, koksu, antracitu a popolčeka ako v prítomnosti drevených pilín a diatomitov (obr. 3.35b; McLeod et al. 2004). Ďalšie zaujímavé zistenie je, že hodnoty BSAF sú nižšie pre organické látky s rovinným usporiadaním ako pre tie s nerovinným usporiadaním o približne rovnakej hodnote  $K_{ow}$ , čo sa dá vysvetliť oveľa účinnejšou sorpciou reziduálnym uhlíkom tých organických látok, ktoré majú rovinné usporiadanie (pozri podkapitulu 3.5.5.1). Často pozorovaný rozdiel v stanovených hodnotách BSAF medzi napr. polycyklickými aromatickými uhľovodíkmi (rovinné), ktoré sú všeobecne nižšie, a polychlórovanými bifenyli (prevažne nerovinné) sa dá tiež vysvetliť prostredníctvom vyššie spomenutej účinnej sorpcie rovinných polycyklických aromatických uhľovodíkov na rovinné povrchy reziduálneho uhlíka (Jonker et al. 2004; Sundelin et al. 2004; Cornelissen & Gustafsson 2005b; Moermond et al. 2005).



**Obr. 3.35 a)** diagram znázorňujúci namerané hodnoty logBSAF, ktoré reprezentujú bioakumuláciu polycyklických aromatických uhľovodíkov v sladkovodných mušliach (*Elliptio complanata*); väčšina hodnôt logBSAF pre petrogénne PAU (pozri text) je väčšia ako 0, zatiaľ čo takmer všetky hodnoty logBSAF pre pyrogénne PAU sú menšie ako 0. Upravené podľa Thorsen et al. (2004). **b)** Účinnosť absorpcie benzo(a)pyrénu (biele stĺpce) a 2,2',5,5'-tetrachlórobifenyly (čierna stĺpce) mušľami (*Macoma balthica*) zo systémov, ktoré pozostávali z aktívneho uhlia, koksu, rašeliny, antracitu, popola, dreva a diatomitov. Je zrejmé, že pre testované pevné fázy bola najnižšia absorpcia dosiahnutá s aktívnym uhlím a najvyššia s drevenými pilinami a diatomitmi. Prevzaté a upravené z práce McLeod et al. (2004).

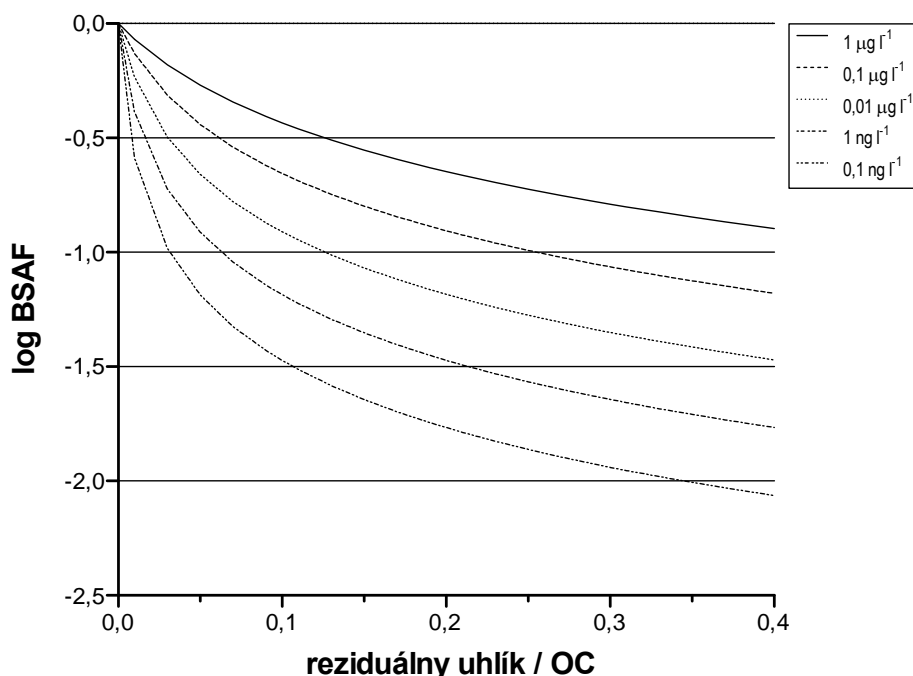
Uvedené pozorovania sa dajú kvantitatívne vysvetliť pomocou bioakumulačných modelov, ktoré sú na rozdiel od vzťahu (3.25) rozšírené o členy, zahrňujúce dodatočnú sorpciu prítomnými formami reziduálneho uhlíka a cesty akumulácie uvažovanej organickej látky vo vodnom organizme, ktoré sú dve: (1) príjem organickej látky priamo z vody a (2) príjem organickej látky z ingescie (príjmu) sedimentárnych častíc organizmom. Jeden z takýchto odvodených vzťahov na výpočet BSAF má tvar (Moermond et al. 2005):

$$BSAF = \frac{K_{lipid} + g \left( 1 - \frac{f_{bc}}{f_{oc}} \right) K_{oc}}{\left( 1 - \frac{f_{bc}}{f_{oc}} \right) K_{oc} + \frac{f_{bc}}{f_{oc}} K_f C_i^{1/n_f - 1}} \quad (3.26)$$

kde  $g$  je multiplikátor v potravovom reťazci, definovaný ako podiel príjmu organickej látky k jej exkrécii (vylučovaniu) a k rýchlosti rastu organizmu a dá sa vyjadriť vzťahom (Thomann et al. 1992):  $\alpha \cdot I_c / K_e$ , pričom  $\alpha$  je účinnosť asimilácie organickej látky,  $I_c$  je špecifická spotreba organického uhlíka vodným organizmom ( $g_{oc} g_{lipid}^{-1}/deň$ ) a  $K_e$  je celková rýchlosť vylučovania organickej látky z organizmu ( $deň^{-1}$ ). Moermond et al. (2005) použili túto rovnicu na výpočet hodnôt BSAF pre polycyklické aromatické uhľovodíky a polychlórované bifenyly, pričom získali veľmi dobrú zhodu medzi týmito vypočítanými

### KAPITOLA 3

hodnotami BSAF a priamo v teréne nameranými hodnotami BSAF s tým, že vypočítané hodnoty BSAF pre polycyklické aromatické uhľovodíky boli nižšie ako pre polychlórované bifenyly, v úplnej zhode s pozorovaniami. Pretože sorpcia organických látok reziduálnym uhlíkom má nelineárny priebeh (vyjadrená členom  $f_{bc}/f_{oc} \cdot K_f C_i^{1/n_f-1}$  v rovnici [3.26]), závislosť BSAF vypočítaná podľa rovnice (3.26) od obsahu reziduálneho uhlíka a koncentrácie organickej látky je tiež nelineárna. Na obr. 3.36 je zobrazený vplyv obsahu BC na BSAF pre fluorantén a pyrén. V prípade, že koncentrácia týchto polycyklických aromatických uhľovodíkov v pórovej vode sedimentu, ktorý obsahuje 10% reziduálneho uhlíka z celkového obsahu organického uhlíka, je napr.  $1 \text{ ng l}^{-1}$ , hodnota BSAF sa zníži 30–krát v porovnaní so situáciou, keď sediment neobsahuje reziduálny uhlík (obr. 3.36). Pri nižšej koncentrácii, napr.  $0,01 \text{ ng l}^{-1}$ , dochádza už k vyše 100–násobnému zníženiu hodnoty BSAF, pričom ešte väčšia redukcia bioakumulácie, povedzme o 1000–krát sa získa pre prípady, keď koncentrácia týchto polycyklických aromatických uhľovodíkov v pórovej vode je nižšia alebo obsah reziduálneho uhlíka v sedimente je vyšší ako napr. v silne znečistených regiónoch.



**Obr. 3.36** Závislosť hodnôt BSAF od podielu reziduálneho uhlíka k podielu celkového organického uhlíka v sedimente (reziduálny uhlík/OC) pre rozdielne koncentrácie polycyklických aromatických uhľovodíkov vo vode. Tieto závislosti vyjadrujú akumuláciu v bentických bezstavovcoch a sú vypočítané pomocou vzťahu (3.26) pre dva reprezentatívne polycyklické aromatické uhľovodíky fluorantén a pyrén s hodnotou  $K_{ow} = 10^{5,2}$  a kvantitatívnymi veličinami pre sorpciu reziduálnym uhlíkom:  $K_f = 10^{6,46}$  a  $1/n_f = 0,7$ . Hodnota  $K_f$  je vypočítaná zo vzťahu  $\log K_f = 0,7 \log K_{ow} + 2,82$ , empiricky stanoveného z troch sérií výsledkov pre sorpciu reziduálnym uhlíkom (Accardi-Dey & Gschwend 2003; Lohmann et al. 2005; Moermond et al. 2005). Hodnota  $g$  pre fluorantén a pyrén je zanedbateľná (Thomann et al. 1992; Thomann & Komlos 1999). Záporné smernice kriviek pri nízkych pomeroch reziduálny uhlík/OC ukazujú, že už pri niekoľko percentnom obsahu reziduálneho uhlíka z celkového obsahu organického uhlíka dochádza k výraznému zníženiu bioakumulácie polycyklických aromatických uhľovodíkov v organizmoch. Upravené podľa Koelmans et al. (2006).

Sorpcia organických látok rôznymi formami reziduálneho uhlíka neznižuje len podiel týchto látok akumulovaný živými organizmami, ale má tiež výrazný dopad na rýchlosť a rozsah ich biologického rozkladu v pôdach/sedimentoch. V literatúre sa najčastejšie

uvádzajú dve príčiny, prečo v prítomnosti rozličných foriem reziduálneho uhlíka dochádza k redukcii biologického rozkladu organických látok v pôdach, resp. sedimentoch:

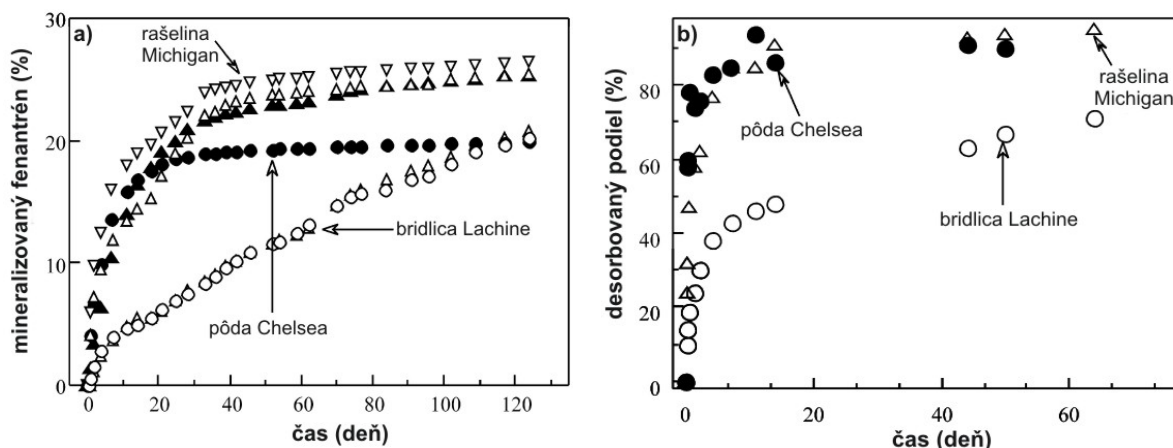
1. v dôsledku vysokej miery sorpcie v prítomnosti reziduálneho uhlíka, koncentrácia organickej látky rozpustenej v pórovej vode (*pozn.* koncentrácia, ktorá je ľahko dostupná pre mikroorganizmy) je veľmi nízka v porovnaní s prípadom, keď reziduálny uhlík absentuje, a súčasne sorbovaný podiel látky (málo dostupný až takmer nedostupný pre rozklad mikroorganizmami) je vysoký, čo celkovo obmedzuje rýchlosť a mieru biologického rozkladu,
2. extenzívna miera sorpcie uhlíkatými materiálmi vedie k tomu, že časť akumulovaných organických látok sa stáva výrazne imobilná, teda ich uvoľňovanie z pevnej fázy späť do vodného roztoku je veľmi obmedzené a v reálnych podmienkach je to pomalý proces, ktorý môže trvať niekoľko rokov.

Tieto najčastejšie citované dôvody boli potvrdené nasledujúcimi zisteniami: (a) kladná korelácia medzi rýchlo a ľahko uvoľniteľným podielom polycyklických aromatických uhľovodíkov z kontaminovaných pôd/sedimentov obsahujúce sadze lampovej černe a podielom, ktorý sa biologicky rozložil v týchto pôdach/sedimentoch v priebehu použitého remediačného postupu (Hawthorne & Grabanski 2000; Hawthorne et al. 2001, 2002); tieto výsledky ukazujú, že podiel, ktorý nebol vodou extrahovateľný, t.j. viazaný na reziduálny uhlík, je práve ten podiel, ktorý sa nedá biologicky odstrániť v rámci rozumného časového obdobia (napr. rádovo za roky), (b) polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU) viazané na polotuhé čiastočky uhoľného dechtu v sedimentoch z Harbor Point (NY, USA) sa rýchlo biologicky rozložili počas 60–dňového bioremediačného experimentu v súlade s ich rýchlym a rozsiahlym uvoľňovaním do vody, zatiaľ čo PAU viazané na uhlie, koks a ďalšie formy reziduálneho uhlíka v sedimentoch z Milwaukee Harbor (WI, USA) neboli takmer vôbec rozložené, nakoľko aj ich extrakcia vodou z týchto pevných častíc bola výrazne obmedzená (Ghosh et al. 2003), (c) úplná absencia biologického rozkladu naftalénu v aktívnom uhlí s pridanými naftalén–degradujúcimi baktériami, ktoré má podobné vlastnosti ako viaceré formy reziduálneho uhlíka (Guerin & Boyd 1997), (d) rýchlosť mineralizácie i podiel mineralizovaného fenantrénu boli nižšie v bridlici obsahujúcej kerogén ako v rašeline a pôde Chelsea (obr. 3.37a), pretože aj miera sorpcie fenantrénu bola vyššia a rýchlosť desorpcie i jeho uvoľnený podiel boli oveľa nižšie pre bridlicu (obr. 3.37b) v porovnaní s rašelinou a pôdou Chelsea (Lueking et al. 2000) a (e) biologický rozklad rôznych pesticídov v pôdach bol čo do rýchlosti i miery oveľa nižší ako v tých istých pôdach, avšak s prídavkom buď aktívneho uhlia (Guo et al. 1999, 2000; Jensen et al. 2004) alebo popolčekov zo spálenej biomasy (Zhang et al. 2004; Yang et al. 2006; Hiller et al. 2009b; Yu et al. 2009). Niektoré z týchto experimentálnych zistení sú vynesené na obr. 3.38a-d.

Znížený rozklad organických látok v pôdach/sedimentoch s obsahom odlišných foriem reziduálneho uhlíka je vo všetkých uvedených prípadoch spôsobený najmä ich extenzívnou sorpciou reziduálnym uhlíkom, ktorá účinne znižuje pre mikroorganizmy prístupnú koncentráciu organických látok vo vode a neschopnosťou mikroorganizmov priamo zúžitkovať takto silne viazané organické látky (Guerin & Boyd 1997; Jensen et al. 2004; Zhang et al. 2004). Z mnohých štúdií vyplýva, že organické látky viazané v pôdach/sedimentoch sú menej prístupné pre mikroorganizmy a teda len ťažko odbúrateľné ako v prípadoch, keď sú organické látky voľne prítomné v rozpustenom stave vo vode (Feng et al. 2000; Guo et al. 2000; Park et al. 2001, 2002). Dodnes však zostáva otvorenou otázkou, či sa vôbec nemôžu biologicky odbúrať organické látky asociované s reziduálnym uhlíkom a ich pomaly uvoľniteľné podiely alebo sú biologicky odbúrateľné len po uplynutí dlhého času (desiatky až stovky rokov). Akonáhle dôjde k odbúraniu ľahko dostupného podielu organických látok akumulovaných v pôde/sedimente, ich koncentrácia

### KAPITOLA 3

v pórovej vode môže klesnúť pod prahovú hodnotu, ktorá je potrebná pre odbúravanie mikroorganizmami. V takomto prípade už potom ich biologický rozklad ďalej neprebíha. Na druhej strane môžu byť viaceré skupiny organických látok rozkladané mikroorganizmami kometabolicky (organická látka neslúži ako zdroj energie pre rast mikroorganizmu) bez ohľadu na ich koncentráciu v danom prírodnom médiu. Preto sa ukazuje ako pravdivá tá možnosť, že organické látky asociované s reziduálnym uhlíkom sú biologicky odbúrateľné, avšak len veľmi pomaly, tak ako je aj pomalé postupné uvoľňovanie (desorpcia) organických látok z pevných foriem reziduálneho uhlíka do vody, kde sa stávajú oveľa viac dostupné pre mikroorganizmy.

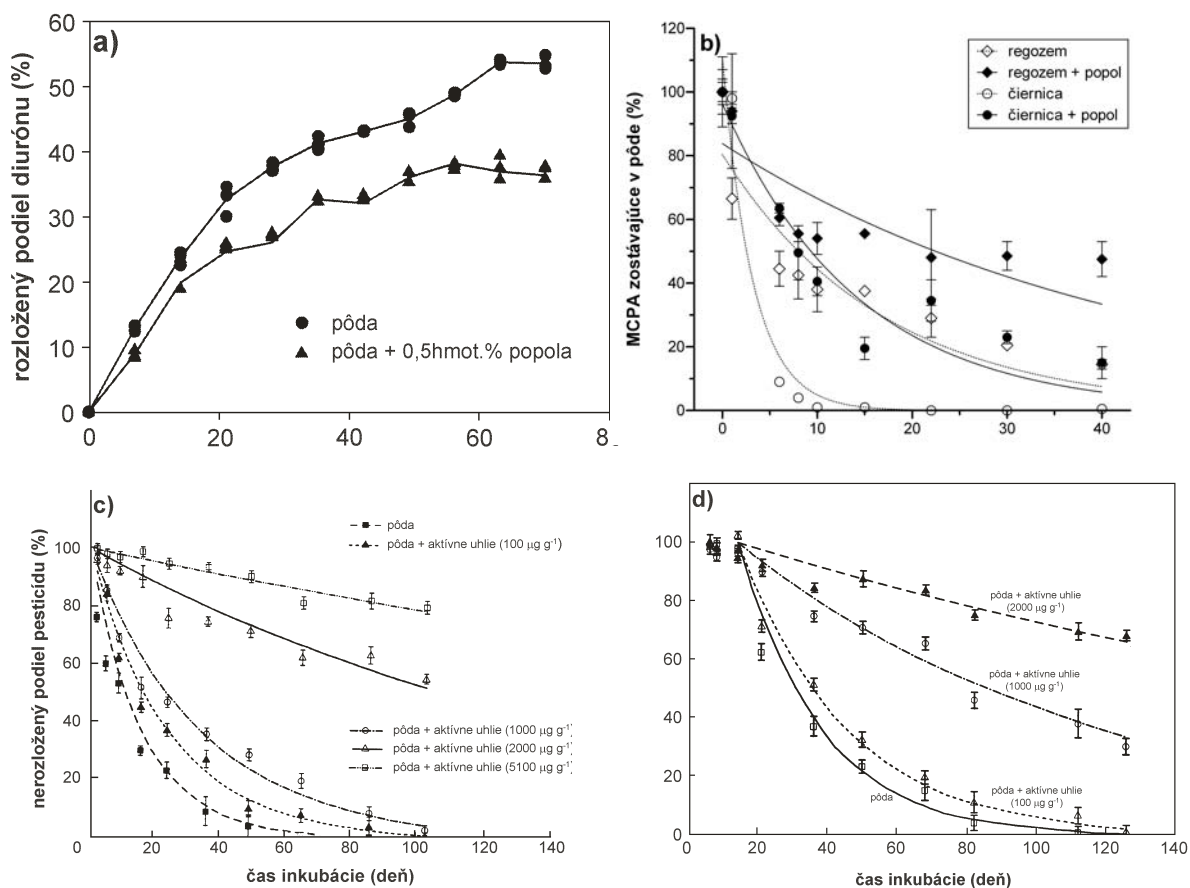


**Obr. 3.37** Porovnanie medzi a) rýchlosťou mineralizácie fenantrénu a jeho mineralizovaného podielu pre tri typy sorbentov, do ktorých boli pridané baktérie schopné rozkladať fenantrén a b) rýchlosťou desorpcie a desorbovaným podielom z tých istých sorbentov. Priebehy mineralizácie a desorpcie v čase sú veľmi podobné pre daný typ sorbentu, čo naznačuje, že rozklad fenantrénu v pôdach/sedimentoch môže byť kontrolovaný mierou jeho desorpcie z pevnej matrice a že heterogénna povaha organickej hmoty môže zohrávať dôležitú úlohu v biologických interakciách organických látok s pôdami a sedimentmi. Prevzaté z práce Lueking et al. (2000).

Sorpcia v poľnohospodárskych pôdach s reziduálnym uhlíkom výrazne znižuje transfér pesticídov z týchto pôd do rastlín. Toto zníženie bioprístupnosti pesticídov do rastlín má dva hlavné dôsledky. Prvý dôsledok je, že rastliny budú obsahovať menej rezíduí pesticídov, keď rastú na pôdach s reziduálnym uhlíkom v porovnaní s tými istými rastlinnými druhmi, ktoré rastú na pôdach bez reziduálneho uhlíka, čo je veľmi vítaný fenomén z hľadiska možných negatívnych vplyvov na zdravie spotrebiteľov vyplývajúcich zo zvýšeného obsahu pesticídov v kultúrnych plodinách. Len nedávno Yu et al. (2009) zistili, že nadzemné i podzemné časti cibule kuchynskej (*Allium cepa*) pestovanej na pôde s rozdielnymi hmotnostnými podielmi popola obsahovali menšie množstvá rezíduí pesticídov (karbofurán a chlórpyrifos) ako v prípade, keď bola pestovaná na pôde bez prídavku popola (obr. 3.39). Ďalším zaujímavým zistením bolo, že hmotnosť pestovanej cibule bola vyššia z pôdy s pridaným popolom ako z pôdy bez popola, čo naznačuje, že tieto dva pesticídy bránili rastu cibule v oveľa menšej miere vtedy, keď boli aplikované do pôdy s prídavkom popola (Yu et al. 2009). Tieto výsledky jednoznačne poukazujú na zníženú bioprístupnosť organických látok do rastlín z pôd obsahujúcich reziduálny uhlík.



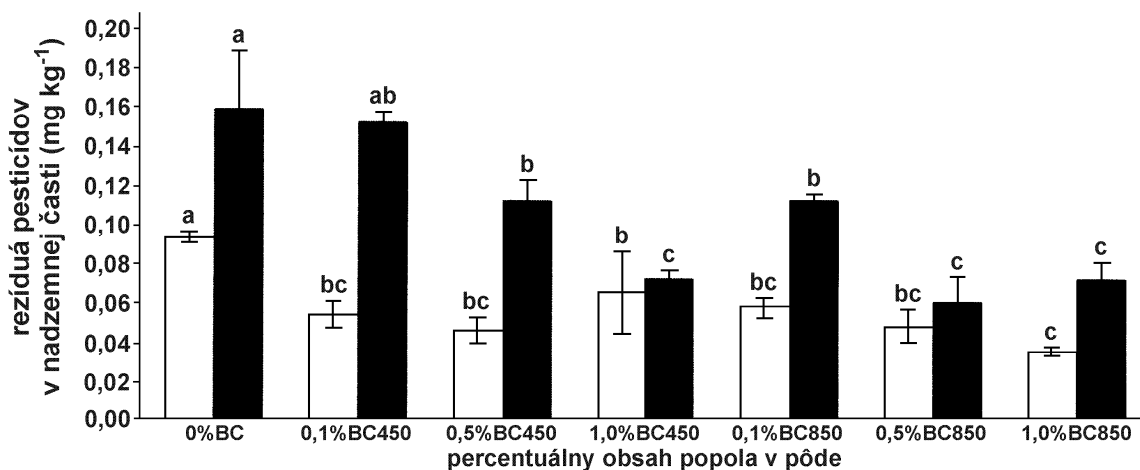
## KAPITOLA 3



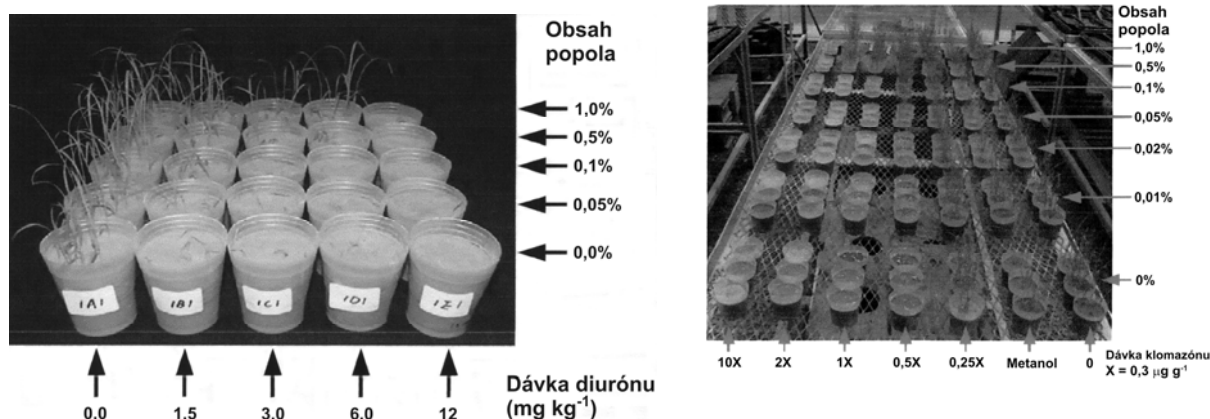
**Obr. 3.38** Vplyv prítomnosti rôznych foriem reziduálneho uhlíka na biologický rozklad pesticídov v pôdach: **a)** diurónu, **b)** MCPA, **c)** aldicarbu a **d)** 2,4-D. Vo všetkých prípadoch prídanie buď popola zo spálenej biomasy alebo aktívneho uhlia do pôd vyvolalo zníženie v rýchlosti a rozsahu biodegradácie sledovaných pesticídov v dôsledku extenzívnej sorpcie týchto pesticídov reziduálnym uhlíkom. Prevzaté a upravené podľa Guo et al. (1999, 2000) – obr. c), d), Yang et al. (2006) – obr. a) a Hiller et al. (2009b) – obr. b).

So zníženou dostupnosťou organických látok do rastlín z pôd s reziduálnym uhlíkom súvisí aj napr. zmenšenie účinnosti pesticídnych látok určených na ničenie burín. Yang et al. (2006) a Xu et al. (2008b) preukázali, že diuron a klorazón boli menej účinné na ničenie buriny – ježatka kuria (*Echinochloa crus-galli* (L.) Beauv.) – rastúcej na pôdach s pridaným popolom v porovnaní s pôdami bez prídavku popola (obr. 3.40). V súčasnosti sa uvažuje s využitím niektorých foriem reziduálneho uhlíka, napr. dreveného uhlia pri znižovaní príjmu perzistentných organických polutantov plodinami pestovanými na znečistených pôdach. Niektoré predbežné štúdie preukázali podstatné zníženie koncentrácie perzistentných organochlórovaných pesticídov v plodinách, ktoré boli pestované na pôde s pridaným dreveným uhlím ( $400 \text{ mg kg}^{-1}$  pôdy), v porovnaní s neupravenými pôdami (Mandl & Lindner 1999; Hilber et al. 2009), pričom nedošlo k zníženiu váhy vypestovaných plodín a k zmenám v dostupnosti esenciálnych prvkov (N, P, K, B, Cu, Mg, Mn, Mo, Zn a i.) potrebných pre rast týchto plodín. Je to skutočne do budúcnosti sľubný a pomerne lacný spôsob remediácie „in situ“ pre pôdy znečistené takýmito perzistentnými polutantmi, pretože drevené uhlie nemá ani vedľajšie účinky ako je rozrušovanie pôdnej štruktúry, toxicita voči pestovaným plodinám, zníženie dostupnosti živín a pod.

### KAPITOLA 3



**Obr. 3.39** Koncentrácia karbofuránu (■) a chlórpyrifosu (□) v nadzemnej časti cibule jarnej. BC450 a BC850 predstavujú popoly, ktoré boli pripravené pri teplotách 450 a 850°C. Chybové úsečky vyznačujú smerodajnú odchýlku. Rozdielne malé písmená nad rovnakým typom stĺpcov reprezentujú štatisticky významný rozdiel (Duncanov test,  $p < 0,05$ ). Prevzaté z práce Yu et al. (2009).



**Obr. 3.40** Vplyv popolčekov zo spálenia slamy pšenice obyčajnej (*Triticum aestivum* L.) a ryže (*Oryza sativa* L.) na biopristupnosť a toxicitu diurónu a klomazónu pre burinu ježatka kuria (*Echinochloa crus-galli* (L.) Beauv.). Prevzaté zo štúdií Yang et al. (2006) a Xu et al. (2008b).

Prítomnosť foriem reziduálneho uhlíka v pôdach/sedimentoch má z environmentálneho hľadiska veľmi kladný účinok na živé organizmy, pretože ich prítomnosť môže znížiť prejavy toxicity organických polutantov, ktoré sú viazané najmä na reziduálny uhlík. Zníženie toxicity v dôsledku silnej retencie organických polutantov formami reziduálneho uhlíka bolo preukázané na malých morských kôrovcoch (Burgess et al. 2009), na dážďovkách (Cui et al. 2009) a na zelených riasach (Knauer et al. 2007), keď vo všetkých troch prípadoch prídanie rôznych foriem reziduálneho uhlíka (sadze, popol z uhlia a popoly z kokosových škrupín a ryže) do študovaných sústav spôsobilo zmenšenie toxických účinkov prítomných organických polutantov voči cieľovým organizmom v porovnaní s kontrolnými sústavami, ktoré reziduálny uhlík neobsahovali.

## Dodatok 4

**Definícia bioprístupnosti a metódy jej stanovenia**

*V tab. 3.9 sú uvedené viaceré možné definície bioprístupnosti a príbuzných pojmov. Bioprístupnosť môže byť definovaná rôzne, najmä podľa toho, ktorej vednej disciplíny sa týka. Pod bioprístupnosťou sa dá rozumieť ten podiel uvažovanej látky alebo prvku, ktorý je dostupný organizmu pre absorpciu, ďalej rýchlosť, ktorou je daná látka absorbovaná do živého organizmu alebo miera schopnosti polutantu vyvolať toxický účinok. V environmentálnych vedách sa za bioprístupnosť často považuje dostupnosť uvažovanej látky v jej sorbovanom stave pre asimiláciu a vyvolanie možných toxických účinkov v živých organizmoch (Alexander 2000), zatiaľ čo v toxikológii predstavuje bioprístupnosť ten podiel uvažovanej látky, ktorý je absorbovaný organizmom a je schopný dosiahnuť systémový obeh v danom organizme. Bioprístupnosť možno tiež definovať ako látku prenikajúcu cez bunkovú membránu a vstupujúcu do bunky, kde sa stáva dostupná v určitom mieste biologickej aktivity. Rozdielne pohľady na biodostupnosť vedú k nejednoznačnosti vo význame tohto pojmu a často k mylnému chápaniu medzi zainteresovanými skupinami odborníkov v jednotlivých vedných odboroch (Semple et al. 2004).*

**Tabuľka 3.9** Vybrané definície pojmu bioprístupnosť. Tieto a ďalšie definície sa dajú nájsť v práci Luthy et al. (2003).

Určitá látka je biodostupná, ak je buď prítomná vo forme voľných iónov a molekúl alebo môže byť rýchlo transformovaná na voľné ióny a molekuly, ak sa môže akumulovať v koreňoch rastlín počas vegetačného obdobia a ak ovplyvňuje životnosť rastliny ihneď po absorpcii koreňmi.

Všeobecne zaužívaný na opis rozsahu a rýchlosti absorpcie xenobiotík, ktoré vstupujú do systémového obehu v nezmenenej (pôvodnej) forme z expozičného miesta.

Dostupnosť uvažovanej látky do zvierat'a, rastliny alebo mikroorganizmu, ktorá sa dá stanoviť meraním jej príjmu, toxicity alebo biologického rozkladu.

Miera schopnosti látky vstupovať do ekologických a humánných receptorov. Táto miera je špecifická danému receptoru, spôsobu vstupu, času expozície a matici, ktorá obsahuje túto látku.

Miera a rýchlosť, ktorou je uvažovaná látka absorbovaná do živého systému alebo je dostupná v mieste fyziologickej aktivity.

*Na kvantitatívne hodnotenie bioprístupnosti organických látok sa postupom času navrhla široká škála fyzikálno–chemických a biologických metodík. K fyzikálno–chemickým metodikám sa zaraďujú najmä rôzne extrakcie slabšími organickými rozpúšťadlami alebo adsorbentami na báze tuhých fáz. Na rozdiel od celkového extrahovateľného podielu uvažovanej látky stanoveného silnými extrakčnými činidlami, tieto metódy majú za cieľ poskytnúť skutočnú mieru bioprístupného podielu uvažovanej látky v študovanej oblasti a považujú sa za jednoduché a spoľahlivé. Platnosť určitej extrakčnej metódy sa musí overovať prostredníctvom zhody extrakčných výsledkov so skutočnou mierou bioprístupnosti v danom organizme. Skutočnosť, že mnohé extrakčné postupy nie sú dodnes overené je odrazom zložitosti a nákladov stanovenia bioprístupnosti xenobiotík v humánných a ekologických receptoroch alebo vo vhodnej náhrade za živé systémy. Fyzikálno–chemické metódy stanovenia bioprístupnosti je možno rozčleniť nasledovne:*

**1. Mierne extrakcie s rôznymi rozpúšťadlami**

- pomocou stredne polárnych organických rozpúšťadiel (napr. acetón, butanol, etanol, metanol, *n*-propanol, etyl acetát a i.)
- superkritická fluidná extrakcia použitím CO<sub>2</sub> (40-150°C; 120-400 bar)
- subkritická extrakcia vodou pri rôznej teplote a tlaku

**2. Extrakcie v prítomnosti pevného sorbentu**

- suspenzie so „supersorbentmi“ organických polutantov (polymérne živice ako XAD-2, -4, a Tenax TA alebo materiál na báze C<sub>18</sub> ako Empore™)
- mikroextrakcia v prítomnosti pevnej fázy (kremité vlákna pokryté tenkou vrstvou organickej látky ako je polyakrylát alebo poly(dimetylsiloxán))
- extrakcie pomocou polopriepustných membránových zariadení (SPMDs) a dialýzy

**3. Extrakcie pomocou solubilizačných činidiel (napr. β-cyklodextrín) a povrchovo-aktívnych látok (Triton X-100)**

*Na stanovenie bioprístupnosti organických látok v pôdach a sedimentoch pre jednotlivé organizmy a overenie vyššie spomínaných fyzikálno-chemických metodík sa dá použiť celá škála biologických rozborov. Biologické testy sa rozdeľujú do troch základných kategórií. Do prvej kategórie spadajú testy príjmu, ktoré priamo hovoria o tom, koľko uvažovanej organickej látky sa nachádza v tkanive testovaného organizmu. Takéto testy sa bežne robia na rastlinách, bezstavovcoch a rybách a niekedy na vtákoch a cicavcoch. Tieto testy obyčajne neberú do úvahy možnú transformáciu uvažovanej látky v tele organizmu. Meria sa len koncentrácia látky v sledovanom tkanive, pričom ak sa toto meranie robí počas dlhšieho expozičného obdobia, test je označovaný ako bioakumulačný test. Do druhej kategórie biologických testov patria testy toxicity, ktoré určujú aká koncentrácia uvažovanej látky vyvoláva nejaký toxický účinok, ako je potlačený rast alebo smrť. Tretia kategória sú mineralizačné testy, ktoré sú vhodné pre stanovenie bioprístupnosti látok pre mikroorganizmy schopné rozkladať tieto látky. V týchto testoch sa meria mineralizovaný podiel xenobiotika na CO<sub>2</sub>. Najčastejšie sa používajú nasledovné biologické rozborov:*

- 1. Biologický rozklad (biodegradácia) xenobiotík v prítomnosti mikroorganizmov** – využívajú sa druhy baktérií, ktoré sú schopné do určitej miery mineralizovať na CO<sub>2</sub> uvažovanú organickú látku, ktorá býva izotopicky označená s <sup>14</sup>C.
- 2. Príjem xenobiotík z pôd rastlinami** – sleduje sa koncentrácia xenobiotika v rastlinnom tkanive alebo rast a váha rastlín.
- 3. Príjem xenobiotík z pôd/sedimentov bezstavovcami** – hlavným výstupom sú množstvá xenobiotík naakumulované v tkanive, pozmenený rast a reprodukcia a úmrtnosť bezstavovcov; v týchto testoch sa používajú najčastejšie typický predstavitelia tej-ktorej skupiny bezstavovcov, napr. protozoá, hlístovce, obrúčkavce, kôrovce, rôznych hmyz a mäkkýše.
- 4. Príjem xenobiotík rybami** – koncentrácie organických látok v tkanivách rýb poskytujú informácie o miere expozície všetkými spôsobmi (napr. prijímaním znečistenej vody, potravy alebo sedimentu, kožným kontaktom a prestupom cez žiabre).
- 5. Príjem organických látok vtákmi a cicavcami.**
- 6. Zdravotné štúdie detí žijúcich v znečistenej oblasti.**

**3.5.6. Vplyv teploty na sorpciu organických látok v pôdach a sedimentoch**

Väčšina laboratórnych experimentov zameraných na štúdium distribúcie organických látok v systéme pôda/sediment – voda sa robí za viac-menej štandardnej teploty 25°C. Pre porovnanie výsledkov získaných z rozličných laboratórií je to veľmi výhodný postup, aj keď reálne teploty pôdných a sedimentárnych prostredí sú často príliš vzdialené od štandardnej teploty 25°C. Napr. priemerná ročná teplota podzemnou vodou nasýtenej zóny v severnej časti Spojených Štátov a v Kanade je približne 10°C (MacFarlane et al. 1983;

Bennett & Siegel 1987). Teplota podzemných vôd na Slovensku sa pohybuje od 3,5°C do 16,0°C s priemernou hodnotou okolo 10°C (SHMÚ 2002-2006). Takisto priemerná ročná teplota mnohých pôd na poliach je výrazne odlišná od štandardnej teploty (Enell et al. 2005). Paraíba et al. (2003) uvádza kolísanie priemernej ročnej teploty pre vrchnú 5 cm hrubú vrstvu poľnohospodárskych pôd z Brazílie v intervale od 15,3°C do 45,5°C. Na druhej strane, priemerné ročné teploty pôd zo severných oblastí Nórska sú výrazne nižšie (Stenrød et al. 2008). Je známe, že teplota ovplyvňuje viaceré procesy a reakcie v prírode, ako sú rovnovážne rozpúšťanie a zrážanie minerálov a iných prírodných zložiek, procesy zvetrávania a metamorfózy hornín alebo skupenské premeny látok (Nordstrom & Munoz 1994). Na základe zisteného vplyvu teploty na rozdeľovaciu rovnováhu organických látok v systéme dvoch navzájom prakticky nemiešateľných kvapalín (napr. *n*-oktanol – voda) (Finizio & DiGuardo 2001) je možné očakávať, že aj distribúcia organických látok v prírodných systémoch bude závisieť od aktuálnej teploty v skúmanom prostredí (ten Hulscher & Cornelissen 1996). Z uvedeného vyplýva, že distribučné koeficienty (napr.  $K_d$ ,  $K_{oc}$  a pod.) stanovené pri štandardnej teplote, ktoré patria k najvýznamnejším vstupným veličinám pre modely migrácie organických látok v nasýtenej i nenasýtenej zóne horninového prostredia a hodnotenia environmentálnych rizík, tak nemusia vždy zodpovedať skutočným teplotným pomerom v danom prostredí a ich použitie môže viesť k zavádzajúcim odhadom reálneho rozsahu migrácie a environmentálnych rizík pre organické látky.

### 3.5.6.1. Kvantifikácia závislosti sorpcie od teploty

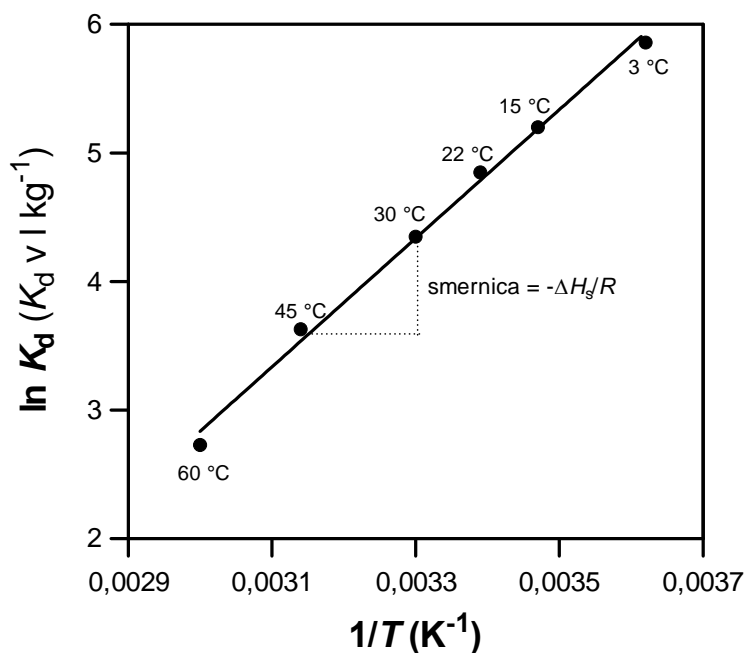
Vplyv teploty na sorpciu organických látok v pôdach a sedimentoch sa dá vyjadriť pomocou van't Hoffovej rovnice:

$$\frac{d \ln K_d}{dT} = \frac{\Delta H_s}{RT^2} \quad (3.27)$$

Rovnica (3.27) sa často uvádza aj v tvare:

$$\frac{d \ln K_d}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_s}{R} \quad (3.28)$$

kde  $\Delta H_s$  je izobarické teplo (zmena entalpie) sorpcie 1 mólu vo vode rozpustenej organickej látky v danej pôde alebo sedimente ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $R$  je plynová konštanta ( $8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) a  $T$  je termodynamická teplota (K). V intervale teplôt od 0°C do 30°C, ktorý je charakteristický pre väčšinu prírodných systémov, sa dá predpokladať, že  $\Delta H_s$  nezávisí od teploty, čo znamená, že pre sorpciu organickej látky v danej pôde/sedimente je konštantné v skúmanom teplotnom intervale. Podmienkou konštantnosti  $\Delta H_s$  je, že závislosť  $\ln K_d$  od  $1/T$  je lineárna a vyhovuje rovnici priamky, ako je to znázornené na obr. 3.41 pre adsorpciu 4-metyl-2-nitrofenolu na  $\text{Cs}^+$ -kaolinit (Haderlein & Schwarzenbach 1993). Obidva tvary van't Hoffovej rovnice (3.27) a (3.28) jednoznačne ukazujú, že ak  $K_d$  lineárne rastie s teplotou (smernica priamky je kladná), tak  $\Delta H_s > 0$  a sorpcia je endotermická a opačne, ak  $K_d$  lineárne klesá s teplotou (smernica je záporná), tak  $\Delta H_s < 0$  a sorpcia má exotermický charakter.



Obr. 3.41 Závislosť distribučného koeficientu  $K_d$  pre adsorpciu 4-metyl-2-nitrofenolu na Cs<sup>+</sup>-kaolinit. Smernica zodpovedá podielu  $-\Delta H_s/R$ . Regresnou analýzou zistená hodnota izobarického adsorpčného tepla je  $\Delta H_s = -41,7 \pm 1,3$  kJ mol<sup>-1</sup>. Upravené podľa Haderlein & Schwarzenbach (1993).

### 3.5.6.2. Sumarizácia a interpretácia výsledkov o vplyve teploty na sorpciu

V tab. 3.10 a 3.11 sú podané výsledky z literárnej rešerše o vplyve teploty na rovnovážnu distribúciu rôznych organických látok medzi pôdami, sedimentmi, ílovými minerálmi, rozpustenou organickou hmotou a vodným roztokom. Tab. 3.10 predstavuje výsledky pre neutrálne organické látky, pre ktoré je prevládajúcim mechanizmom sorpcie hydrofóbna absorpcia do humínovej organickej hmoty pôd/sedimentov, ktorá je analógiou k rovnovážnej extrakcii organickej látky z vody do vhodného organického rozpúšťadla. Na druhej strane, v tab. 3.11 sú uvedené údaje pre neutrálne organické látky s polárnymi funkčnými skupinami a polárne organické látky kyslej a zásaditej povahy, pri ktorých sa môžu na celkovej sorpcii uplatňovať aj elektrostatické sily, napr. tvorba vodíkových mostíkov, iónovymenné reakcie a pod.

### KAPITOLA 3

**Tabuľka 3.10** Vplyv teploty na sorpciu neutrálnych (hydrofóbných) organických látok, pre ktoré je typická hydrofóbná absorpcia.

organická látka	$\Delta H_s$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	teplotný interval (°C)	typ sorbentu	literárny zdroj*
fluorantén	-17,7	5-25	pôda, 1,08% TOC <sup>d</sup>	1
fluorantén	-6,4 až -9,0	2-20	suspendované častice, 5,5% TOC	2
fenantrén	-4,5 až -13,2	2-20	suspendované častice, 5,5% TOC	2
fluorén	-11,6	10-40	4 pôdne typy	3
fenantrén	-3,3	4-26	sediment, 0,02% TOC	4
fenantrén	-14,2	10-40	4 pôdne typy a 1 sediment	3
fenantrén	-4,2 až -7,1	4-27	pôda a sediment, 1,2% a 0,27% TOC	5
naftalén <sup>a</sup>	-7,1	6,5-37	pôda, 1% OM <sup>e</sup>	6
naftalén <sup>b</sup>	-1,7	7,5-37	pôda, 1% OM	6
naftalén <sup>c</sup>	+3,1	6,5-37	pôda, 1% OM	6
naftalén	-11,0	4-26	sediment, 0,02% TOC	4
naftalén	-8,3 až -11,0	4-27	pôda a sediment, 1,2% a 0,27% TOC	5
pyrén	-15,1	10-40	4 pôdne typy a 1 sediment	3
pyrén	-14,0	4-26	sediment, 0,02% TOC	4
pyrén	-7,6 až -11,8	4-27	pôda a sediment, 1,2% a 0,27% TOC	5
1,2,3,4-tetrachlórbenzén	-16,0	24-55	sediment, 8% TOC	7
DDT	-12,6	5-25	sediment, 2,7% TOC	8
1,2-dichlórbenzén	0	3-20	pôda, sediment	9
1,4-dichlórbenzén	-12 až -16	3-48	organo-kremičitý piesok, 1,6% TOC	10
1,2,4-trichlórbenzén	-13 až +17	3-48	organo-kremičitý piesok, 1,6% TOC	10
1,2,4,5-tetrachlórbenzén	-12 až -25	3-48	organo-kremičitý piesok, 1,6% TOC	10
$\beta$ -HCH	-3,0	20-30	rašelina, 22% OM a íly, 6% OM	11
$\gamma$ -HCH	-13,0	10-30	rašelina, 22% OM a íly, 6% OM	11
1,1,1-trichlóretán	+23	3,5-20	pôda, 1,6% OM	12
2,2',5,5'-tetrachlórobifenylyl	0	5-33	humínové kyseliny	13
benzyl butyl ftalát	-20,8	25-35	morský sediment, 1,38% TOC	14
bisfenol A	-5,74	4-30	sediment, 6,29% TOC	15
Aroclor 1254	+28	12-22	sediment, 2,61% TOC	16
<b>Priemerná hodnota</b>	<b>-5,3</b>			

<sup>a</sup>pre sorbované množstvo naftalénu 10<sup>-4</sup> mol kg<sup>-1</sup> organickej hmoty; <sup>b</sup>pre sorbované množstvo naftalénu 10<sup>-3</sup> mol kg<sup>-1</sup> organickej hmoty; <sup>c</sup>pre sorbované množstvo naftalénu 10<sup>-2</sup> mol kg<sup>-1</sup> organickej hmoty; <sup>d</sup>TOC - obsah celkového organického uhlíka; <sup>e</sup>OM - obsah organickej hmoty

## KAPITOLA 3

**Tabuľka 3.11** Vplyv teploty na sorpciu nepolárnych organických látok s polárnymi funkčnými skupinami v štruktúre a polárnych organických látok, pri ktorých sa môžu uplatňovať aj ďalšie mechanizmy sorpcie.

organická látka	$\Delta H_s$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	teplotný interval (°C)	typ sorbentu	literárny zdroj*
picloram, pH = 4,2	-22,0	15-35	pôda, 0,9% OM <sup>b</sup>	17
picloram, pH = 1,2	-84,0	10-30	pôda, 0,9% OM	17
picloram, pH = 7,2	-38,0	15-35	pôda, 0,9% OM	17
picloram, pH = 5,9	-17,0	15-35	pôda, 0,9% OM	17
pentachlórofenol	-28,6	- <sup>a</sup>	ílové minerály	18
<i>p</i> -chlóroanilín	+8 až +27	4-40	pôdy, 2,49% TOC <sup>c</sup> a 8,52% TOC	19
anilín	+14 až +28	4-40	pôdy, 2,49% TOC a 8,52% TOC	19
diurón	-12,3	4-25	pôdy, 0,4% TOC a 27,8% TOC	20
diurón	-14 až -28	10-40	pôdy, 0,31-0,85% TOC	21
diurón	0	5-45	íl, 3,2% OM	22
chlórtolurón	-10,8	4-25	pôdy, 0,4% TOC a 27,8% TOC	20
bromacil	-6,6	4-25	pôdy, 0,4% TOC a 27,8% TOC	20
fluridón	-7 až -15	6-44	pôdy, 4% OM a 1,7% OM	23
fluridón	+1 až +8	6-44	íl, 1,8% OM	23
ametryn	0	5-45	íl, 3,2% OM	22
karbofurán	-22	26-50	pôda, 0,59% OM	24
simazín	+0,2	3-50		25
simazín	-11,5 až -21	25-35	pôdy, 2,6% TOC a 2,03% TOC	26
atrazín	-0,2 až -0,3	0,5-40		25
metolachlór	+3 až +10	5-28	pôdy, 3,8% TOC a 6,4% TOC	13
metolachlór	0	5-28	pôdy, 0,69% TOC a 0,74% TOC	13
metribuzín	0	5-28	pôdy, 0,69% TOC a 0,74% TOC	13
metribuzín	-5 až -9	5-28	pôdy, 3,8% TOC a 6,4% TOC	13
4-metyl-2-nitrofenol	-41,7	3-60	Cs <sup>+</sup> -kaolinit, 0,061% TOC	27
<b>Priemerná hodnota</b>	<b>-9,7</b>			

<sup>a</sup>priame stanovenie v kalorimetri; <sup>b</sup>OM - obsah organickej hmoty; <sup>c</sup>TOC - obsah celkového organického uhlíka;  
 \*Literárny zdroj: 1 = He et al. (1995); 2 = Tremblay et al. (2005); 3 = Chilom et al. (2005); 4 = Piatt et al. (1996); 6 = Wauchope et al. (1983); 5 = Hiller et al. (2008b); 7 = Wu & Gschwend (1986); 8 = Pierce et al. (1974); 9 = Jota & Hassett (1991); 10 = Szecsody & Bales (1991); 11 = Mills & Biggar (1969); 12 = Chiou et al. (1979); 13 = Graham & Conn (1992); 14 = Xu & Li (2009); 15 = Zeng et al. (2006); 16 = Weber et al. (1983); 17 = Biggar & Cheung (1973); 18 = Xing et al. (1993); 19 = Moreale & van Bladel (1979); 20 = Madhun et al. (1986); 21 = González-Pradas et al. (1992); 22 = Liu et al. (1970); 23 = McCloskey & Bayer (1987); 24 = Singh et al. (1994); 25 = Hamaker & Thompson (1972); 26 = Flores et al. (2009); 27 = Haderlein & Schwarzenbach (1993)

Z údajov uvedených v tab. 3.10 a 3.11 sa dá vyvodit' viacero univerzálne platných zovšeobecnení:

1. Sorpcia väčšiny neutrálnych i polárnych organických látok v pôdach a sedimentoch klesá s rastúcou teplotou (hodnota  $K_d$  je nižšia pri vyššej teplote), čo sa prejaví celkovým exotermickým charakterom sorpcie ( $\Delta H_s < 0$ ). Na tento fakt poukazujú vypočítané priemerné záporné hodnoty izobarického tepla (tab. 3.10 a 3.11). Schwarzenbach et al. (2003) uvádza, že vplyv teploty na sorpciu súvisí hlavne s vplyvom teploty na rozpustnosť organických látok vo vode. Pri vyšších teplotách sa všeobecne zvyšuje rozpustnosť vo vode a teda rozdeľovacie koeficienty sú nižšie.



2. Sorpcia neutrálnych (hydrofóbnych) organických látok je sprevádzaná menším tepelným účinkom ako sorpcia polárnych organických látok alebo neutrálnych s polárnymi funkčnými skupinami, ako je vidieť aj z priemerných hodnôt  $\Delta H_s$ ,  $-5,3 \text{ kJ mol}^{-1}$  pre hydrofóbne organické látky *versus*  $-9,7 \text{ kJ mol}^{-1}$  pre ostatné. Veľkosť tepelného účinku súvisí s charakterom síl, ktorými sú viazané sorbované molekuly buď na povrchu alebo vo vnútri sorbentu (napr. pôda, sediment a ich jednotlivé zložky). Pre hydrofóbne organické látky bez akýchkoľvek polárnych funkčných skupín v štruktúre je hydrofóbna absorpcia do humínovej organickej hmoty pôd/sedimentov hlavným procesom ich distribúcie v systéme pôda/sediment – voda (Chiou et al. 1979). Pri tomto procese je sorbát distribuovaný (rozpúšťa sa) v celom objeme organickej fázy prostredníctvom relatívne slabých *van der Waalsových* síl a H-väzbových síl, ktoré sú typické pre roztoky (Chiou 2002). Energie väzieb tohto druhu sa pohybujú v intervale  $0\text{--}22 \text{ kJ mol}^{-1}$  (Hasset & Banwart 1989), ktoré prekvapivo korešpondujú so zistenými hodnotami  $\Delta H_s$  pre sorpciu hydrofóbnych organických látok uvedených v tab. 3.10. V prípade ostatných organických látok (polárnych i neutrálnych s polárnymi funkčnými skupinami v štruktúre) je obyčajne pozorovaný tepelný účinok sprevádzajúci sorpciu väčší, pretože sa môžu uplatňovať aj sily elektrostatického charakteru, ktoré vytvárajú väzby s vyššou energiou ako  $22 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Hamaker & Thompson (1972) tvrdia, že vplyv teploty na rovnovážnu sorpciu je priamym ukazovateľom sily sorpčných väzieb medzi molekulami polutantu a organickou hmotou pôd, resp. sedimentov.

Z hľadiska disperzie uvažovanej organickej látky na väčšie vzdialenosti od zdroja kontaminácie v nenasýtenej a nasýtenej zóne horninového prostredia (pôdy, hostiteľské sedimenty pre podzemné vody a pod.), jej vertikálneho prenosu pôdnym profilom k hladine podzemných vôd, proces známy pod pojmom vymývanie a jej migrácie medzi rôznymi zložkami životného prostredia je potrebné poznať aj vplyv teploty na tieto procesy. Všetky štúdie realizované s perzistentnými organickými polutantmi ako sú polycyklické aromatické uhľovodíky, polychlórované bifenyly a chlórované benzény naznačujú, že ich vodou extrahovateľný podiel z celkového akumulovaného množstva v pôdach a sedimentoch sa zvyšuje s rastúcou teplotou (Oliver 1985; Enell et al. 2005; Ran et al. 2007; Hiller et al. 2008b), čo znamená, že sa zvyšuje ich podiel v ľahko pohyblivej, rozpustenej forme. Táto zvýšená miera uvoľňovania sorbovaných perzistentných organických polutantov z pôd a sedimentov pri vyšších teplotách sa odráža aj v ich pohyblivosti v horninovom prostredí. Pri vyššej teplote sa zvyšuje ich prenos na väčšie vzdialenosti od zdroja a rastie objem prírodných vôd a horninového prostredia, ktorý sa môže znečistiť takýmito organickými látkami (Piatt et al. 1996). Je to jednoznačne v dôsledku skutočnosti, že vertikálny i laterálny transport vo vode rozpustených perzistentných organických polutantov napr. v nasýtenej zóne horninového prostredia pri vyšších teplotách je menej brzdený vďaka zníženej miere ich sorpcie pevnou fázou horninového prostredia v porovnaní s transportom pri nižších teplotách, kedy je transport takýchto látok viac obmedzený, pretože ich sorpčná afinita k pevnej fáze je vyššia (Nassar et al. 1999). Oveľa komplikovanejšie sa však prejavuje a kvantifikuje vplyv teploty na transport takých organických látok v pôdach a sedimentoch, ktoré sú menej perzistentné, napr. pesticídy aplikované hlavne do poľnohospodárskych pôd za účelom regulácie a ničenia škodcov ako hmyz, buriny, huby a hlodavce. V tomto prípade teplota ovplyvňuje nielen ich retenciu pevnou fázou, ale aj rýchlosť a rozsah ich biologického rozkladu, čo je ďalší činiteľ určujúci to, aké množstvo pesticídu v čase sa bude nachádzať v pohyblivej fáze pôdneho prostredia, teda v pôdnom roztoku. Napr. Stenrød et al. (2008) skúmali vplyv teploty na retenciu a rozklad metribuzínu v pôdach za klimatických podmienok typických pre Nórsko, kde sa bežne striedajú cykly zamrzania a rozmrzania

pôdy. Ukázali, že vyššie teploty sú priaznivejšie pre rozklad a retenciu metribuzínu v pôdach, takže potenciál metribuzínu migrovať do hlbších vrstiev pôdy je pomerne malý, pretože aj jeho koncentrácie v pohyblivej fáze pôdy – pôdnej vode – sú nízke. Na druhej strane, pri teplotách okolo 0°C až –5°C nedochádza prakticky vôbec k odbúravaniam metribuzínu v pôdnom prostredí v dôsledku čoho sa v pôdnej vode zachovávajú relatívne vysoké koncentrácie metribuzínu a celkovo rastie možnosť vymývania tohto herbicídu do podzemných vôd (Stenrød et al. 2008). Podobné závery uvádzajú Beulke et al. (2004), ktorí v experimentálnych podmienkach sledovali vymývanie troch pesticídov spolu s procesmi ich sorpcie a odbúravaní v ťažkej, ílovitej pôde pri teplote 5°C a 15°C. Schopnosť vymývania pesticídov sa znížila pri teplote 15°C v porovnaní s 5°C. Je to výsledok kombinácie viacerých faktorov ako rýchlejšie odbúravanie pesticídov v pórovej vode, zvýšená miera sorpcie a znateľný pokles koncentrácie týchto pesticídov v pôdnej vode s rastúcim časom, pravdepodobne vďaka účinnejšej difúzii molekúl pesticídov do menej prístupných pozícií v rámci pôdnych agregátov pri vyššej teplote (Beulke et al. 2004).

### 3.5.7. Vplyv organických rozpúšťadiel

Sorpcia organických látok sa najčastejšie študuje z vodných roztokov a preto získané kvantitatívne charakteristiky z týchto meraní sa nedajú použiť na odhad sorpcie, pohyblivosti a migrácie organických látok v prítomnosti vo vode miešateľných organických rozpúšťadiel. Výskum distribúcie organických látok medzi horninovým prostredím a vodným roztokom obsahujúcim rozpustené organické rozpúšťadlá je veľmi dôležitý pre prax, pretože v životnom prostredí sa bežne nachádzajú územia, ktoré sú znečisťované aj organickými rozpúšťadlami. Patria sem napr. pôdy pod úložiskami odpadov rôzneho pôvodu, pod spaľovňami odpadov, petrochemickými závodmi alebo aj oblasti postihnuté náhlym únikom takýchto rozpúšťadiel pri priemyselných haváriách. Rao et al. (1985) využili na kvantifikáciu sorpcie organických látok z vody a vodných roztokov organických rozpúšťadiel v pôdach solvofóbnu teóriu. Tento prístup bol už predtým využitý na kvantifikáciu rozpustnosti organických látok v zmesi polárnych organických rozpúšťadiel (Amidon et al. 1974; Yalkowsky et al. 1975).

Rozpustnosť hydrofóbnej organickej látky v dvojzložkovom roztoku (voda a vo vode miešateľné organické rozpúšťadlo) súvisí s jej rozpustnosťou v čistej vode takto (Yalkowsky et al. 1976):

$$\log X_m = \log X_w + \sigma^c f^c \quad (3.29)$$

kde  $X$  je rozpustnosť vyjadrená mólovým zlomkom, pričom symbol  $m$  sa vzťahuje k rozpustnosti v dvojzložkovom roztoku a  $w$  k rozpustnosti v čistej vode a  $f^c$  je objemový zlomok (podiel) rozpúšťadla v roztoku. Keďže veličina  $\sigma^c$  je kladné číslo, z rovnice (3.29) vyplýva, že s rastúcim objemovým zlomkom organického rozpúšťadla vo vodnom roztoku sa zvyšuje rozpustnosť hydrofóbnej organickej látky. Veličina  $\sigma^c$  závisí od povrchového napätia organického rozpúšťadla a od vlastností organickej látky. Yalkowsky et al. (1975) odvodili na výpočet veličiny  $\sigma^c$  nasledujúci vzťah:

$$\sigma^c = (\Delta\gamma^c \text{HSA} / kT) + (\Delta\varepsilon^c \text{PSA} / kT) \quad (3.30)$$

kde HSA je uhl'ovodíkový špecifický povrch molekuly organickej látky ( $\text{nm}^2$ ) a PSA je polárny špecifický povrch molekuly organickej látky ( $\text{nm}^2$ ),  $\Delta\gamma^c$  a  $\Delta\varepsilon^c$  sú povrchové voľné energie vyjadrujúce interakciu rozpúšťadla s organickou látkou ( $\text{J nm}^{-2}$ ),  $k$  je Boltzmanova

### KAPITOLA 3

konštanta ( $J K^{-1}$ ) a  $T$  je teplota (K). Vzťah (3.30) môže byť pre mnohé hydrofóbne organické látky zjednodušený na:

$$\sigma^c = (\Delta\gamma^c HSA / kT) \quad (3.31)$$

Veličina  $\sigma^c$  sa dá experimentálne stanoviť z pomeru rozpustnosti hydrofóbnej organickej látky v čistom rozpúšťadle ( $X_c$ ) k rozpustnosti v čistej vode ( $X_w$ ) (Rubino & Yalkowsky 1987):

$$\sigma^c = \log(X_c / X_w) \quad (3.32)$$

Pre vodné roztoky, ktoré obsahujú viacero vo vode miešateľných organických rozpúšťadiel, sa rovnica (3.29) rozšíri nasledovne:

$$\log X_m = \log X_w + \sum \sigma_i f_i \quad (3.33)$$

kde  $f_i$  je objemový podiel rozpúšťadla  $i$  a  $\sigma_i$  zodpovedá podielu rozpustností organickej látky v čistom rozpúšťadle  $i$  a v čistej vode. Podľa tejto teórie dokázali Rao et al. (1985) vysvetliť pozorovaný pokles v intenzite sorpcie a následne zvýšenú pohyblivosť organických polutantov v pórovitom prostredí za prítomnosti organického rozpúšťadla vo vodnom roztoku.

Na odvodenie vzťahu, ktorý vyjadruje závislosť rozdeľovacieho koeficientu danej organickej látky od objemového zlomku organického rozpúšťadla vo vodnom roztoku, je potrebné začať s rovnicou vzájomného vzťahu medzi  $K_{oc}^w$  a rozpustnosťou vo vode (Karickhoff 1984):

$$\log K_{oc}^w = -\alpha \log X_w - [\Delta S_f (T_m - T)] / (2,303RT) + \beta \quad (3.34)$$

Analogický vzťah platí aj pre dvojjložkový roztok (voda + organické rozpúšťadlo):

$$\log K_{oc}^m = -\alpha \log X_m - [\Delta S_f (T_m - T)] / (2,303RT) + \beta \quad (3.35)$$

Dosadením rovnice (3.29) za  $\log X_m$  do rovnice (3.35) a ďalšími úpravami sa nakoniec získa tento vzťah:

$$\log K_{oc}^m = \log K_{oc}^w - \alpha \sigma^c f^c \quad (3.36)$$

Keď sa zoberie do úvahy, že  $K_d = K_{oc} f_{oc}$ , potom možno písať:

$$\log K_d^m = \log K_d^w - \alpha \sigma^c f^c \quad (3.37a)$$

alebo aj v tomto tvare:

$$\log \frac{K_d^m}{K_d^w} = -\alpha \sigma^c f^c \quad (3.37b)$$

kde  $K_d$  je rozdeľovací koeficient danej organickej látky pre sústavu sorbent – čistá voda (horný index  $w$ ) a pre sústavu sorbent – dvojjložkový roztok (horný index  $m$ ). Veličina  $\sigma^c$  udáva interakciu medzi organickou látkou a rozpúšťadlom a jej hodnota je nezávislá od vlastností sorbentov (Rao et al. 1985). Symbol  $\alpha$  je empirická konštanta, ktorá reprezentuje interakčné sily medzi organickou látkou a sorbentom alebo medzi rozpúšťadlom a sorbentom. Posledné dve rovnice (3.37a) a (3.37b) ukazujú, že intenzita sorpcie organickej látky exponenciálne klesá s rastúcim objemovým zlomkom (podielom) organického rozpúšťadla vo vodnom roztoku (Westall et al. 1985; Nkedi-Kizza et al. 1985, 1987).

Pre zmes vody s viacerými rozpúšťadlami platí nasledujúca rovnica:

$$\log K_d^m = \log K_d^w - \alpha \sum \sigma^c f^c \quad (3.38)$$

kde  $f^c$  a  $\sigma^c$  sa vzťahuje ku každému rozpúšťadlu v zmesi. Z toho dôvodu musí platiť, že  $f^w + \sum f^c = 1$ .

### KAPITOLA 3

Treba upozorniť, že jednotky pre  $K_{oc}$  v rovniciach (3.35) a (3.36) sa musia zhodovať s jednotkami rozpustnosti, ktorá je vyjadrená vo forme mólového zlomku. V prípade zriedených roztokov je počet mólov na liter konštantný, t.j. 55,34 mol l<sup>-1</sup>, takže táto hodnota je včlenená do regresnej konštanty  $\beta$ . V prípade vodných roztokov organických rozpúšťadiel však počet mólov na liter nie je konštantný a rozdeľovací koeficient sa musí vyjadriť v jednotkách mol kg<sup>-1</sup>. To znamená, že rovnica (3.37b) bude mať nasledujúci tvar:

$$\log \left[ \frac{K_d (V_w / q_w + V_s / q_s)}{K_d^w \times 55,34} \right] = -\alpha \sigma^c f^c \quad (3.39)$$

Platnosť solvofóbnej teórie experimentálne potvrdili Nkedi-Kizza et al. (1985), ktorí stanovili sorpciu antracénu a dvoch herbicídov (atrazín a diurón) v piatich pôdach z vody a dvojfázkových roztokov metanol–voda a acetón–voda. Pre každú testovanú látku bolo zistené, že rozdeľovací koeficient ( $\log K_d^m$ ) sa znižuje s rastúcim objemovým zlomkom rozpúšťadla ( $f^c$ ) vo vode. Smernica závislosti  $\log K_d^m$  od  $f^c$ , teda veličina  $\sigma^c$ , bola charakteristická pre každú kombináciu organická látka – rozpúšťadlo a nezávislá od použitej pôdy. Vplyv rozpúšťadla na sorpciu sa dal teda charakterizovať jediným parametrom ( $\sigma^c$ ), ktorý v sebe zahrňuje koeficienty charakterizujúce vlastnosti rozpúšťadla a organickej látky. Tí istí autori (Nkedi-Kizza et al. 1987) overili túto teóriu experimentálne aj sledovaním sorpcie a transportu atrazínu a diurónu v pôdnych kolónach, ktoré boli eluované vodou a dvojfázkovým roztokom metanol–voda. Retardačný faktor ( $R^m$ ) obidvoch herbicídov sa výrazne znížil pri náraste objemového zlomku metanolu ( $f^c$ ) v elučnom roztoku a tento pokles sa dal veľmi dobre odhadnúť solvofóbnou teóriou. Všetky prienikové krivky mali asymetrický tvar, ale miera asymetrie sa znížila s rastúcim  $f^c$  pre interval  $0 \leq f^c \leq 0,5$ . Pri  $f^c = 0,5$  mali prienikové krivky obidvoch herbicídov veľmi podobný tvar (symetrický a esovitý) a ich pozícia bola rovnaká ako pozícia prienikovej krivky nereaktívneho stopovača. Z toho vyplýva, že migrácia organických látok cez pôdny profil sa významne zvýši, keď vodný roztok obsahuje určitý podiel vo vode miešateľného organického rozpúšťadla.

Fu & Luthy (1986) stanovili sorpciu naftalénu, naftolu, quinolínu a 3,5-dichlóranilínu v troch pôdach z roztokov metanol–voda a acetón–voda. Hodnoty rozdeľovacieho koeficientu všetkých skúmaných organických látok sa znížili s rastúcim objemovým zlomkom rozpúšťadla vo vodnom roztoku. Priemerná hodnota veličiny  $\alpha$  bola stanovená na 0,51, čo poukazuje na to, že pokles rozdeľovacieho koeficientu pre danú organickú látku je približne polovica z poklesu odhadnutého na základe nárastu rozpustnosti v zmesi voda–rozpúšťadlo. Jednou z príčin môže byť, že prítomnosť organického rozpúšťadla vyvoláva zmäkčenie štruktúry organickej hmoty (napučovanie) v pôde a v dôsledku toho sa zvyšuje aj dostupnosť molekúl organickej látky do pôdnej organickej hmoty. Ukázali, že vplyv rozpúšťadla v zmesi rozpúšťadlo–voda na zvýšenie rozpustnosti organickej látky sa viac prejavil pri menej vo vode rozpustných organických látkach. Výsledky uvedenej štúdie sú osobitne významné pre organické látky s veľmi obmedzenou rozpustnosťou vo vode.

Walters & Guiseppi-Elie (1988) študovali sorpciu 2,3,7,8-tetrachlórodibenzo-*p*-dioxínu (TCDD) v pôdach z vodných roztokov metanolu. Objemový zlomok metanolu vo vode ( $f^c$ ) bol v intervale 0,25–1. Adsorpčné izotermy TCDD mali lineárny tvar a hodnoty rozdeľovacieho koeficientu ( $\log K_{oc}^m$  v jednotkách mol g<sup>-1</sup>) boli v nepriamo–úmernom vzťahu s  $f^c$  podľa regresnej rovnice:

$$\log K_{oc}^m = -4,97 f^c + 5,30 \quad (3.40)$$

Hodnota priesečníku (5,30) v rovnici (3.40) bola rovnaká ako experimentálne stanovená hodnota  $\log K_{oc}$  pre sorpciu TCDD v pôdach z čistej vody, čo je dôkazom platnosti solvofóbnej teórie. Wood et al. (1990) skúmali vplyv metanolu na sorpciu a transport

naftalénu, fenantrénu a diurónu v piesčitej pôde nádobkovými i kolónovými pokusmi. Rozdeľovacie koeficienty získané z týchto dvoch experimentálnych postupov boli porovnateľné a ako v predchádzajúcich prácach, nepriamo–úmerne záviseli od objemového zlomku metanolu vo vodnom roztoku. Smernica závislosti  $\log K_d^m$  od  $f^c$  bola približne rovnaká ako pomer logaritmickej hodnôt rozpustnosti organických látok v čistom metanole a v čistej vode. Ni et al. (2004) pozorovali, že už pri nízkych objemových zlomkoch metanolu vo vodnom roztoku ( $f^c \approx 0,01-0,05$ ) dochádza k významnej redukcii v intenzite sorpcie a následne k zvýšeniu pohyblivosti atrazínu a tebuconazolu v pôde, tak ako predpovedá formulovaná solvofóbna teória. Okrem iného aj zistili, že intenzita sorpcie obidvoch pesticídov bola štatisticky vyššia v pôde, ktorá bola pred sorpciou premývaná roztokom metanolu, ako v pôde premývanej čistou vodou. Metanol ako organické rozpúšťadlo vyvoláva pravdepodobne také nevratné zmeny v štruktúre pôdnej organickej hmoty ako je napr. zväčšenie jej objemu, zmäkčenie a deformácia pórov, ktoré vedú k zvýšeniu jej prístupnosti pre molekuly organickej látky (Bouchard 2003).

### 3.5.8. Vplyv rozpustenej organickej hmoty (DOM)

Rozpustená organická hmota môže mať na celkové správanie organických látok v prostredí významný vplyv. V závislosti od viacerých faktorov sa môže meniť rozpustnosť, mobilita, biopristupnosť alebo rýchlosť degradácie organických látok. Nasledovná kapitola bližšie popisuje výskyt, formu, zdroje rozpustenej organickej hmoty a najmä jej vplyv na distribučné správanie organických kontaminantov v pôdach a sedimentoch.

Rozpustená organická hmota/rozpustený organický uhlík (DOM – dissolved organic matter/DOC – dissolved organic carbon) je prirodzenou súčasťou pôd ako aj riečnych, dnových a morských sedimentov. Určitý podiel organickej hmoty prítomnej v pôde sa pôsobením roztokov rozpúšťa a obyčajne platí, že množstvo DOM nachádzajúce sa v pôde/sedimente je priamo závislé od celkového obsahu organickej hmoty (Zsolnay 2003). Rozpustená organická hmota sa do prostredia dostáva prirodzeným spôsobom ako aj antropogénnou cestou (napr. aplikáciou endogénnej alebo exogénnej organickej hmoty na pôdu). Aplikácia organických hnojív v podobe rašeliny, kompostu, maštalného hnoja a čistiarenských kalov je v súčasnosti bežnou súčasťou poľnohospodárskej praxe a môže významne zvýšiť celkový obsah organického uhlíka a teda aj podiel rozpustenej organickej hmoty v pôde (Huang & Lee 2001a; Li et al. 2005; Si et al. 2006). DOM sa vplyvom erózie, zrážok prípadne v dôsledku zavlažovania transportuje do vodných tokov, jazier, morí a oceánov, kde sedimentuje. DOM prítomná v povrchových a podzemných vodách vo vyšších koncentráciách je nežiadúca, nakoľko môže nepriaznivo ovplyvňovať kvalitu vody tým, že viaže na seba organické ako aj anorganické polutanty a zvyšuje ich mobilitu. Prírodná rozpustená organická hmota pozostáva z rôznych humusových aj nehumusových látok. Medzi humusové látky patria humínové kyseliny a fulvokyseliny, z nehumusových látok sú bežne zastúpené, sacharidy, aminokyseliny, rôzne organické kyseliny a iné vo vode rozpustné organické zlúčeniny. Obyčajne je DOM definovaná ako organická hmota, ktorá prechádza filtrom s veľkosťou pórov 0,45  $\mu\text{m}$  (Zsolnay 2003).

### 3.5.8.1. Rozdiely medzi pevnou a rozpustenou organickou hmotou

Zloženie, stupeň humifikácie a fyzikálno–chemické vlastnosti organickej hmoty sú rozdielne, následkom čoho je odlišný aj jej vplyv na správanie organických látok v pôdach a sedimentoch. Kým pevná organická hmota predstavuje jeden z najvýznamnejších sorbentov anorganických ako aj organických látok a znižuje ich mobilitu v pôdach, rozpustená organická hmota môže v závislosti od rôznych faktorov ovplyvňovať rozpustnosť a sorpciu znečisťujúcich organických látok (Chiou et al. 1986; Chin et al. 1997; Flores-Céspedes et al. 2006), vytvárať s nimi komplexné zlúčeniny, vplývať na mobilitu organických látok (Williams et al. 2002; Singh 2003; Li et al. 2005), prípadne ovplyvňovať rýchlosť transformačných reakcií (Georgi et al. 2008). Typ DOM a vlastnosti samotných organických látok majú významný vplyv na ich správanie v pôdach a sedimentoch (Haberhauer et al. 2002; Williams et al. 2002; Li et al. 2005; Ling et al. 2005). Výsledky viacerých štúdií potvrdzujú, že sorpčná kapacita DOM je nižšia v porovnaní so sorpčnou kapacitou pevnej organickej hmoty, čo môže súvisieť so štruktúrou molekúl organickej hmoty (De Paolis & Kukkonen 1997; Frankki et al. 2007). Prevažujúcimi funkčnými skupinami DOM sú polárne karboxylové, fenolové a alkoholové skupiny obyčajne kyslého charakteru, čo spôsobuje ich záporný náboj v bežnom rozmedzí pH pôd aj vôd (Witt et al. 1993 in Shen 1999). Negatívny náboj fulvokyselín je pritom v porovnaní s humínovými kyselinami väčší a zvyšuje sa s rastúcim pH a iónovou silou roztoku (Iglesias et al. 2009). Organické látky vyskytujúce sa v prostredí prevažne v aniónovej forme sa na záporne nabité molekuly humínových kyselín a fulvokyselín budú sorbovať len minimálne. Takisto molekulová hmotnosť DOM je nižšia ako molekulová hmotnosť pevnej organickej hmoty, čo tiež znižuje afinitu znečisťujúcich organických látok k rozpustenej organickej hmote (Li et al. 2005). Chin et al. (1991 in Huang & Lee 2001a) ďalej uvádza, že DOM má na organické látky výrazný vplyv najmä v prípade, keď sa v roztoku nachádza v koncentrácii vyššej ako  $40 \text{ mg l}^{-1}$  alebo má organická látka hodnotu  $K_{ow}$  vyššiu ako  $10^5$ .

### 3.5.8.2. Interakcie v sústave organická látka – DOM – pevná fáza

V pôdach a sedimentoch dochádza k rôznym vzájomným interakciám medzi organickými látkami, rozpustenou organickou hmotou, pevnou organickou hmotou a minerálmi. V závislosti od podmienok prostredia môže dochádzať k prednostnej vzájomnej asociácii niektorých pôdných komponentov pred organickými látkami. Často dochádza k obsadeniu sorpčných miest na ílových mineráloch alebo na oxyhydroxidoch kovov pevnou alebo rozpustenou organickou hmotou, čo môže inhibovať ďalšiu sorpciu organických látok alebo naopak, podporiť ich sorpciu vytvorením nových sorpčných miest (Huang & Lee 2001a; Flores-Céspedes et al. 2006).

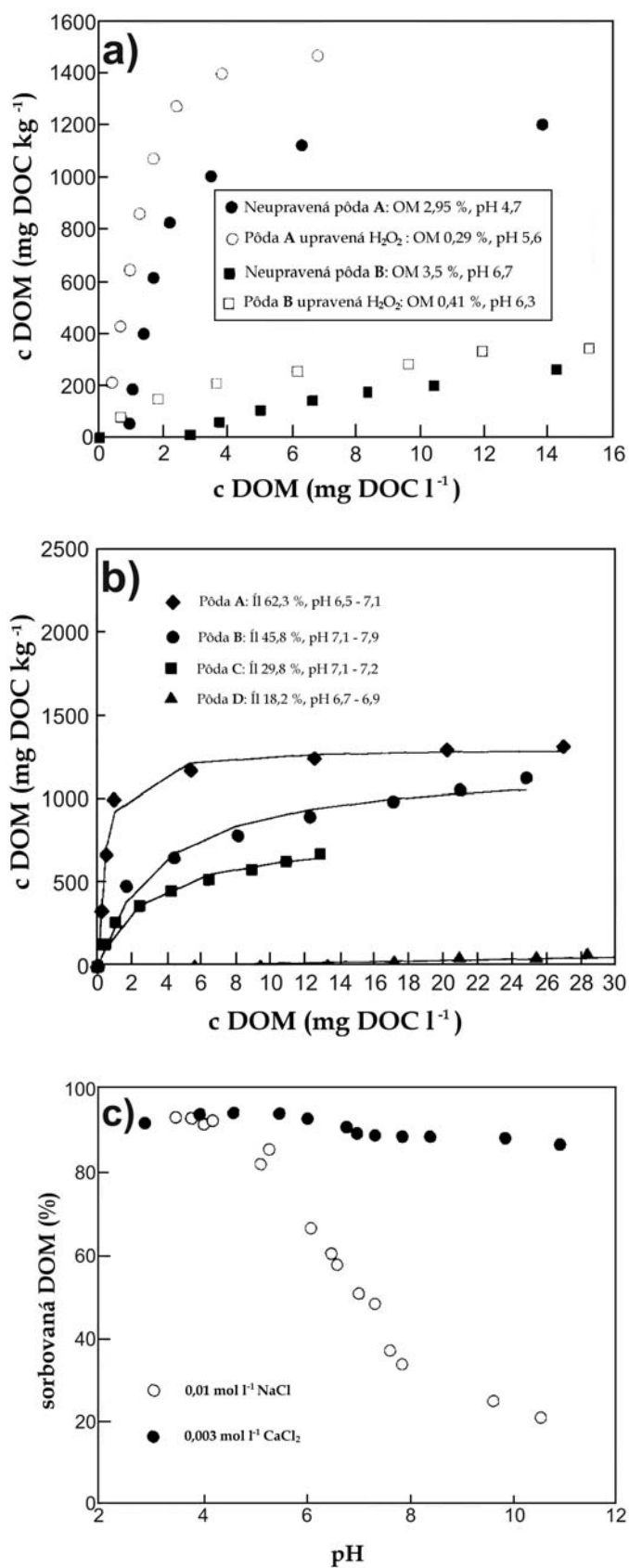
Prednostné viazanie DOM na minerálnu frakciu pôd je jedným z najčastejšie pozorovaných procesov prebiehajúcich v prostredí pôd a sedimentov. Prevládajúcim mechanizmom sorpcie DOM na minerálnu frakciu pôdy je tvorba ligandov. Sorpciu DOM ovplyvňujú viaceré faktory:

1. *Prítomnosť pevnej organickej hmoty* v pôdnom prostredí má významný vplyv na sorpciu DOM na minerálnu frakciu pôd. Zvlášť pôdy s vysokým obsahom pevnej organickej hmoty môžu inhibovať viazanie DOM v pôdach a sedimentoch (obr. 3.42a). Pri vyššom obsahu pevnej organickej hmoty v pôdnom prostredí dochádza ku

kompetícii medzi DOM a pevnou organickou hmotou o sorpčné miesta na povrchu minerálnej frakcie (Döring & Marschner 1998; Shen 1999; Ling et al. 2005).

2. *Prítomnosť ílových minerálov* vo vyššom množstve zvyšuje sorpčnú kapacitu pôd, nakoľko poskytuje väčšie množstvo sorpčných miest pre pevnú organickú hmotu ako aj pre DOM. Priebeh sorpcie DOM na ílové minerály najlepšie popisuje Langmuirova adsorpčná izoterma. V pôdach s vyšším podielom ílových minerálov dochádza k intenzívnejšej sorpcii DOM (obr. 3.42b). Shen (1999) uvádza, že ílovitá frakcia pôd predstavuje primárny sorbent pre DOM.
3. *Vplyv pH*: Sorpcia DOM na minerálne fázy pôd/sedimentov je intenzívnejšia pri nižšom pH (4–5). S rastúcim pH dochádza k disociácii molekúl DOM a k zvyšovaniu ich záporného náboja, dôsledkom čoho je odpudzovanie molekúl DOM od negatívne nabitých povrchov pôdnych komponentov (Huang & Lee 2001a).
4. *Vplyv iónovej sily roztoku*: Pri vyššej iónovej sile roztoku sú molekuly DOM v kompaktnejšej konfigurácii, čo priaznivo ovplyvňuje sorpciu DOM na pôdne čiastočky. S klesajúcou iónovou silou roztoku sa zvyšuje odpudivá sila medzi molekulami DOM a súčasne dochádza k expanzii molekúl DOM, čo komplikuje ich sorpciu.
5. *Vplyv dvojmocných a jednomocných katiónov*: Okrem celkovej iónovej sily roztoku ovplyvňuje sorpciu DOM aj náboj a mocnosť iónov. V prítomnosti dvojmocných katiónov, akými sú napr.  $\text{Ca}^{2+}$  alebo  $\text{Mg}^{2+}$  dochádza k intenzívnejšej sorpcii DOM na pôdu ako pri jednomocných katiónoch (obr. 3.42c). Tieto katióny sa takisto ako ťažké kovy viažu na minerálnu frakciu pôd, prípadne tvoria komplexné zlúčeniny s organickými látkami. Výsledkom je oslabenie záporného povrchového náboja minerálnej frakcie pôd, čo priaznivo ovplyvňuje sorpciu DOM (Döring & Marschner 1998; Shen 1999).

### KAPITOLA 3

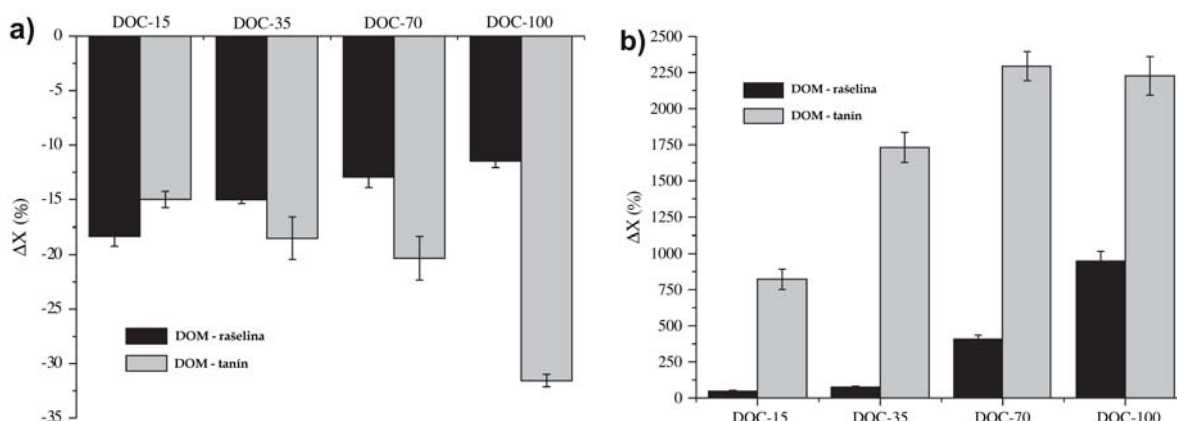


**Obr. 3.42** a) Adsorpčné izotermy rozpustenej organickej hmoty (DOM) v pôdach s prirodzeným obsahom organickej hmoty a v pôdach so zníženým obsahom organickej hmoty, b) adsorpčné izotermy DOM v pôdach s rôznym obsahom ílu a c) sorpcia DOM z roztoku s obsahom rozpusteného organického uhlíka, DOC = 65 mg l<sup>-1</sup> v prítomnosti roztokov NaCl a CaCl<sub>2</sub> ako funkcia pH. Upravené podľa práce Shen (1999).



## KAPITOLA 3

Znečisťujúce organické látky prítomné v prostredí vstupujú do procesov, ktoré sa odohrávajú medzi jednotlivými zložkami pôd a sedimentov. Dochádza ku konkurencii medzi DOM a molekulami organických látok o sorpčné miesta na povrchu a vo vnútri pevných pôdných fáz (Hassett & Anderson 1982; Seol & Lee 2000; Fernandes et al. 2006). Práca autorov Flores-Céspedes et al. (2006) môže slúžiť ako modelový príklad adsorpčnej konkurencie medzi organickými látkami a DOM v pôdnom prostredí. Autori študovali sorpčno–desorpčné správanie polárneho insekticídu imidaklopridu a hydrofóbných anilínových herbicídov v pôdach bez zvýšenej prítomnosti rozpustenej organickej hmoty a následne v prítomnosti dvoch typov DOM (extraktov tanínu a rašeliny) pri rôznych koncentráciách. Obr. 3.43a názorne popisuje vplyv narastajúcej koncentrácie DOM na zníženie účinnosti sorpcie imidaklopridu a naopak až niekoľkonásobné zvýšenie sorpcie anilínových herbicídov v prítomnosti DOM (obr. 3.43b). Zníženie účinnosti sorpcie imidaklopridu s následným zvýšením jeho mobility v prítomnosti DOM je spôsobené obsadením sorpčných miest na povrchu a vo vnútri pevných fáz molekulami DOM. Molekuly imidaklopridu tak zostávajú v roztoku a stávajú sa mobilnými. DOM naviazaná na pevnú fázu však na druhej strane môže poskytnúť efektívnejšie sorpčné miesta pre hydrofóbne organické látky, ako to bolo v prípade anilínových herbicídov. Zo štúdie autorov Flores-Céspedes et al. (2006) je zrejmé, že kvalita a kvantita DOM, ako aj vlastnosti samotných organických látok ovplyvňujú sorpčno–desorpčné správanie organických látok.



**Obr. 3.43 a)** Zníženie sorpcie imidaklopridu v pôdach v prítomnosti DOM s rôznou koncentráciou a **b)** vplyv rôznych koncentrácií DOM na zvýšenie sorpcie 4-bromoanilínu na pôdu. Upravené podľa štúdie Flores-Céspedes et al. (2006).

### 3.5.8.3. Kvalitatívne vlastnosti DOM a jej vplyv na sorpciu organických látok

Kvalita DOM je jedným z najdôležitejších faktorov ovplyvňujúcich sorpčno–desorpčné správanie organických látok v prostredí. Zatiaľ čo nehumusové látky, napr. sacharidy, aminokyseliny alebo organické kyseliny sú bežnou zložkou pôd a sedimentov, tieto nezohrávajú tak významnú úlohu v distribučnom správaní organických látok v porovnaní s humusovými látkami, nakoľko slúžia ako jednoduchý zdroj potravy pre pôdne mikroorganizmy a sú preto rýchlo mineralizované. Naopak, humusové látky, ktoré ťažko podliehajú mikrobiálnemu rozkladu, ľahšie interagujú s organickými látkami a tým ovplyvňujú ich správanie v prírodnom prostredí.

Pri hodnotení vplyvu kvality DOM na správanie organických látok je dôležité zohľadniť také vlastnosti DOM ako sú hydrofóbnosť, molekulová hmotnosť, polarita,

štruktúra a veľkosť molekúl DOM, prítomnosť funkčných skupín, vek a pôvod DOM (pôdna DOM, DOM dnových, riečnych a morských sedimentov a pod.) (Gauthier et al. 1987; De Paolis & Kukkonen 1997). Kvalitu DOM ovplyvňujú aj vlastnosti prírodného prostredia, napr. iónová sila roztoku alebo jeho pH (Döring & Marschner 1998; Iglesias et al. 2009).

*Hydrofóbnosť DOM.* Z hľadiska správania sa rozpustenej organickej hmoty vo vodnom prostredí sa DOM delí na hydrofóbnu a hydrofilnú frakciu. Tieto základné frakcie DOM sa ďalej delia na hydrofóbnu kyslú a neutrálnu frakciu a hydrofilnú kyslú, zásaditú a neutrálnu frakciu (Chefetz et al. 1998). Aj keď obidve frakcie väčšinou vyvolávajú zníženie v intenzite sorpcie organických látok v pôdach a sedimentoch, hydrofilná frakcia DOM spôsobuje väčšie zníženie ich sorpcie (Ling et al. 2005; Chen et al. 2011).

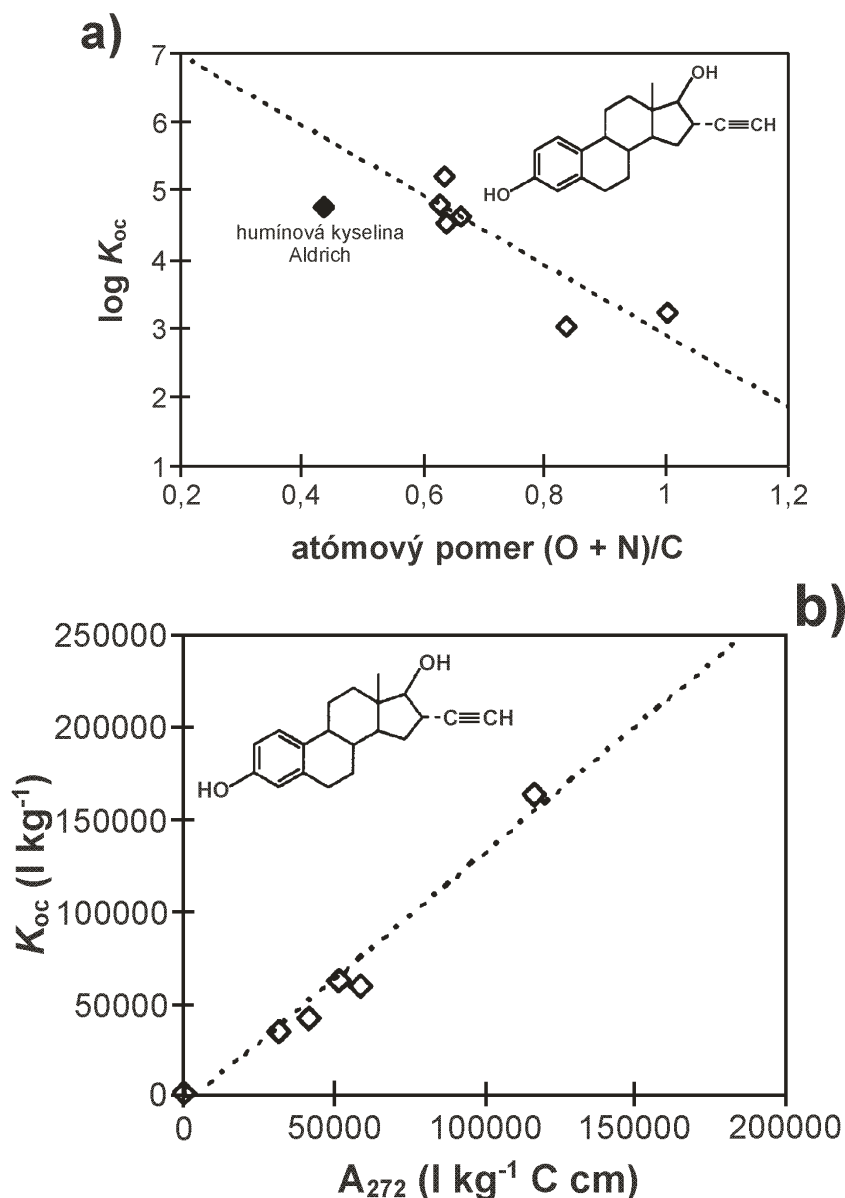
*Veľkosť molekúl DOM.* Veľkosť molekúl rozpustenej organickej hmoty je jednou z kľúčových vlastností DOM, ktorá ovplyvňuje interakcie s organickými látkami. Rozpustné frakcie humínových kyselín a fulvokyselín majú obyčajne nižšiu molekulovú hmotnosť a teda aj o čosi nižšiu sorpčnú kapacitu ako pevná organická hmota. Humínové kyseliny majú vyššiu molekulovú hmotnosť a veľkosť v porovnaní s fulvokyselinami, či už v rozpustenej alebo pevnej forme (De Paolis & Kukkonen 1997). Miera asociácie väčšiny neutrálnych organických látok s rozpustenou organickou hmotou sa zvyšuje s rastúcou molekulovou veľkosťou DOM (Jota & Hassett 1991; Herbert et al. 1993; Burnison 1994; Raber & Kögel-Knaber 1997). Súvisí to so skutočnosťou, že keď sa zväčšuje molekulová veľkosť DOM, súčasne aj rastie pravdepodobnosť tvorby hydrofóbných oblastí v rámci molekúl DOM a teda jej väzbová kapacita pre tieto neutrálne organické látky (Chiou et al. 1986; McCarthy et al. 1989). Chen et al. (2010) zistili, že veľkosť molekúl DOM má veľký vplyv na sorpciu, desorpciu a pohyblivosť prometrynu v pôdach. V prítomnosti DOM o koncentrácii 50 mg l<sup>-1</sup> v roztoku a s rastúcou molekulovou veľkosťou extrahovanej DOM sa znížila intenzita sorpcie tohto herbicídu v pôde, následne sa zvýšila miera uvoľňovania z pôdy ako aj jeho pohyblivosť v pôdnom profile. Tieto pozorovania vysvetlili simultánnym priebehom viacerých dejov: (a) zosilnením konkurencie o sorpčné pozície v pôde medzi DOM a prometrynom, pričom frakcia DOM s vyššou molekulovou hmotnosťou účinnejšie konkuruje o sorpčné pozície ako frakcia DOM s nižšou molekulovou hmotnosťou a (b) zvýšením rozpustnosti prometrynu vo vodnom roztoku v prítomnosti DOM s vyššou molekulovou hmotnosťou, podobne ako v prípadoch, keď je v roztoku prítomné organické rozpúšťadlo (podkapitola 3.5.7) alebo povrchovo-aktívna látka (podkapitola 5.2.1).

*Chemické zloženie DOM (Polarita a aromaticita).* Polarita organickej hmoty sa najčastejšie hodnotí na základe atómového pomeru súčtu prvkov N + O k C. Väčšina prác dokumentuje, že so stúpajúcou polaritou rozpustenej organickej hmoty klesá jej schopnosť asociovať s neutrálnymi organickými látkami (obr. 3.44a). Polarita rozpustenej organickej hmoty je vyššia v porovnaní s pevnou organickou hmotou. Súvisí to s väčším počtom polárnych funkčných skupín prítomných na uhlíkových reťazcoch DOM (De Paolis & Kukkonen 1997; Huang & Lee 2001a). Rozpustené fulvokyseliny majú vyššiu polaritu a zároveň nižšiu schopnosť tvorby komplexov s pesticídmi ako rozpustené humínové kyseliny (Lee & Farmer 1989). Napr. Haberhauer et al. (2002) ukázali, že prídanie rozpustených humínových kyselín do vodného roztoku výrazne zvýšilo pohyblivosť herbicídu MCPA v pôde, zatiaľ čo prítomnosť rozpustených fulvokyselín vyvolala opačný efekt, pravdepodobne v dôsledku nižšej schopnosti rozpustených fulvokyselín asociovať s polárnym herbicídom.

Aromaticita (podiel aromatického uhlíka) rozpustenej organickej hmoty významne ovplyvňuje afinitu organických látok k DOM. Perminova et al. (1999) našli kladný priamo-úmerný vzťah medzi sorpčnou kapacitou DOM pre polycyklické aromatické uhľovodíky a podielom aromatického uhlíka v DOM. Podobný vzťah bol zistený aj pre atrazín, pričom

sorpčná kapacita skúmaných vzoriek DOM klesala v poradí: uhoľné humínové kyseliny  $\cong$  humínové kyseliny lesnej pôdy > humínové kyseliny černoze > humínové kyseliny podzolovej pôdy  $\cong$  rašelinové humínové kyseliny > fulvokyseliny podzolovej pôdy  $\gg$  DOM z rašeliny, ktoré kopíruje klesajúci podiel aromatického uhlíka v týchto sorbentoch (Kulikova & Perminova 2002). Významná úloha aromaticity DOM v sorpčných procesoch bola potvrdená aj pre ďalšie organické látky, napr. pre 3,3',4,4'-tetrachlórobifenyľ (Akkanen et al. 2004), benzo(a)pyrén (McCarthy et al. 1989), pyrén (Gauthier et al. 1987; Chin et al. 1997), naftalén (Kukkonen & Oikari 1991) a pre steroidné estrogény (obr. 3.44b; Yamamoto et al. 2003).

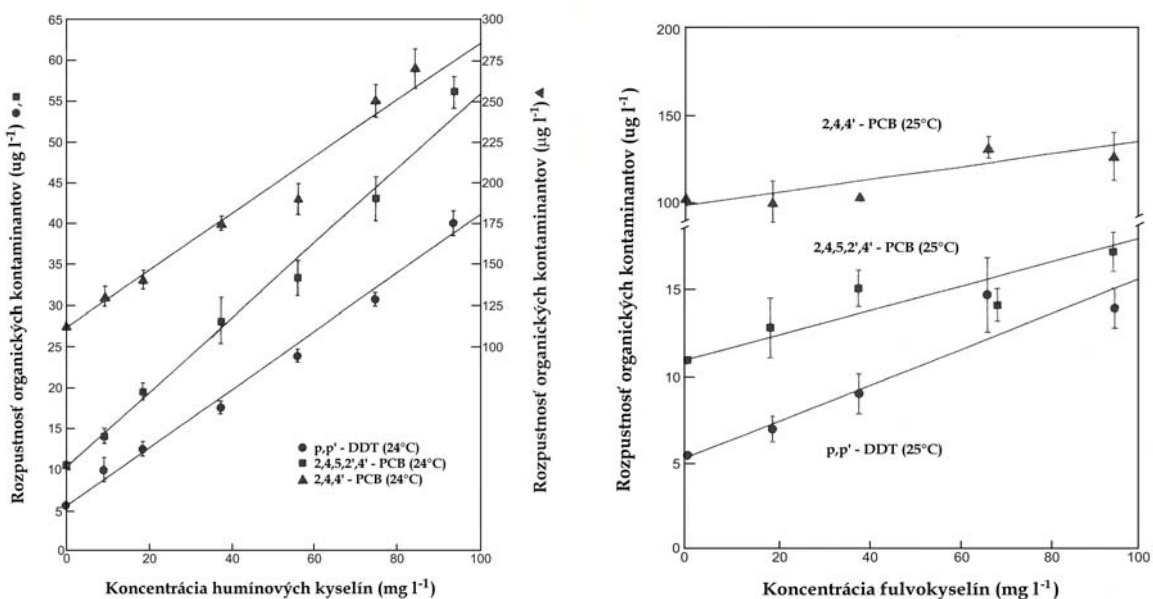
*Pôvod a vek DOM.* Humínové kyseliny majú významnejší vplyv na rozpustnosť a teda aj na mobilitu organických látok v pôdach a sedimentoch ako fulvokyseliny (obr. 3.45). Pravdepodobne je to spôsobené hydrofóbnejším a aromatickejšim charakterom, štruktúrou a vyššou molekulovou hmotnosťou humínových kyselín v porovnaní s fulvokyselinami (Chiou et al. 1986; Kalbitz et al. 1997; Huang & Lee 2001a; Haberhauer et al. 2002). Vplyv iných rozpustených organických nehumusových látok na správanie organických látok v pôdach je možné demonštrovať na príkladoch kyseliny fenyloctovej a kyseliny polyakrylovej. Tieto kyseliny majú na rozpustnosť a celkové správanie organických polutantov oveľa menší vplyv, ako humínové kyseliny alebo fulvokyseliny (obr. 3.46). Opäť je tu súvis so štruktúrou oboch kyselín. Kyselina fenyloctová síce patrí medzi nepolárne látky, ale aj napriek tomu nemá významný vplyv na rozpustnosť organických polutantov. Je to spôsobené malou veľkosťou molekúl kyseliny fenyloctovej. Samotná skutočnosť, že kyselina fenyloctová je silno nepolárna látka nie je dostatočná na zvýšenie rozpustnosti organických látok. Dôležitá je kombinácia obidvoch uvedených vlastností (Chiou et al. 1986).



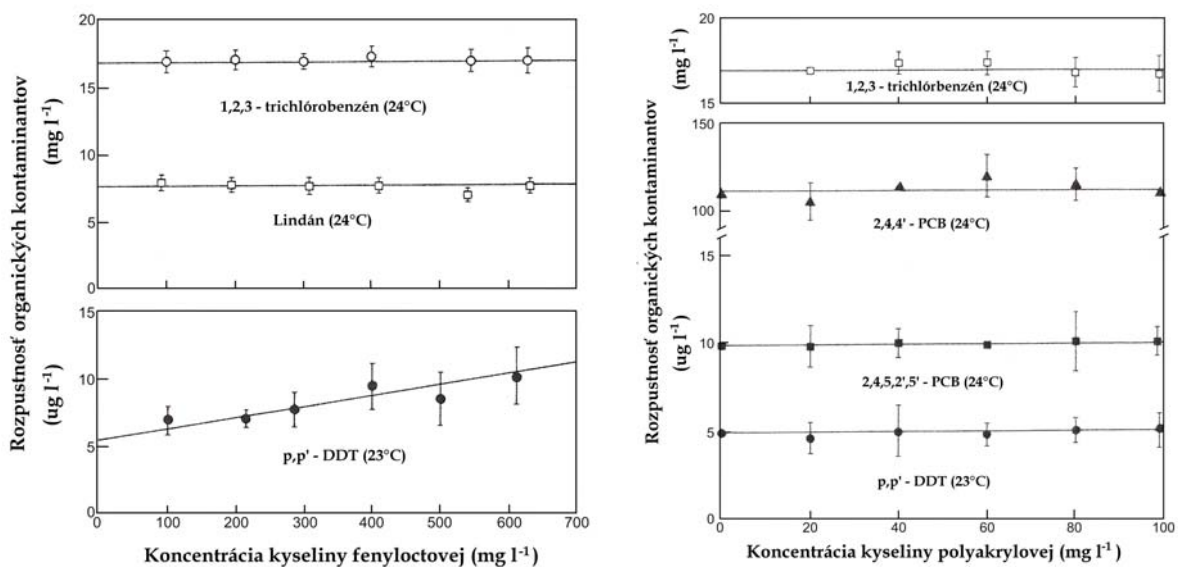
**Obr. 3.44 a)** Nepriamo-úmerný vzťah medzi rozdeľovacími koeficientami 17 $\alpha$ -etylnyl-estradiolu (pozn. účinná látka antikoncepčných preparátov) a atómovým pomerom (O + N)/C rozpustenej organickej hmoty z rôznych zdrojov a odlišného pôvodu; **b)** kladná korelácia rozdeľovacích koeficientov 17 $\alpha$ -etylnyl-estradiolu s absorbanciou pri 272 nm, ktorá je priamym ukazovateľom aromaticity rozpustenej organickej hmoty. Prevzaté z a upravené podľa práce Yamamoto et al. (2003).

Vek resp. zrelosť organickej hmoty sa dá vyjadriť pomerom H:O a teda hovorí o stupni zoxídovania organickej hmoty. Organická hmota s veľkým počtom funkčných skupín obsahujúcich kyslík patrí obyčajne k „mladej“ organickej hmoty s menšou sorpčnou kapacitou, zatiaľ čo „stará“ silne humifikovaná organická hmota predstavuje pre organické látky lepší sorbent (De Paolis & Kukkonen 1997). Rozpustená organická hmota vodných sedimentov je obyčajne z hľadiska veku „staršia“, má vyššie hodnoty pomeru H:O a vyšší aromatický podiel v molekule ako rozpustená organická hmota pochádzajúca z pôd. Vďaka týmto vlastnostiam má sedimentárna DOM najvýznamnejší vplyv na správanie organických látok (Ahmad et al. 2001), nasleduje pôdna a nakoniec riečna DOM (Chiou et al. 1986).

## KAPITOLA 3



**Obr. 3.45** Porovnanie vplyvu rozpustených humínových kyselín a fulvokyselín na zvýšenie rozpustnosti vybraných hydrofóbných organických kontaminantov vo vode. Prevzaté z a upravené podľa Chiou et al. (1986).



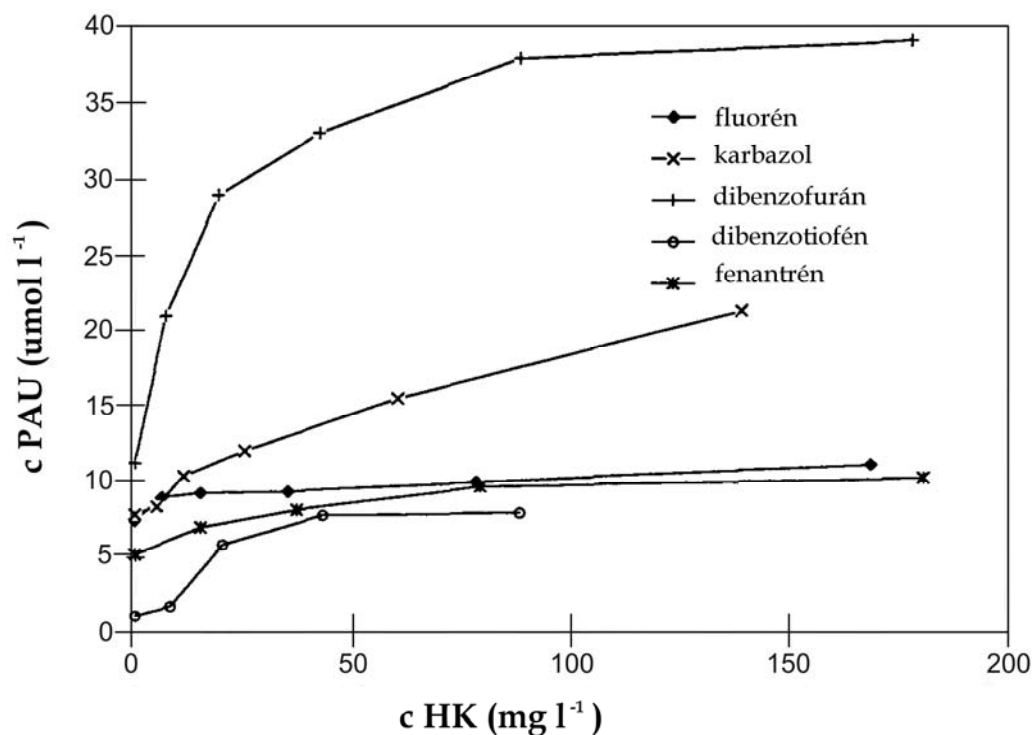
**Obr. 3.46** Vplyv rozpustených organických kyselín – kyseliny fenylactovej a polyakrylovej na zdanlivú rozpustnosť niektorých hydrofóbných organických látok vo vode. Prevzaté z a upravené podľa práce Chiou et al. (1986).

### 3.5.8.4. Kvantita DOM a jej vplyv na sorpciu organických látok

Celková koncentrácia DOM v pôdach a sedimentoch zohráva takisto dôležitú úlohu v správaní organických látok v prírodnom prostredí (Chiou et al. 1986; Lassen & Carlsen 1999; Amiri et al. 2005; Ling et al. 2005). Na obr. 3.47 je znázornená závislosť rozpustnosti rôznych PAU od koncentrácie humínových kyselín v roztoku. So zvyšujúcou sa koncentráciou humínových kyselín v roztoku sa zvyšuje aj rozpustnosť PAU a súčasne sa znižuje hodnota ich rozdeľovacieho koeficientu (Lassen & Carlsen 1999). Podobné

### KAPITOLA 3

správanie pozorovali aj Amiri et al. (2005) pri štúdiu sorpcie rôznych fenolov na DOM, ďalej Ben-Hur et al. (2003) a Ling et al. (2005) pri štúdiu sorpčného správania polárneho herbicídu atrazínu. Lineárne sorpčné izotermy atrazínu na pôdu s rôznou koncentráciou DOM sú znázornené na obr. 3.48, z ktorého je zrejmé, že prítomnosť DOM v nižších koncentráciách (12,2–16,9 mg DOC l<sup>-1</sup> DOM) zvyšuje sorpciu atrazínu v porovnaní so sorpciou na pôdu bez pridanej DOM. Avšak vyššie koncentrácie DOM v roztoku (36,2–56,4 mg DOC l<sup>-1</sup> DOM) inhibujú sorpciu atrazínu na pôdu. Takéto správanie atrazínu v pôdach je pravdepodobne spôsobené tým, že DOM v nižších koncentráciách naviazaná na minerálnu fázu pôd poskytuje atrazínu efektívnejšie sorpčné miesta. Pokiaľ sa DOM vyskytuje v roztoku vo vyšších koncentráciách, môže sa zvyšovať rozpustnosť atrazínu a tým znižovať jeho sorpciu na pôdne zložky (Ling et al. 2005). Toto tvrdenie si však odporuje so zistením kolektívu autorov Ben-Hur et al. (2003). Tí zistili, že pri vyšších koncentráciách DOM v roztoku dochádza k tvorbe komplexov DOM–atrazín a k ich sorpcii na SOM, čo môže sorpciu naopak zvyšovať.



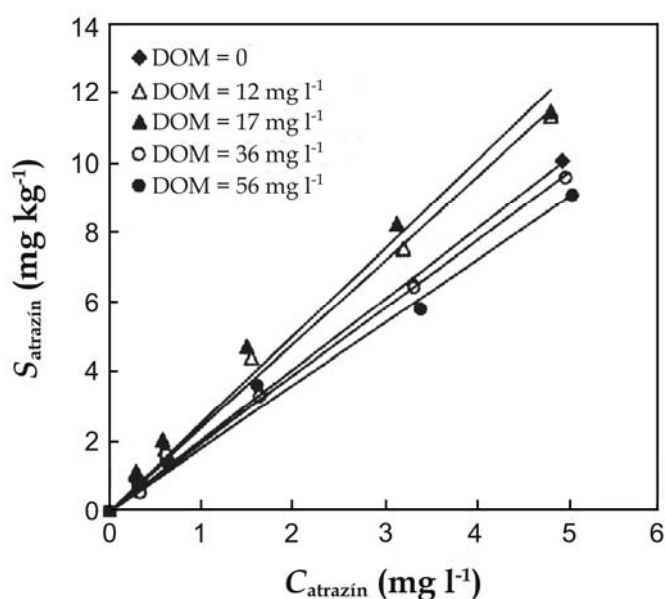
Obr. 3.47 Vplyv koncentrácie humínových kyselín rozpustených vo vode na rozpustnosť vybraných organických látok vo vode. Prevzaté z práce Lassen & Carlsen (1999).

#### 3.5.8.5. Vplyv vlastností organických kontaminantov

Nielen vlastnosti rozpustenej organickej hmoty, ale aj vlastnosti samotných organických látok vplyvajú na ich sorpčno–desorpčné správanie v pôdach a sedimentoch. Medzi najdôležitejšie faktory patrí rozpustnosť organickej látky vo vode, jej polarita a acido–bázický charakter. Nepochopiteľne organické látky a tie s vyššou molekulovou hmotnosťou sa obyčajne vyznačujú slabou rozpustnosťou vo vode (Lassen & Carlsen 1999). Štúdie viacerých autorov (Chiou et al. 1986; Lassen & Carlsen 1999; Huang & Lee 2001a; Li et al. 2005) potvrdzujú, že v prítomnosti DOM sa významne zvyšuje rozpustnosť nepolárnych

### KAPITOLA 3

organických látok, ako sú organohalogény, organofosfáty, PAU alebo PCB, pričom sa preukázalo, že čím je polarita organickej látky nižšia, tým je jej rozpustnosť v prítomnosti DOM vyššia (Chiou et al. 1986; Chiou 2002). Rozpustnosť polárnejších a vo vode rozpustnejších organických látok ako je napr. atrazín, lindán alebo trichlórbenzén sa takisto zvyšuje, avšak v oveľa menšej miere (Chiou et al. 1986; Seol & Lee 2000; Cox et al. 2001; Ling et al. 2005). Organické látky, ktoré sú dobre rozpustné vo vode a vo všeobecnosti sa vyznačujú nízkou intenzitou sorpcie v pôdach sú náchylné na tvorbu komplexov DOM–organická látka. Tieto komplexy môžu byť buď veľmi mobilné a transportované do hlbších pôdných horizontov, prípadne až do podzemných vôd alebo naopak môže byť ich mobilita výrazne obmedzená sorpciou na pevnú fázu pôd. Stabilné komplexy navyše chránia polutant pred pôdnymi mikroorganizmami, čím je spomalená jeho degradácia a zvýšená perzistencia v životnom prostredí (Cox et al. 2001).

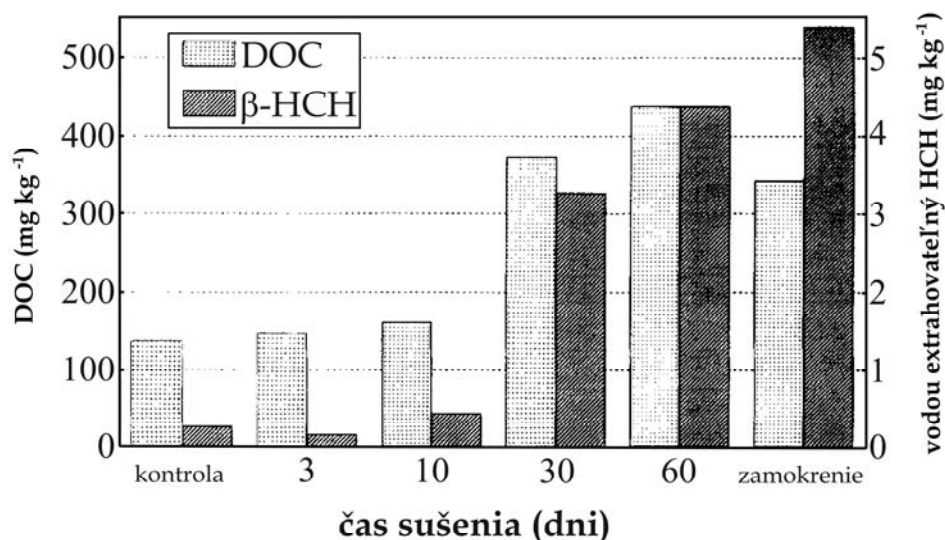


Obr. 3.48 Porovnanie sorpcie atrazínu v pôde z vodných roztokov obsahujúcich rôznu koncentráciu rozpusnenej organickej hmoty (DOM) s jeho sorpciou z vodného roztoku bez DOM. Prevzaté z práce Ling et al. (2005).

Vplyv acidobázického charakteru organických látok je významný predovšetkým pre tie organické látky, ktoré sa v bežnom rozmedzí pH pôd a sedimentov vyskytujú v aniónovej (napr. MCPA) alebo v kationovej forme (napr. paraquat) a vo vode sú dobre rozpustné. Organické kationy sa v pôdach obyčajne dobre sorbujú pri vyššom pH v dôsledku zvýšenej disociácie humínových látok. Organické látky, ktoré sa vyskytujú prevažne v aniónovej forme sa vyznačujú nízkou mierou sorpcie na rozpusené humínové látky a s rastúcim pH ich sorpčná kapacita ešte viac klesá (Iglesias et al. 2009). Negatívna korelácia existuje medzi intenzitou sorpcie väčšiny skupín organických látok na DOM a iónovou silou roztoku v dôsledku zvyšovania odpudivej sily medzi rovnako nabitými časticami. Súčasne dochádza aj k obsadeniu sorpčných miest anorganickými kationmi prítomnými v roztoku (Döring & Marschner 1998; Shen 1999). Vplyv pH je obyčajne zanedbateľný pri sorpcii hydrofóbných a nepolárnych organických látok (Georgi et al. 2008).

## 3.5.8.6. Vplyv vlastností prostredia na sorpciu organických látok na DOM

Okrem kvantitatívnych a kvalitatívnych vlastností DOM a organických látok sa na celkovom správaní organických látok podieľajú aj podmienky prostredia, v ktorom dochádza k sorpčno–desorpčným procesom. Jedným z kľúčových faktorov je pôdna vlhkosť ovplyvnená intenzitou zrážok, zavlažovaním, resp. dĺžkou obdobia sucha. Obr. 3.49 názorne popisuje vplyv presušenia pôdy a následného zamokrenia na množstvo DOM ako aj na množstvo vodou extrahovateľného hexachlórocyklohexánu (HCH). Koncentrácia DOM ako aj množstvo extrahovateľného a teda potenciálne mobilného HCH s predlžujúcim sa časom sucha narastá. Následné zamokrenie spôsobí rozpúšťanie pevnej organickej hmoty, čo vedie k ďalšiemu zvýšeniu obsahu DOM a k tvorbe komplexov DOM–pesticíd (Williams et al. 1998 in Seol & Lee 2000). Výsledky štúdie Kalbitz et al. (1997) naznačujú, že pohyblivosť nepolárnych organických látok v prostredí, kde dochádza k vysušeniu a následnému zamokreniu pôdy, sa môže niekoľkonásobne zvyšovať.



**Obr. 3.49** Vplyv presušenia pôdy s následným zamokrením na množstvo rozpustenej organickej hmoty a vodou extrahovateľného hexachlórocyklohexánu (HCH) v pôde. Prevzaté z a upravené podľa práce Kalbitz et al. (1997).

Teplota tiež ovplyvňuje rozdeľovacie rovnováhy organických látok medzi rozpustenú organickú hmotu – vodný roztok, aj keď o vplyve teploty je doposiaľ k dispozícii málo experimentálnych prác. Lüers & ten Hulscher (1996) namerali hodnoty sorpčnej entalpie v intervale od  $-40$  do  $-20$  kJ mol<sup>-1</sup> pre 6 polycyklických aromatických uhlíkovodíkov v sústave DOM – voda. Z analýzy experimentálnych výsledkov vyplynulo, že hodnoty rozdeľovacích koeficientov sa menia približne o súčiniteľ 2 pri zmene teploty o 10°C. Záporné hodnoty sorpčnej entalpie naznačujú zníženie miery asociácie sledovaných PAU s DOM, keď rastie teplota.

Na záver je možné uviesť, že správanie organických látok v prítomnosti rozpustenej organickej hmoty nie je možné úplne generalizovať. Dá sa však konštatovať, že väčšina autorov popisuje zníženie sorpcie a zvýšenie mobility organických látok v prítomnosti DOM a to v dôsledku:

1. tvorby mobilných komplexov DOM–organická látka,



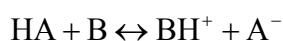
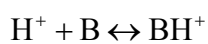
2. vzájomnej konkurencie organických látok a DOM o sorpčné miesta v pevnej fáze,
3. zvýšenia rozpustnosti organických látok, ktorá je výsledkom zníženia povrchového napätia v prítomnosti DOM.

Zníženie sorpcie v pôdach a sedimentoch je obyčajne menej výrazné v prípade polárnych a ľahko disociovatelných organických látok, ktoré sa všeobecne vyznačujú slabou sorpciou. Komplexy DOM–organická látka môžu buď pretrvávajúť v pôdnom roztoku a teda byť mobilné, alebo sa naviazať na pevnú organickú hmotu, prípadne na minerálnu frakciu pôd, napr. ílové minerály, čím sa môže ich pohyblivosť výrazne znížiť.

### 3.6. Organické kyseliny a zásady – disociačné konštanty, špeciácia a rozpustnosť vo vode, rozdeľovacie rovnováhy a ich sorpcia

Predchádzajúce kapitoly rozoberali sorpčné charakteristiky najmä neutrálnych organických látok. Avšak mnohé antropogénne organické látky prítomné v životnom prostredí podliehajú acido–bázickým reakciám (reakcie spojené s výmenou vodíkových kationov) za vzniku nabitých iónových foriem, tzv. špecií (napr. anióny a kationy; niektoré príklady sú uvedené v tab. 3.12 a 3.13). V porovnaní s ich príslušnými neutrálnymi molekulami majú tieto elektricky nabité špecie veľmi rozdielne vlastnosti a reaktivitu. Preto je na začiatok veľmi dôležité poznať, či a do akej miery molekuly danej organickej látky môžu vytvárať ióny v sledovanom systéme.

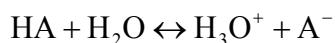
Výmena vodíkových protónov môže prebiehať len vtedy, ak kyselina (HA), t.j. *donor protónov*, reaguje so zásadou (B), t.j. s *akceptorom protónov*, pretože vodíkové kationy sú veľmi nestabilné špecie:



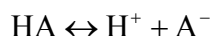
$A^-$  sa nazýva *konjugovaná zásada* kyseliny HA a  $BH^+$  je *konjugovaná kyselina* zásady B. Acido–bázické reakcie vyjadrené vyššie uvedenou reakciou sú obyčajne veľmi rýchle a vratné (reverzibilné). Takéto reakcie má potom zmysel považovať za rovnovážne a zaujímať sa o rovnovážne rozdelenie špecií prítomných v reakcii. Nasledujúca podkapitola sa stručne venuje disociačným procesom a špeciácii organických kyselín a zásad vo vodných roztokoch.

#### 3.6.1. Organické kyseliny

Nech reaguje kyselina (HA) s vodou, ktorá má v takomto prípade úlohu zásady:



alebo zjednodušene:



Rovnovážna konštantá pre túto reakciu, ktorá sa nazýva *disociačná konštantá kyseliny* ( $K_a$ ), je daná vzťahom:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (3.41)$$

Po zlogaritmovaní a malej úprave sa získa tento vzťah:

$$\log \frac{[A^-]}{[HA]} = \text{pH} - \text{p}K_a \quad (3.42)$$

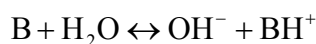
Disociačná konštanta kyseliny  $\text{p}K_a$  v podstate udáva koncentráciu vodíkových katiónov (vyjadrenú prostredníctvom pH), pri ktorej sú rovnovážne koncentrácie nedisociovaného podielu kyseliny (HA) a jej disociovaného podielu ( $A^-$ ) vo vodnom roztoku rovnaké:

$$[A^-] = [HA] \quad \text{pri} \quad \text{pH} = \text{p}K_a$$

Ak je hodnota  $\text{p}K_a$  organickej kyseliny veľmi nízka ( $\text{p}K_a \cong 0$  až 3), ide o *silnú organickú kyselinu*. Silná kyselina má veľkú tendenciu disociovať už pri nízkych hodnotách pH vo vode. K silným organickým kyselinám patrí napr. kyselina trifluóroctová, kyselina 2,4-dinitrobenzoová alebo 2,4,6-trinitrofenol (tab. 3.12). Pri bežných hodnotách pH (pH = 4 až 9) v prírodných vodných roztokoch budú takéto kyseliny prítomné prevažne v ich disociovej forme, teda ako anióny. Z tab. 3.12 si možno všimnúť, že organické látky zo skupiny organických kyselín majú široké rozpätie hodnôt  $\text{p}K_a$ . *Slabé kyseliny* sú tie, ktoré majú vyššie hodnoty  $\text{p}K_a$ . To znamená, že veľmi slabé kyseliny ( $\text{p}K_a \geq 10$ ) budú prítomné v prírodných vodných roztokoch prevažne v ich nedisociovej forme, ako elektricky neutrálne molekuly. Mnohé z environmentálneho hľadiska významné organické kyseliny majú hodnoty  $\text{p}K_a$  medzi 3 až 10. V týchto prípadoch je presná znalosť hodnoty  $\text{p}K_a$  veľmi potrebná, pretože, ako už bolo zdôraznené na začiatku, správanie disociovej formy molekuly organickej kyseliny je veľmi odlišné od správania jej nedisociovej formy.

### 3.6.2. Organické zásady

Podobne ako pri organických kyselinách je možné odvodiť disociačnú konštantu zásady ( $K_b$ ) pre reakciu organickej zásady (B) s vodou:



takže:

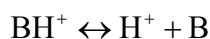
$$K_b = \frac{[OH^-][BH^+]}{[B]} \quad (3.43)$$

### KAPITOLA 3

**Tabuľka 3.12** Vybrané organické kyseliny, ich disociačné konštanty a podiel v neutrálnej forme vo vode pri pH = 7. Prezaté zo Schwarzenbach et al. (2003).

Názov	Kyselina <i>i</i> (HA) Štruktúra	pK <sub>a,i</sub> (25°C)	Podiel kyseliny v neutrálnej forme pri pH = 7; α <sub>i,a</sub>
<i>Karboxylové kyseliny</i> ( $R-COOH \rightleftharpoons R-COO^- + H^+$ )			
Kyselina trifluóroctová		0,40	< 0,001
Kyselina 2,6-dinitrobenzoová		1,14	< 0,001
Kyselina 4-nitrobenzoová		3,44	< 0,001
Kyselina benzoová		4,19	0,002
Kyselina octová		4,75	0,006
Kyselina hexánová		4,89	0,008
<i>Fenolové skupiny</i> ( $Ar-OH \rightleftharpoons Ar-O^- + H^+$ )			
2,4,6-trinitrofenol		0,38	< 0,001
Pentachlórofenol		4,75	0,006
2-nitrofenol		7,20	0,613
2-naftol		9,51	0,997
Fenol		9,90	0,998
2,4,6-trimetylfenol		10,90	> 0,999
<i>Zmiešané skupiny</i> ( $AH \rightleftharpoons A^- + H^+$ )			
Kyselina 1-naftalénsulfónová		0,57	< 0,001
Kyselina <i>p</i> -toluénsulfónová		0,70	< 0,001
Kyselina tiooctová		3,33	< 0,001
Tiofenol		6,50	0,240
Etántiol		10,61	> 0,999
Alifatické alkoholy		> 14	>> 0,999

Reakcia neutrálnej zásady s vodou vedie ku vzniku katiónu. Aby sa dali porovnávať organické kyseliny a zásady na rovnakej stupnici, je vhodnejšie zdefinovať disociačnú konštantu konjugovanej kyseliny ( $BH^+$ ) ako mieru sily zásady:



$$K_a = \frac{[H^+][B]}{[BH^+]} \quad (3.44)$$

$K_a$  a  $K_b$  sú kvantitatívne späté s disociačnou konštantou vody ( $K_w$ ):

$$K_w = K_a \cdot K_b = 1.01 \times 10^{-14} \Rightarrow pK_a = pK_w - pK_b \quad (3.45)$$

pri 25°C pre čistú vodu. Z rovnice (3.44) vyplýva, že čím silnejšia kyselina je (nízke hodnoty  $pK_a$ ), tým slabšia zásaditosť jej konjugovanej zásady je (vysoké hodnoty  $pK_b$ ), zatiaľ čo, čím silnejšia zásada (nízke hodnoty  $pK_b$ ), tým slabšia jej konjugovaná kyselina (vysoké hodnoty  $pK_a$ ). To znamená, že neutrálna zásada s hodnotou  $pK_b < 3$  (t.j. hodnota  $pK_a$  konjugovanej kyseliny  $> 11$ ) bude pri bežných hodnotách pH prírodných vôd prítomná prevažne ako kation. Niektoré príklady dôležitých organických zásad sú uvedené v tab. 3.13.

### 3.6.3. Špeciácia v prírodných vodách

Zo znalosti hodnôt  $pK_a$  organickej kyseliny alebo zásady sa dá stanoviť do akej miery je táto kyselina alebo zásada ionizovaná v prírodnom vodnom roztoku s určitým pH, to znamená aký je podiel neutrálnych molekúl a elektricky nabitých špecií. Hodnota pH prírodných vôd je v prvom rade určovaná prítomnosťou viacerých anorganických kyselín a zásad (napr.  $H_2CO_3$ ,  $HCO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ), ktoré sú obyčajne prítomné v oveľa vyšších koncentráciách v porovnaní s koncentráciou organických kyselín a zásad. Tieto anorganické kyseliny a zásady zohrávajú úlohu pufrov vodíkových kationov (pH pufre). Táto pufrovacu schopnosť sa dá pochopiť z nasledujúceho jednoduchého príkladu. Predpokladajme, že hypotetický acido-bázický pár má  $pK_a = 7,00$ , takže jeho nedisociované a disociované formy sú prítomné v rovnakej koncentrácii v 1 litri vody, povedzme  $10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ . Podľa rovnice (3.42) bude pH tohto vodného roztoku takéto:

$$pH = 7,00 + \log \frac{10^{-3} \text{ mol l}^{-1}}{10^{-3} \text{ mol l}^{-1}} = 7,00$$

Ak sa teraz k roztoku pridá  $10^{-5} \text{ mol}$  nejakej silnej organickej kyseliny (pridá sa  $10^{-5} \text{ mol H}^+$ ), napr. 2,4,6-trinitrofenolu (čo by zodpovedalo celkovej koncentrácii tejto látky  $10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  alebo  $2 \text{ mg l}^{-1}$ ), pH by sa zmenilo o menej ako 0,01:

$$pH = 7,00 + \log \frac{0,99 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}}{1,01 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}} = 6,991$$

Dá sa preto predpokladať, že pridanie stopového množstva organickej kyseliny alebo zásady ( $< 10 \text{ mmol l}^{-1}$ ) do prírodnej vody neovplyvní vo väčšine prípadov zásadne pH tejto vody.

Podiel organickej kyseliny, ktorý bude v prírodnej vode o danej hodnote pH prítomný v nedisociovej (neutrálnej) forme (označený ako HA, to isté platí pre  $BH^+$ ), je vyjadrený rovnicou:

$$\begin{aligned} \alpha_{i,a} &= \frac{[HA]}{[HA] + [A^-]} = \frac{1}{1 + \frac{[A^-]}{[HA]}} \\ &= \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_{a,i})}} \end{aligned} \quad (3.46)$$

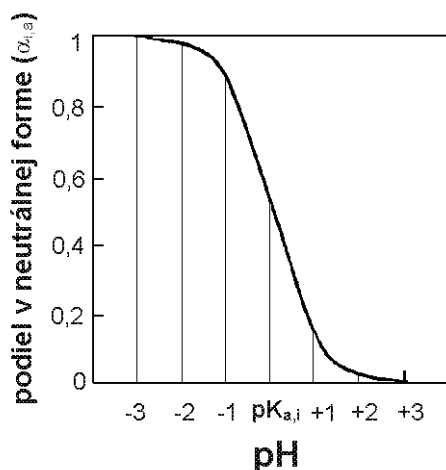
### KAPITOLA 3

Tabuľka 3.13 Vybrané organické zásady. Prevzaté zo Schwarzenbach et al. (2003).

Názov	Zásada i (B) Štruktúra	pK <sub>a,i</sub> (=pK <sub>BH<sup>+</sup></sub> ) (25°C)	Podiel v neutrálnej forme pri pH = 7 (1 - α <sub>i,a</sub> )
<p><i>Alifatické a aromatické amino skupiny</i> (<i>Ar</i>- alebo <i>R</i>-N<sup>z</sup>-H ⇌ <i>Ar</i>- alebo <i>R</i>-N: + H<sup>+</sup>)</p>			
4-nitroanilín		1,01	< 0,999
1-naftylamín		3,92	0,999
4-chlóranilín		3,99	0,999
Anilín		4,63	0,996
N,N-dimetylanilín		5,12	0,987
Trimetylamín		9,81	0,002
n-hexylamín		10,64	< 0,001
Piperidín		11,12	< 0,001
<p><i>Heterocyklický dusík</i> (N<sup>z</sup>-H ⇌ N: + H<sup>+</sup>)</p>			
4-nitropyridín		1,23	> 0,999
4-chlóropyridín		3,83	> 0,999
Pyridín		5,25	0,983
Izoquinolín		5,40	0,975
Benzimidazol		5,53	0,967
Imidazol		7,00	0,500
Benzotriazol		8,50	0,031

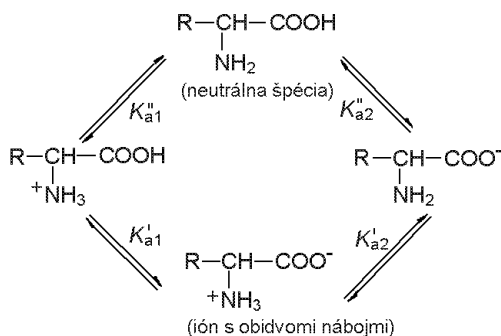
Tab. 3.12 a 3.13 uvádzajú vypočítané hodnoty podielov α<sub>i,a</sub> a (1 - α<sub>i,a</sub>) pre viaceré organické kyseliny a zásady vo vode s pH = 7. Obr. 3.50 schématicky ilustruje špeciáciu danej organickej kyseliny (alebo zásady) v závislosti na pH. Niektoré ukážkové výpočty sú uvedené aj v dodatku 5.

## KAPITOLA 3



**Obr. 3.50** Podiel organickej kyseliny alebo zásady, ktorá je prítomná vo vode v nedisociovej (neutrálnej) forme v závislosti na pH. Všimnite si, že pri  $\text{pH} = \text{pK}_{a,i}$ , kyslé a zásadité špecie sa vyskytujú v rovnakej koncentrácii,  $[\text{HA}] = [\text{A}^-]$ ;  $[\text{BH}^+] = [\text{B}]$ .

Okrem organických kyselín a zásad, ktoré majú len jednu kyslú alebo zásaditú skupinu, existujú aj látky s viacerými kyslými alebo zásaditými funkčnými skupinami. Príklad dvojsýtnej kyseliny je daný na obr. 3.51a. V takýchto prípadoch môže byť molekula dvojsýtnej kyseliny prítomná vo vodnom roztoku ako dvojnásobne nabitý anión. Podobne, dvojsýtne zásady môžu tvoriť dvojnásobne nabité katióny (obr. 3.51b). K veľmi zaujímavým patria také látky, ktoré majú obidva typy funkčných skupín, kyslé aj zásadité, ako napr. aminokyseliny a hydroxy-izoquinolín (obr. 3.51c). V takýchto prípadoch nie je vždy možné jednoznačne definovať acido-bázickú reakciu z hľadiska príslušných špecií prítomných v systéme. V prípade jednoduchej aminokyseliny môže prebiehať výmena vodíkových katiónov dvomi odlišnými spôsobmi:



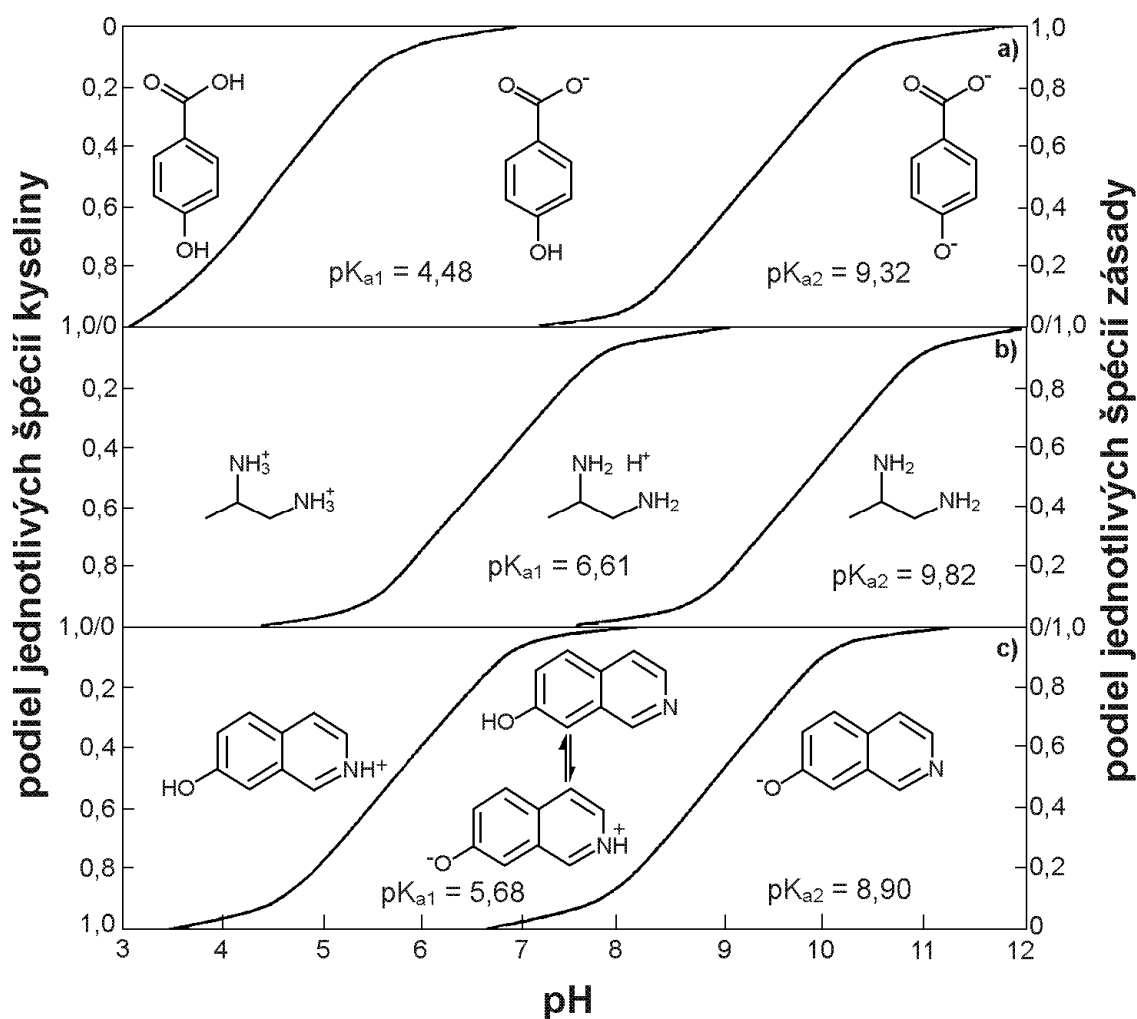
Aj keď sa dajú definovať štyri mikroskopické disociačné konštanty ( $K'_{a1}$ ,  $K''_{a1}$ ,  $K'_{a2}$ ,  $K''_{a2}$ ), len dve disociačné (makroskopické) konštanty  $K_{a1}$  a  $K_{a2}$  sú experimentálne merateľné (Fleck 1966):

$$K_{i a 1} = K'_{a 1} + K''_{a 1} \quad ; \quad K_{i a 2} = \frac{K'_{a 2} K''_{a 2}}{K'_{a 2} + K''_{a 2}}$$

Na základe porovnania veľkosti  $K_{a1}$  a  $K_{a2}$  s hodnotami  $K_a$  štruktúrne porovnateľných kyslých skupín je možné určiť, či sa bude v danom vodnom roztoku tvoriť ión s kladným aj záporným nábojom. V prípade aminokyselín s  $\text{pK}_{a1,i} = 2$  až  $3$  a  $\text{pK}_{a2,i} = 9$  až  $11$  je vznik iónu s obidvomi nábojmi pravdepodobný, pretože  $\text{pK}_{a1,i}$  je veľmi podobná k  $\text{pK}_a$  karboxylových kyselín, ktoré nesú elektrón-akceptorový  $\alpha$ -substituent a  $\text{pK}_{a2,i}$  zodpovedá hodnote  $\text{pK}_a$

alifatického amínu. Naopak, vznik iónu s obidvomi nábojmi v prípade 7-hydroxy-izoquinolínu je veľmi nepravdepodobný, pretože  $pK_{a1,i}$  prislúcha k hodnote  $pK_a$  dusíka v izoquinolíne (tab. 3.13) a hodnota  $pK_{a2,i}$  je charakteristickejšia pre monosubstituované 2-naftoly (porovnaj s 2-naftolom, tab. 3.12). Pre látky ako sú aminokyseliny a hydroxy-izoquinolíny existuje hodnota pH, pri ktorej je priemerný celkový náboj všetkých prítomných iónových foriem (špecií) rovný 0. Táto hodnota pH sa nazýva *izoelektrická* hodnota pH a je daná vzťahom:

$$pH_{\text{izoelektr.}} = \frac{1}{2}(pK_{a1,i} + pK_{a2,i}) \quad (3.47)$$



Obr. 3.51 Podiely špecií konjugovaných kyselín a zásad v závislosti od pH vybraných látok, ktoré majú viac ako jednu kyslú alebo zásaditú skupinu: **a)** kyselina 4-hydroxybenzoová, **b)** 1,2-diaminopropán a **c)** 7-hydroxy-izoquinolín.

### 3.6.4. Rozpustnosť vo vode a rozdeľovacia rovnováha v sústave *n*-oktanol – voda

Rozpustnosť iónovej formy organickej kyseliny alebo zásady (ich solí) vo vode je obyčajne oveľa vyššia ako ich rozpustnosť, keď sú prítomné ako neutrálne molekuly ( $S_{w,i}$ ).

### KAPITOLA 3

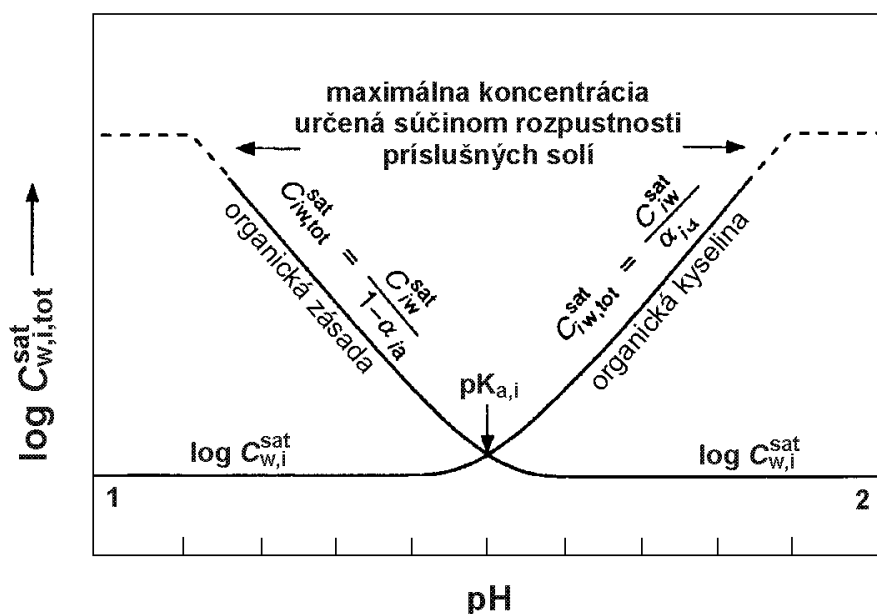
Celková koncentrácia látky (nedisociované a disociované formy) v stave nasýtenia ( $S_{w,i,tot} = C_{w,i,tot}^{sat}$ ) je preto výrazne závislá od pH. Bolo to preukázané napr. pre pentachlórofenol (Arcand et al. 1995) a schématicky je to znázornené na obr. 3.52 (krivka 1), ktorý ukazuje, že pri nízkom pH je koncentrácia látky v stave nasýtenia daná rozpustnosťou neutrálnej formy tejto látky. Pri vyšších hodnotách pH je celková koncentrácia ( $C_{w,i,tot}^{sat}$ ) určovaná podielom neutrálnej formy organickej kyseliny ( $\alpha_{i,a}$ ):

$$C_{w,i,tot}^{sat} = \frac{C_{w,i}^{sat} (= S_{w,i})}{\alpha_{i,a}} \quad \text{pre organické kyseliny} \quad (3.48)$$

Platnosť rovnice (3.48) je obmedzená súčinom rozpustnosti danej soli iónových organických špecií (ktorý závisí od druhu prítomných iónov). Bohužiaľ, údaje o rozpustnosti organických kyselín a ich solí vo vode nie sú systematicky kompilované a stále zostávajú nevysvetlené.

V prípade organických zásad je závislosť ich rozpustnosti vo vode na pH zrkadlovým obrazom organických kyselín. Pri nízkych hodnotách pH prevláda iónová (kationová) forma a celková koncentrácia organickej zásady v stave nasýtenia je vyjadrená vzťahom (obr. 3.52, krivka 2):

$$C_{w,i,tot}^{sat} = \frac{C_{w,i}^{sat} (= S_{w,i})}{1 - \alpha_{i,a}} \quad \text{pre organické zásady} \quad (3.49)$$



**Obr. 3.52** Schématické zobrazenie závislosti celkovej rozpustnosti (1) organickej kyseliny a (2) organickej zásady vo vode na pH. Pre zjednodušenie výkladu boli zvolené rovnaké hodnoty  $pK_{a,i}$  ako aj tie isté hodnoty maximálnej rozpustnosti neutrálnych a iónových špecií.



## Dodatok 5

**Odhad špeciácie organických kyselín a zásad v prírodných vodách****Úloha**

Mali by sme vypočítať podiel neutrálnej formy a) pentachlórofenolu (PCP;  $pK_a = 4,75$ ), b) 3,4-dimetylanilínu (DMA;  $pK_a = 5,28$ ) a c) kyseliny orto-ftalovej (o-PA;  $pK_{a1} = 2,89$  a  $pK_{a2} = 5,51$ ), ktorý je prítomný pri  $25^\circ\text{C}$  v dažďovej kvapke ( $\text{pH} = 4$ ) a v jazernej vode ( $\text{pH} = 8$ ). Pre o-PA vypočítať aj podiely ďalších dvoch prítomných špecií.

**Odpoveď**

a) PCP je organická kyselina, takže podiel neutrálnej formy ( $\alpha_{i,a}$ ) sa vypočíta dosadením príslušnej hodnoty  $pK_a$  a  $\text{pH}$  do rovnice (3.46):

$$\alpha_{i,a} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pH} - pK_{a,i})}}$$

$\alpha_{i,a} = 0,85$  pri  $\text{pH} 4$  a  $\alpha_{i,a} = 0,00056$  pri  $\text{pH} 8$ .

To znamená, že 85% PCP je prítomný v dažďovej kvapke ako neutrálna molekula a 15% PCP ako anión. Na druhej strane len 0,056% PCP v jazernej vode sa vyskytuje v nedisociovanej forme a zvyšok, teda 99,944% PCP vystupuje ako záporne nabitý anión.

b) DMA je organická zásada a teda podiel neutrálnej formy ( $1 - \alpha_{i,a}$ ) je daný rovnicou:

$$1 - \alpha_{i,a} = 1 - \frac{1}{1 + 10^{(\text{pH} - pK_{a,i})}}$$

$1 - \alpha_{i,a} = 0,05$  pri  $\text{pH} 4$  a  $1 - \alpha_{i,a} = 0,998$  pri  $\text{pH} 8$ .

To znamená, že 5% DMA je prítomný v dažďovej kvapke ako neutrálna molekula a 95% DMA ako kation. V jazernej vode sa vyskytuje 99,8% DMA v neutrálnej forme a len 0,2% DMA vo forme kladne nabitých iónov.

c) o-PA je dvojsýtna organická kyselina (t.j.  $\text{H}_2\text{A}$ ) s dvomi disociačnými konštantami:

$$K_{a1,i} = \frac{[\text{H}^+][\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} \quad \text{a} \quad K_{a2,i} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^{2-}]}{[\text{HA}^-]}$$

To znamená, že podiel týchto troch špecií pri určitom  $\text{pH}$  sa dá vyjadriť takto:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]} = \frac{1}{1 + \frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} + \frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]}}$$

Dosadením za  $\frac{[\text{HA}^-]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{K_{a1,i}}{[\text{H}^+]}$  a  $\frac{[\text{A}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{K_{a1,i} \cdot K_{a2,i}}{[\text{H}^+]^2}$  sa získa:

$$\alpha_{\text{H}_2\text{A}} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pH} - pK_{a1,i})} + 10^{(2\text{pH} - pK_{a1,i} - pK_{a2,i})}} \quad (3.50)$$

Podobne sa dajú odvodiť rovnice pre ďalšie dve špecié a výsledné rovnice potom majú tvar:

$$\alpha_{\text{HA}^-} = \frac{1}{1 + 10^{(\text{pH} - pK_{a1,i})} + 10^{(\text{pH} - pK_{a2,i})}} \quad (3.51)$$

a:

$$\alpha_{\text{A}^{2-}} = \frac{1}{1 + 10^{(pK_{a1,i} - pK_{a2,i} - 2\text{pH})} + 10^{(pK_{a2,i} - \text{pH})}} \quad (3.52)$$

Dosadením hodnôt  $pK_{a1,i}$  a  $pK_{a2,i}$  a zodpovedajúceho  $\text{pH}$  do rovníc (3.50–3.52) sa zistí, že:

$$\begin{array}{l} \text{pri } \text{pH} = 4: \quad \alpha_{\text{H}_2\text{A}} = 0,07 \quad \alpha_{\text{HA}^-} = 0,90 \quad \alpha_{\text{A}^{2-}} = 0,03 \\ \text{pri } \text{pH} = 8: \quad \alpha_{\text{H}_2\text{A}} = <10^{-7} \quad \alpha_{\text{HA}^-} = 0,003 \quad \alpha_{\text{A}^{2-}} = 0,997 \end{array}$$

## KAPITOLA 3

Rozdeľovací pomer organickej kyseliny v sústave *n*-oktanol – voda,  $D_{ow,i}$ , (všimnite si, že ide o pomer a nie o rozdeľovací koeficient, pretože v tomto prípade sa jedná o viac ako jednu špeciu) je daný vzťahom:

$$D_{ow,i} = \frac{[HA]_{o,tot}}{[HA]_w + [A^-]_w} \quad (3.53)$$

kde  $[HA]_{o,tot}$  je celková koncentrácia HA v oktanole ( $[HA]_o + [A^-]_o$ ). Nakoľko v oktanole môžu byť prítomné nielen nedisociované (neutrálne) formy kyseliny, ale aj iónové páry (s anorganickými iónmi) a disociované organické špecie (Jafvert et al. 1990; Strathmann & Jafvert 1998),  $D_{ow,i}$  danej organickej kyseliny môže nadobúdať pomerne vysokú hodnotu dokonca aj pri vysokom pH, zvlášť keď ide o hydrofóbne kyseliny. Napr. pre pentachlórofenol (PCP,  $pK_a = 4,75$ ) vo vodnom roztoku  $0,1 \text{ mol l}^{-1}$  KCl pri  $\text{pH} = 12$ , keď takmer všetok PCP je prítomný vo vode ako fenolátový anión, je hodnota  $D_{ow} = 100$  (obr. 3.53). Ďalej si možno všimnúť, že rozdelenie iónových špecií v sústave *n*-oktanol – voda výrazne závisí od druhu a koncentrácie anorganických iónov prítomných vo vodnom roztoku (obr. 3.54).

Z obr. 3.53 je vidieť, že rozdeľovací koeficient organických kyselín v nedisociovej forme v sústave *n*-oktanol – voda (podobne pre organické zásady, napr. Johnson & Westall 1990) je 10– až 100–násobne vyšší ako rozdeľovací pomer príslušných iónových foriem (špecií). V prípade menej polárnych organických rozpúšťadiel ako je *n*-oktanol je uvedený rozdiel ešte väčší (Kishino & Kobayashi 1994). Zo vzťahu (3.53) je možné odvodiť závislosť rozdeľovacieho pomeru v sústave *n*-oktanol – voda ( $D_{ow,i}$ ) od pH, pričom výsledné rovnice majú tvar (Lützhof et al. 2000):

$$D_{ow,i} = \frac{K_{ow}}{1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}} = \alpha_{i,a} \cdot K_{ow} \quad \text{pre organické kyseliny} \quad (3.54)$$

a:

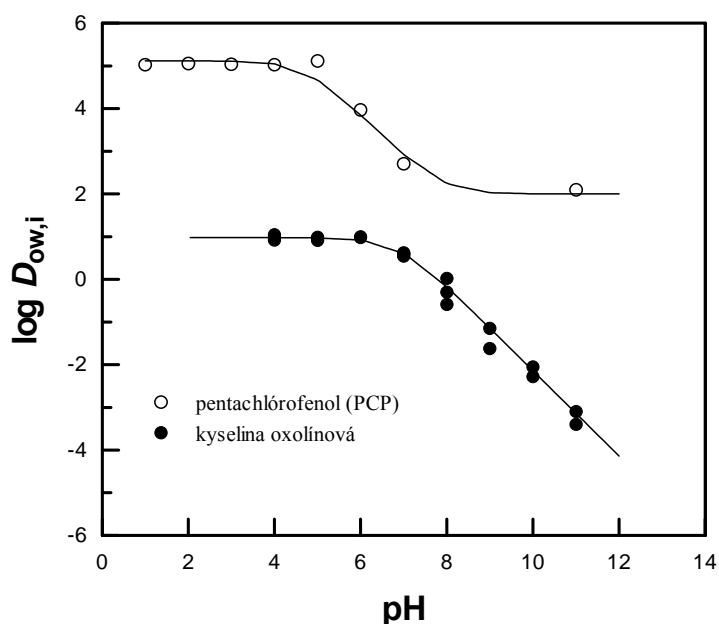
$$D_{ow,i} = (1 - \alpha_{i,a}) \cdot K_{ow} \quad \text{pre organické zásady} \quad (3.55)$$

### 3.6.5. Sorpcia organických kyselín a zásad v pôdach a sedimentoch

Na rozdiel od neutrálnych, nepolárnych (neiónových) organických látok, organické kyseliny a zásady môžu byť pri danom pH čiastočne alebo aj úplne disociované v závislosti od hodnôt ich disociačných konštánt ( $pK_a$ ). V sorpcii elektricky nabitých špecií sa okrem bežných väzbových síl pre neutrálne špecie (vodíkový mostík, hydrofóbne interakcie, van der Waalsove sily) začínajú uplatňovať aj elektrostatické interakcie s elektricky nabitými skupinami, ktoré sú prítomné v prírodných sorbentoch (obr. 3.13). Tieto interakcie majú prítiažlivý charakter, ak sú sorbent a sorbát opačne nabité alebo sú odpudivé, ak obidve interagujúce zložky, sorbent a sorbát majú rovnaký náboj. Okrem elektrostatických interakcií môžu niektoré kyslé a zásadité funkčné skupiny tvoriť aj chemické väzby s určitými skupinami na sorbente. V takýchto prípadoch sa kvantifikácia sorpcie môže značne skomplikovať, pretože sa musí presne určiť počet a reaktivita takýchto sorpčných miest. Táto podkapitola sa venuje sorpcii organických kyselín a zásad v pôdach/sedimentoch ako celku a v prirodzenej organickej hmote, na ktorú neskôr nadväzuje podkapitola 3.7.3.2, kde sa rozoberá sorpcia týchto polutantov v anorganických materiáloch ako sú ílové minerály alebo oxyhydroxidy Fe a Al. Podobne ako pri rozdeľovacej rovnováhe organických kyselín a zásad v sústave *n*-oktanol – voda (pozri podkapitolu 3.6.4), sorpcia sa kvantitatívne vyjadruje celkovým rozdeľovacím pomerom ( $D_i$ ), resp. týmto pomerom normalizovaným na

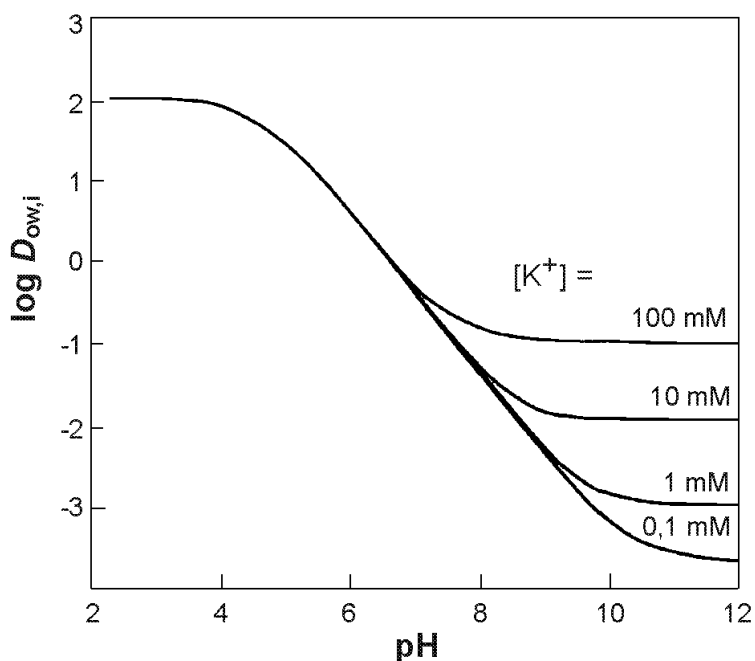
### KAPITOLA 3

obsah celkového organického uhlíka ( $D_{oc,i}$ ), nakoľko v roztoku i v sorbovanom stave môžu byť prítomné viaceré špecie.



**Obr. 3.53** Závislosť rozdeľovacieho pomeru v sústave *n*-oktanol – voda ( $\log D_{ow,i}$ ) od pH pre pentachlórofenol (PCP,  $pK_a = 4,75$ ) a kyselinu oxolinovú ( $pK_a = 6,84$ ). Krivky predstavujú vypočítané závislosti podľa rovnice (3.54; pozri text) pre

kyselinu oxolinovú a podľa rovnice:  $D_{ow,i} = \frac{K_{ow} + K_{ow}^{A^-} \cdot 10^{pH-pK_a}}{1 + 10^{pH-pK_a}}$  pre PCP, pričom  $K_{ow}^{A^-}$  je rozdeľovací koeficient v sústave *n*-oktanol – voda aniónovej formy PCP. Výsledky sú prevzaté z prác Jafvert et al. (1990) a Lützhoff et al. (2000).



**Obr. 3.54** Vypočítaný rozdeľovací pomer v sústave *n*-oktanol – voda pre 2,4-dinitro-6-metylphenol (DNOC,  $pK_a = 4,46$ ) v závislosti na pH a koncentrácii  $K^+$ . Podľa práce Jafvert et al. (1990).

## KAPITOLA 3

Pri bežných hodnotách pH má väčšina pôdnych a sedimentárnych zložiek (organická hmota, ílové minerály, atď.) celkový záporný náboj vďaka prítomnosti karboxylových a hydroxylových funkčných skupín. Z tohto dôvodu, pôdy a sedimenty ako celok sa pri bežných hodnotách pH správajú ako menič kationov. Dá sa preto očakávať, že miera sorpcie záporne nabitých špecií danej organickej látky v pôde/sedimente bude oveľa nižšia v porovnaní s jej nedisociovanou (neutrálnou) formou. Avšak aj napriek prípadom, v ktorých prevládajú anióny, ich sorpcia v pôde/sedimente sa nemôže vždy zanedbať. Na druhej strane je možné predpokladať, že kladne nabité špecie organickej látky sa budú viazať silnejšie so zložkami pôd/sedimentov ako jej neutrálna forma.

### 3.6.5.1. Organické kyseliny

Na obr. 3.55a,b je znázornená závislosť celkového rozdeľovacieho pomeru ( $D_i$ ) pre sorpciu dvoch chlórovaných fenolov v sedimente od pH, ktoré sa umelo upravovalo v laboratóriu buď pridaním NaOH alebo HCl. Na prvý pohľad je zrejmé, že s rastúcim pH sa znižuje miera celkovej sorpcie obidvoch chlórovaných fenolov v sedimente. Celkový rozdeľovací pomer sa dá vyjadriť vzťahom (Schellenberg et al. 1984):

$$D_i = \frac{[HA]_s + [A^-]_s}{[HA]_w + [A^-]_w} \quad \text{alebo} \quad D_{oc,i} = \frac{[HA]_{oc} + [A^-]_{oc}}{[HA]_w + [A^-]_w} \quad (3.56)$$

kde  $[HA]_s$  alebo  $[A^-]_s$  je koncentrácia nedisociovej (neutrálnej) formy alebo disociovej formy danej kyseliny v pôde/sedimente a  $[HA]_{oc}$  a  $[A^-]_{oc}$  sú koncentrácie prepočítané na obsah celkového organického uhlíka. Dosadením rovnice:

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} \quad (3.41)$$

do vzťahu (3.56) a následnými úpravami sa získa rovnica:

$$D_i = \alpha_{i,a} \cdot K_{d,i}^{HA} + (1 - \alpha_{i,a}) \cdot K_{d,i}^{A^-} \quad \text{alebo} \quad D_{oc,i} = \alpha_{i,a} \cdot K_{oc,i}^{HA} + (1 - \alpha_{i,a}) \cdot K_{oc,i}^{A^-} \quad (3.57)$$

pričom  $K_{d,i}^{HA}$  a  $K_{d,i}^{A^-}$  sú rozdeľovacie koeficienty neutrálnej formy a elektricky nabitej formy danej kyseliny i a  $\alpha_{i,a}$  je podiel neutrálnej formy prítomnej v sústave pri danom pH:

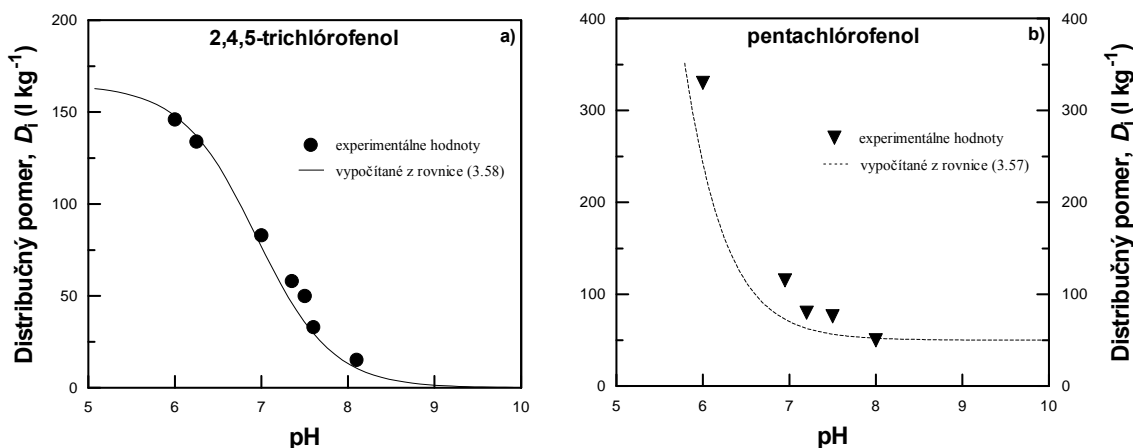
$$\alpha_{i,a} = \frac{1}{1 + 10^{(pH - pK_{a,i})}} \quad (3.46)$$

Ako už bolo zdôraznené v úvode tejto kapitoly, dá sa predpokladať, že hodnota  $K_{d,i}^{A^-}$  bude obyčajne nižšia ako hodnota  $K_{d,i}^{HA}$ . Dobré to vidieť na príklade sorpcie 2,4,5-trichlórofenolu ( $pK_a = 6,94$ ) v sedimente (obr. 3.55a), keď v celkovej sorpcii ( $D_i$ ) sa uplatňuje nedisociovaná forma až do hodnoty pH, ktorá je približne o jedno až dve jednotky vyššia ako  $pK_a$  tejto látky. V takomto prípade je možné zanedbať sorpciu aniónovej formy a celková sorpcia sa dá kvantitatívne vyjadriť nasledujúcim vzťahom:

$$D_i = \alpha_{i,a} \cdot K_{d,i}^{HA} \quad \text{alebo} \quad D_{oc,i} = \alpha_{i,a} \cdot K_{oc,i}^{HA} \quad (3.58)$$

Pri hodnotách  $pH > pK_a + 2$  môže byť sorpcia aniónových foriem niektorých organických kyselín stále pomerne vysoká, ako je to napr. v prípade pentachlórofenolu s  $pK_a = 4,75$  (obr. 3.55b), keďže hodnota  $K_{d,i}^{A^-}$  je približne  $50 \text{ l kg}^{-1}$ . Aj keď je číselne o dve jednotky menšia ako príslušná hodnota  $K_{d,i}^{HA}$  ( $= 3670 \text{ l kg}^{-1}$ ), stále zostáva hodnota  $K_{d,i}^{A^-}$  vysoká a sorpciu

aniónovej formy pentachlórfenolu nemožno zanedbať. Takýto nepriamo–úmerný vzťah medzi mierou sorpcie a pH, ktorý možno kvantitatívne opísať rovnicami (3.57) a (3.58) je úplne bežný pre mnohé organické kyseliny v sorbentoch, ktorých pH sa laboratórne upravuje chemickými činidlami, napr. pre herbicidy 2,4-D (Barriuso et al. 1992; Spadotto & Hornsby 2003; Hiradate et al. 2007), flumetsulam (Fontaine et al. 1991), sulfentrazón (Grey et al. 1997) a primisulfurón (Pusino et al. 2004) a už spomenuté chlórované fenoly (Schellenberg et al. 1984; Hyun et al. 2003; Amiri et al. 2004), ktoré patria k bežným znečisťujúcim látkam pôd, povrchových a podzemných vôd.

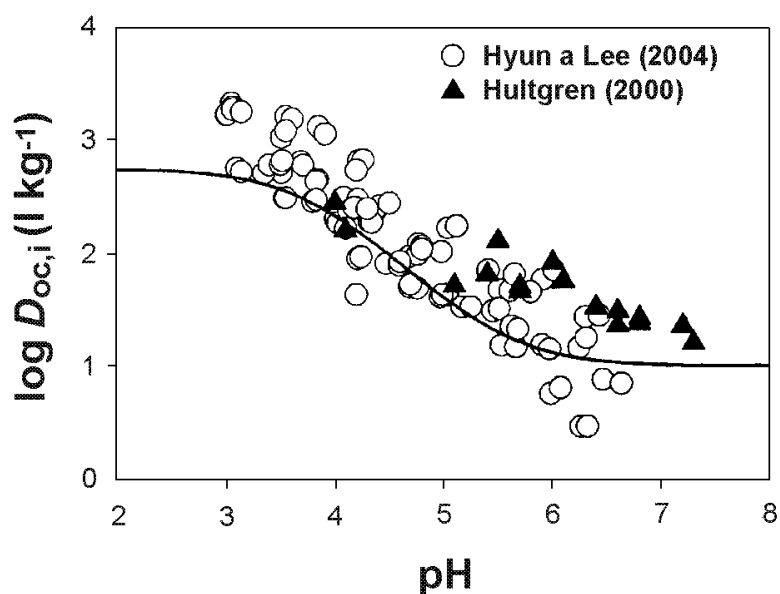


Obr. 3.55 Experimentálne stanovené celkové rozdeľovacie pomery ( $D_1$ ) a vypočítané podľa rovníc (3.57) a (3.58) ako funkcia pH pre a) 2,4,5-trichlórfenol a b) pentachlórfenol. Experimentálne výsledky sú prevzaté z práce Schellenberg et al. (1984).

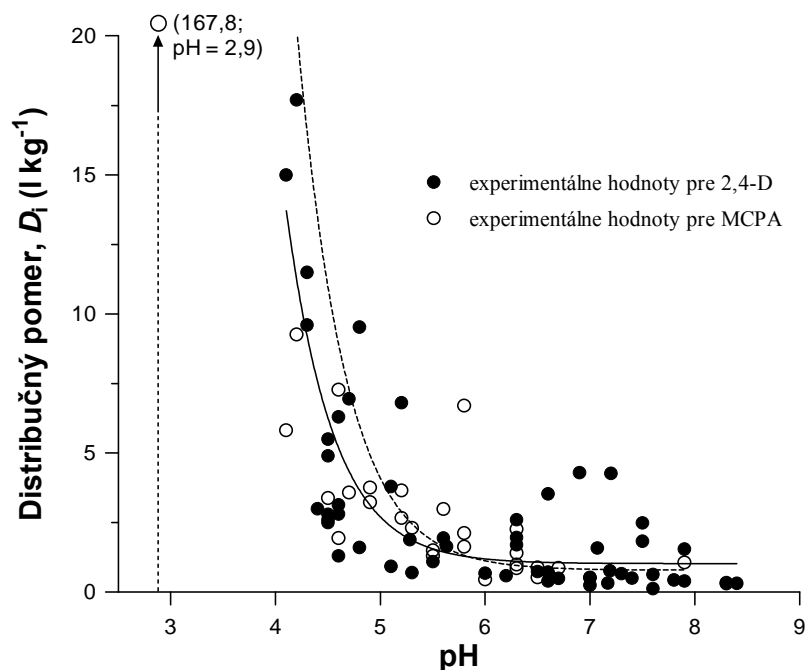
Nepriamo–úmerné závislosti sorpcie organických kyselín na pH sú často pozorované aj pre pôdy alebo sedimenty, ktorých prirodzené pH kolíše v takom širokom rozsahu, že sa môže výrazne prejavovať špeciácia sledovanej organickej kyseliny na obidve formy, nedisociovanú (neutrálnu) a disociovanú (aniónovú). V takýchto prípadoch však môže byť kvantitatívne vyjadrenie nepriamo–úmerného vzťahu medzi mierou sorpcie a pH zložitejšie, aj keď v niektorých prípadoch postačujú rovnice (3.57) a (3.58). Obr. 3.56 ukazuje závislosť  $\log D_{oc,i}$  prosulfurónu (herbicíd zo skupiny sulfonylmočovín) na pH pre rôzne pôdy s variabilným nábojom. Napriek tomu, že sorpcia prosulfurónu v takto rozdielnych pôdach je kontrovaná mnohými ich vlastnosťami (organická hmota, mineralogické zloženie, aniónová výmenná kapacita, špecifický povrch a i.), dá sa kvantifikovať aspoň čiastočne pomocou rovnice (3.57). Na obr. 3.57 je znázornená ďalšia ukážka nepriamo–úmernej závislosti celkového rozdeľovacieho pomeru od pH pre sorpciu dvoch príbuzných herbicídov zo skupiny organických kyselín, 2,4-D a MCPA, vo veľmi rozdielnych pôdnych typoch odobratých z rôznych kontinentov. Pre obidva herbicidy sa dajú tieto závislosti pomerne dobre kvantifikovať pomocou rovnice (3.57). Vo všetkých prípadoch je zrejmé, že s rastúcim pH dochádza k zníženiu sorpcie organických kyselín, pretože pri  $\text{pH} > \text{pK}_a$  začínajú prevládať aniónové formy organických kyselín a zároveň s rastúcim pH ubúdať sorpčné pozície s kladným nábojom prítomné v sorbente (pozri dodatok 2), na ktoré sa viažu anióny. Maximum sorpcie danej organickej kyseliny sa najčastejšie vyskytuje pri hodnote pH, ktorá zodpovedá  $\text{pK}_a$  tejto organickej kyseliny alebo je pod ňou. Súvisí to s tým, že pri  $\text{pH} \leq \text{pK}_a$  prevláda nedisociovaná (neutrálna) forma organickej kyseliny nad záporne nabitými špeciáciami a teda na celkovej sorpcii sa začínajú uplatňovať hydrofóbne interakcie

### KAPITOLA 3

namiesto elektrostatických, prevažne odpudivých síl. Z obr. 3.57 je možno vidieť, že celkový rozdeľovací pomer pre MCPA v pôde s pH = 2,9 je vysoký, pretože pri tomto pH má prevahu neutrálna forma MCPA (61%) nad jeho aniónovou formou (39%).



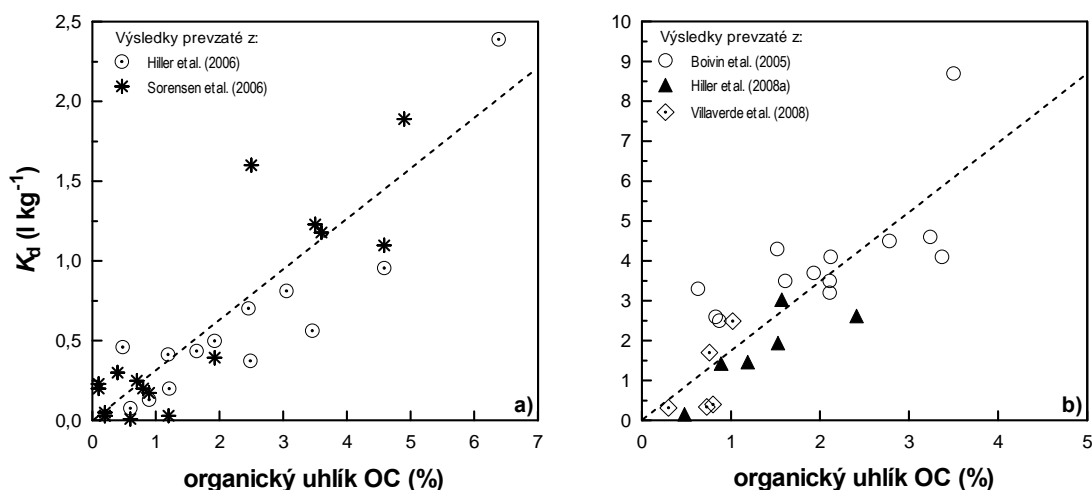
**Obr. 3.56** Logaritmicke hodnoty rozdeľovacieho pomeru normalizovaného na obsah organického uhlíka ( $\log D_{oc,i}$ ) prosulfurónu ako funkcia pH pôd s variabilným nábojom. Súvislá krivka predstavuje vypočítanú závislosť  $\log D_{oc,i}$  od pH podľa rovnice (3.57). Je vidieť, že väčšina experimentálnych hodnôt leží nad touto krivkou, pretože na celkovej sorpcii sa uplatňujú nielen hydrofóbne interakcie, ale aj elektrostatické interakcie medzi opačne nabitými skupinami na sorbáte a sorbente. Upravené podľa práce Hyun & Lee (2004).



**Obr. 3.57** Závislosť miery sorpcie kyslých herbicídov 2,4-D a MCPA z vodného roztoku v pôdach vyjadrenej ako  $D_i$  od pH pôdnych suspenzií. S rastúcim pH sa znižuje sorpčná afinita týchto dvoch herbicídov k pôdam. Krivky sú závislosti vypočítané podľa rovnice (3.57). Hodnoty  $D_i$  sú prevzaté z prác Barriuso et al. (1992), Cheah et al. (1997), Bekbölet et al. (1999), Haberhauer et al. (2000, 2001), Thorstensen et al. (2001), Spark & Swift (2002), Jacobsen et al. (2008) a Villaverde et al. (2008).

## KAPITOLA 3

Ďalej je potrebné upozorniť, že sorpcia organických kyselín v pôdach a sedimentoch môže byť ovplyvnená obsahom celkového organického uhlíka, najmä vtedy, ak hodnoty pH súboru skúmaných pôd/sedimentov s rozdielnym obsahom organického uhlíka ležia v takom intervale, v ktorom prevláda jedna forma výskytu organickej kyseliny nad druhou. V týchto prípadoch je bežne pozorovaný rast sorpcie organických kyselín s rastúcim obsahom celkového organického uhlíka pôd alebo sedimentov (Bekbölet et al. 1999; Wu et al. 2000; Boivin et al. 2005; Hiller et al. 2006, 2008a; Villaverde et al. 2008; Farenhorst et al. 2009), podobne ako pre väčšinu neutrálnych organických látok (pozri kapitolu 3.5). Na obr. 3.58 sú uvedené kladné a lineárne závislosti rozdeľovacích koeficientov pre sorpciu dvoch herbicídov zo skupiny organických kyselín, 2,4-D a MCPA, v pôdach/sedimentoch od obsahu celkového organického uhlíka. Vplyv pH pôd/sedimentov na sorpciu týchto dvoch herbicídov je zanedbateľný, pretože hodnoty pH pôd a sedimentov použitých v obr. 3.58 sú v pomerne úzkom intervale od 6 do 8, kde viac ako 99% molekúl týchto herbicídov vystupuje v roztoku vo forme aniónov. Keďže disociovaná forma prevláda nad nedisociovanou, na celkovej sorpcii 2,4-D a MCPA v týchto pôdach/sedimentoch sa uplatňujú rovnaké sorpčné mechanizmy určované najmä obsahom organickej hmoty.



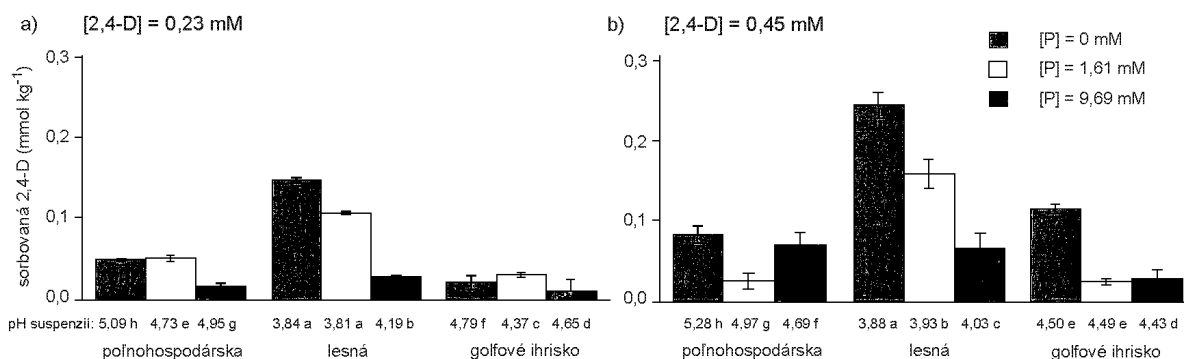
**Obr. 3.58** S rastúcim obsahom organickej hmoty v pôdach/sedimentoch sa zvyšuje miera sorpcie organických kyselín: a) MCPA a b) 2,4-D. Platí to najmä v tých prípadoch, keď sledovaný súbor pôd/sedimentov vykazuje podobné pH, t.j. vplyv pH na sorpciu ionizovateľných organických látok je minimálny.

Pre mnohé oblasti sveta s tropickou a subtropickou klímou ako napr. južná a stredná Amerika, Austrália, južná a východná Ázia, stredná Afrika, juhozápadné oblasti USA sú charakteristické silne zvetrané pôdy, ktoré obsahujú veľké množstvo minerálov s variabilným nábojom. K takýmto pôdam sa zaraďujú tzv. feralitné pôdy, žltozeme a červenozeme, typické výrazným obohatením o amorfné a kryštalické oxidy a hydratované oxidy, ktorých nábojové vlastnosti sú závislé od pH; z toho pochádza aj názov pôdy s variabilným nábojom. Pri hodnotách pH nižších ako bod nulového náboja (PZC; dodatok 2), povrch takýchto pôd môže mať celkový kladný náboj, pretože dochádza k protonizácii  $>SOH$  funkčných skupín ( $>S$  reprezentuje povrchový atóm Al alebo Fe na oxide). Oxidy Fe a Al majú nábojové charakteristiky závislé od pH, takže umožňujú, aby sa na ich povrchu tvorili kladne a záporne nabité adsorpčné pozície a súčasne sú teda hlavnými minerálmi pôd, ktoré určujú to, aký bude počet prítomných povrchových pozícií s kladným nábojom v pôdach s variabilným nábojom (Evangelou 1998). Z tohto dôvodu je aj miera sorpcie

## KAPITOLA 3

organických kyselín v pôdach s variabilným nábojom výrazne ovplyvnená závislosťou špeciácie obidvoch interagujúcich zložiek, organickej kyseliny a povrchu daného oxidu, od pH a  $pK_a$ . Mnohé pôdy s variabilným nábojom sú aj v bežných prírodných podmienkach celkovo kladne nabité, obzvlášť tie pôdy, ktoré sú kyslé až slabo kyslé ( $pH < 7$ ). Za tých istých podmienok vystupuje súčasne väčšina organických kyselín vo forme aniónov a čím je nižšia hodnota  $pK_a$  danej organickej kyseliny, tým je väčšia pravdepodobnosť, že sa bude vyskytovať v roztoku ako anión. Z toho vyplýva, že za takýchto podmienok sa zvyšuje možnosť pre interakcie s kladne nabitými povrchmi pôd (Kung & McBride 1991).

Predpokladá sa, že na retencii aniónov organickej kyseliny na povrchy s kladným nábojom sa uplatňujú buď jednoduché nešpecifické elektrostatické príťažlivé sily, aniónová výmena alebo ligandová výmena, ktorá môže byť kombináciou iónového a kovalentného viazania a často sa uplatňuje ako špecifická výmena povrchovej hydroxylovej skupiny alebo molekuly vody (Sposito 1989). Nakoľko v prírodných systémoch sú prítomné aj anorganické anióny, napr.  $PO_4^{3-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$ , ktoré sa viažu na kladne nabité povrchy rovnakým spôsobom ako anióny organických kyselín, sorpcia aniónov organických kyselín je výrazne ovplyvnená prítomnosťou týchto anorganických aniónov (Regitano et al. 1997; Hyun et al. 2003; Vasudevan & Cooper 2004). Výsledky jednoznačne preukázali, že prítomnosť aniónov fosforu v roztoku silne zatlača sorpciu aniónov skúmanej organickej kyseliny v pôdach v dôsledku väčšej afinity, resp. selektivity  $PO_4^{3-}$  ku kladne nabitým pozíciám v pôdach (obr. 3.59). Z praktického hľadiska to znamená, že hnojenie poľnohospodárskych pôd s variabilným nábojom priemyselnými hnojivami na báze fosforu môže výrazne zvýšiť pohyblivosť a vertikálny znos aplikovaných pesticídov zo skupiny organických kyselín. Táto skutočnosť súvisí aj s tým, že adsorpcia aniónov organických kyselín na pôdne povrchy s variabilným nábojom je reverzibilná, to znamená, že adsorbované anióny na povrchu sa ľahko a ekvivalentne uvoľňujú späť do roztoku (Vasudevan et al. 2002; Hyun et al. 2003).



**Obr. 3.59** Sorpcia 2,4-D o rôznej počiatočnej koncentrácii vo vodnom roztoku a) 0,23 mM a b) 0,45 mM v prítomnosti fosforečnanov v A-horizontoch poľnohospodárskej pôdy, lesnej pôdy a pôdy z golfového ihriska. Vyznačené sú aj hodnoty pH suspenzií, pričom hodnoty označené rovnakým malým písmenom nie sú štatisticky navzájom odlišné na hladine významnosti  $p = 0,05$ . Upravené podľa Vasudevan & Cooper (2004).

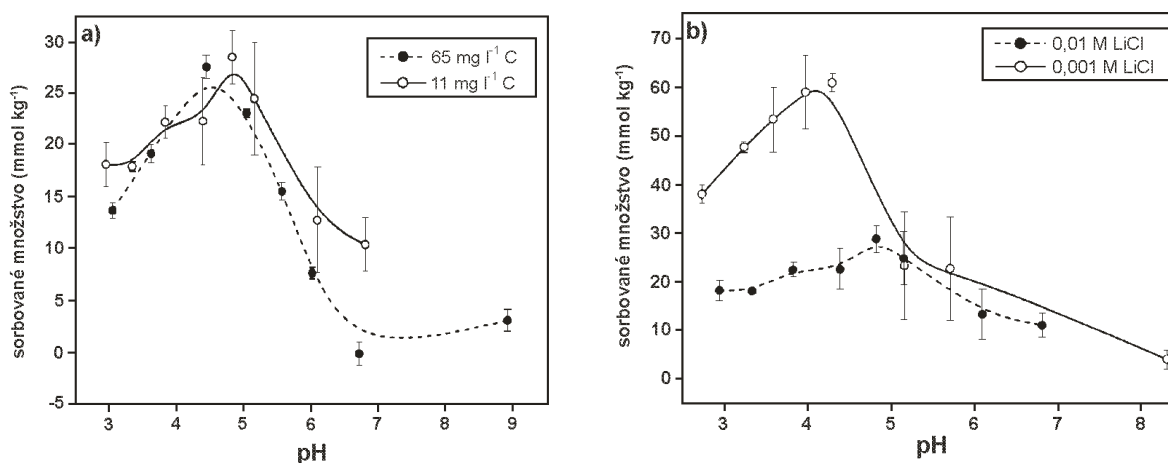
### 3.6.5.2. Organické zásady

Zásadité organické látky sa vyznačujú tým, že pri hodnotách  $pH < pK_a + 2$  vystupujú vo forme kladne nabitých iónov (katiónov), ktoré sa môžu účinne viazať na záporne nabité miesta v rámci prírodných sorbentov prostredníctvom katiónovej výmeny. Preto pri určitom rozpätí pH môže sorpcia katiónových foriem organickej zásady na záporne nabité miesta



determinovať mieru jej celkovej sorpcie. K takýmto organickým zásadám patria alifatické a aromatické amíny (Fabrega et al. 1998; Li et al. 2001), N-heterocyklické látky, napr. quinolín (Zachara et al. 1996) a organocínicité látky (Arnold et al. 1998; Berg et al. 2001). Nakoľko je v prírodných sorbentoch prítomné len určité množstvo kationovo–výmenných miest, adsorpčné izotermy majú nelineárny tvar a výrazne sa prejavuje aj konkurenčná adsorpcia s inými kationmi, ktoré sú bežné pre prírodné roztoky (napr.  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ). Množstvo týchto záporne nabitých miest schopných vymieňať kationy v danom sorbente ako aj špeciácia organickej zásady však výrazne závisia od pH, takže aj jej celková sorpcia je ovplyvnená pH. Kvantifikácia sorpcie organických zásad v prírodných pevných i rozpustených matriciach ako funkcia pH je do dnešnej doby otvorený odborný problém. V prípade organických zásad nie sú dostupné také jednotné a zároveň jednoduché matematické vzťahy ako pre organické kyseliny. Preto aj v ďalšom texte je sorpcia organických zásad rozoberaná slovne bez jej presnej kvantifikácie.

Typickú ukážku vzájomného vzťahu medzi sorpciou organických zásad a pH môže reprezentovať quinolín (obr. 3.60a,b), ktorý patrí k N-heterocyklickým látkam a je bežnou súčasťou pevných a kvapalných odpadov pochádzajúcich z energetického priemyslu. Z obr. 3.60a je zrejmé, že maximálna sorpcia quinolínu sa vyskytuje pri pH, ktoré zodpovedá približne hodnote  $\text{pK}_a$  quinolínu (4,92). Keď je  $\text{pH} < \text{pK}_a$ , sorpcia quinolínu rastie s rastúcim pH až do bodu, kedy  $\text{pH} \approx \text{pK}_a$ , pretože sa znižuje konkurencia vyplývajúca z prítomnosti  $\text{H}^+$  iónov o opačne nabité miesta, a to i napriek tomu, že s rastúcim pH súčasne klesá aj podiel quinolínu vo forme kationov. Keď  $\text{pH} > \text{pK}_a$ , miera sorpcie quinolínu sa znižuje, pretože súčasne dochádza k rapídному poklesu v podiele kationovej formy quinolínu ( $\text{QH}^+$ ) a prevláda molekulová (neutrálne) špecie (Q), pričom pri vyšších hodnotách pH ( $\geq 7$ ) je celková miera sorpcie kontrolovaná najmä hydrofóbnymi interakciami tejto neutrálnej formy s humínovými kyselinami (Karthikeyan & Chorover 2002). Takéto sorpčné charakteristiky potvrdzujú, že kationová výmena iónu  $\text{QH}^+$  je určujúcim mechanizmom celkovej sorpcie quinolínu a že humínové kyseliny prejavujú nižšiu afinitu pre jeho neutrálnu formu.

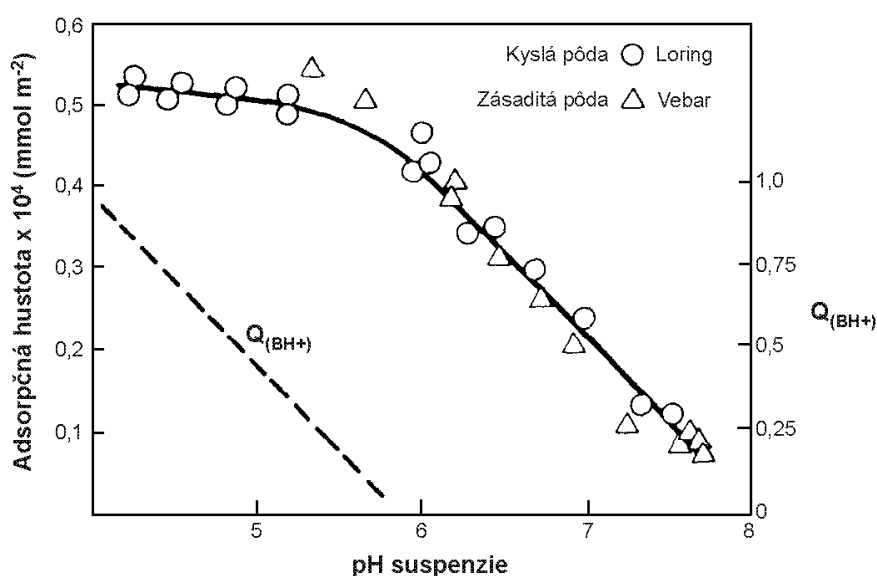


**Obr. 3.60** Sorpcia quinolínu humínovými kyselinami **a)** v závislosti na pH a koncentrácii humínových kyselín v roztoku a **b)** v závislosti na pH a iónovej sile roztoku. Chybové úsečky vyjadrujú smerodajnú odchýlku dvoch paralelných meraní. Upravené podľa Karthikeyan & Chorover (2002).

Avšak, ako už upozornili Zachara et al. (1986), sorpcia quinolínu v závislosti na rastúcom pH sa neznižuje priamo–úmerne s poklesom v podiele jeho kationovej formy (obr. 3.61). Ako si možno všimnúť, sorpcia quinolínu v pôdach zostáva pomerne rovnaká, hoci podiel

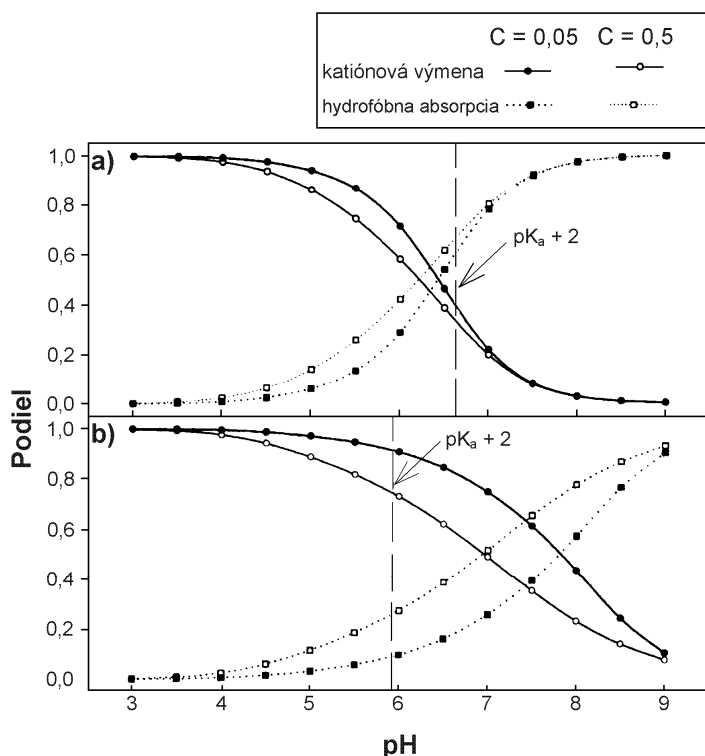
### KAPITOLA 3

kationovej formy quinolínu prudko klesá z 0,90 na 0,25. Až pod týmto bodom je pokles v sorpcii quinolínu približne rovnaký ako pokles v podiele kationovej formy, avšak stále je nižší v porovnaní s klesajúcim podielom kationovej formy. Toto sorpčné správanie quinolínu v závislosti na pH je pravdepodobne dôsledkom zvýšenej protonácie quinolínu v blízkosti povrchu sorbentu, jav, ktorý bol pozorovaný aj pri iných organických zásadách. Predpokladá sa totiž, že hodnota pH v tesnej blízkosti povrchov anorganických a organických komponentov môže byť za určitých okolností nižšia až o 2–4 jednotky pH ako ďalej od povrchov. Nepriamym dôkazom môže byť skutočnosť, že dokonca aj pri  $\text{pH} \geq 2 + \text{pK}_a$ , kedy väčšina aromatických amínov a quinolínov je prítomná v neutrálnej forme (99%), sorpcia kationov prostredníctvom kationovej výmeny môže významne prispievať k ich celkovej sorpcii v prírodných sorbentoch. Význam kationovej výmeny v celkovej sorpcii dvoch aromatických amínov v pôdach preukázali vo svojej štúdií Li et al. (2001), ktorí ju kvantifikovali aplikáciou dvoj-doménového modelu na získané experimentálne výsledky.

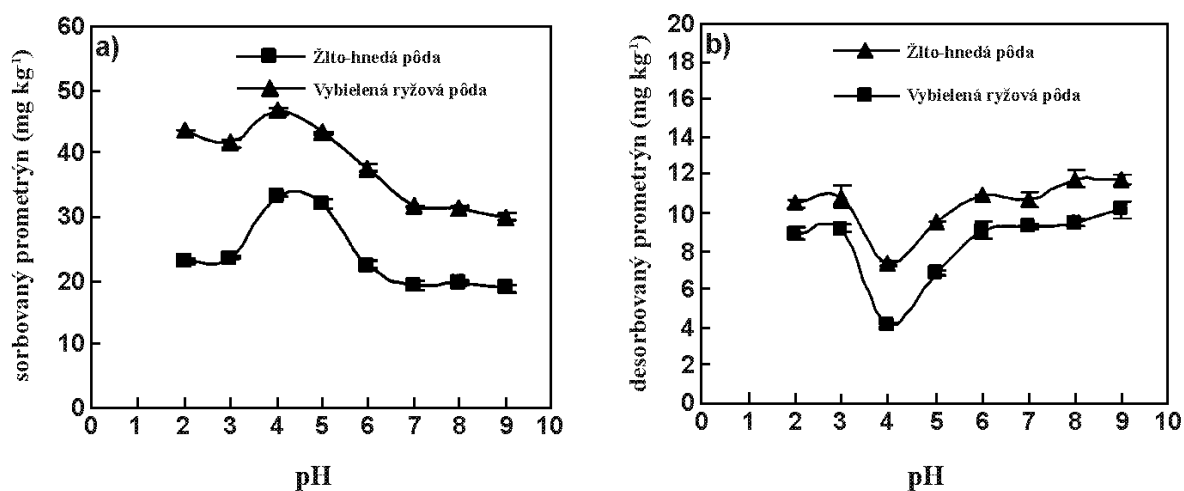


Obr. 3.61 Vplyv pH na adsorpciu quinolínu v kyslých a zásaditých podpovrchových horizontoch pôd. Upravené podľa Zachara et al. (1986).

Zistili, že mechanizmus kationovej výmeny prispieva k celkovej sorpcii amínov v pôdach až do pH viac ako je  $\text{pK}_a + 2$ , hoci vo vodnom roztoku sú kationové špecie amínov prítomné v zanedbateľnom množstve (obr. 3.62). Al-Bashir et al. (1994) tiež pripisujú náhly nárast v sorpcii dvoch substituovaných aminonaftalénov v pôdach po znížení pH k príspevkom od kationovej výmeny. Okrem spomenutých organických zásad, rovnaké sorpčné správanie v prírodných matriciach vykazujú napr. herbicídy so skupiny *s*-triazínov, ktoré patria k slabým organickým zásadám (obr. 3.63a,b). Na základe sorpčno–desorpčných štúdií sa ukazuje, že pri  $\text{pH} = \text{pK}_a$  danej organickej zásady sa neobjavuje len maximálna miera jej sorpcie, ale rastie aj účinnosť sorpčných síl, pretože práve v bode  $\text{pH} \approx \text{pK}_a$  sa do roztoku spätne uvoľňuje (desorbuje) minimálny podiel organickej zásady z jej celkového viazaného množstva, ako preukázali napr. Liu et al. (1995) a Cao et al. (2008) pre *s*-triazínové herbicídy atrazín a prometrín (obr. 3.63a,b).



**Obr. 3.62** Jednotlivé príspevky od kationovej výmeny a hydrofóbnej absorpcie v závislosti na pH pre dve koncentrácie skúmaných aminov v roztoku (0,05 a 0,5  $\mu\text{mol ml}^{-1}$ ) a) k celkovej sorpcii anilínu a b)  $\alpha$ -naftylanilínu v pôde Toronto, kde podiel vyjadruje sorbovaný podiel z celkového naviazaného množstva prostredníctvom buď kationovej výmeny alebo hydrofóbnej absorpcie. Upravené podľa Li et al. (2001).

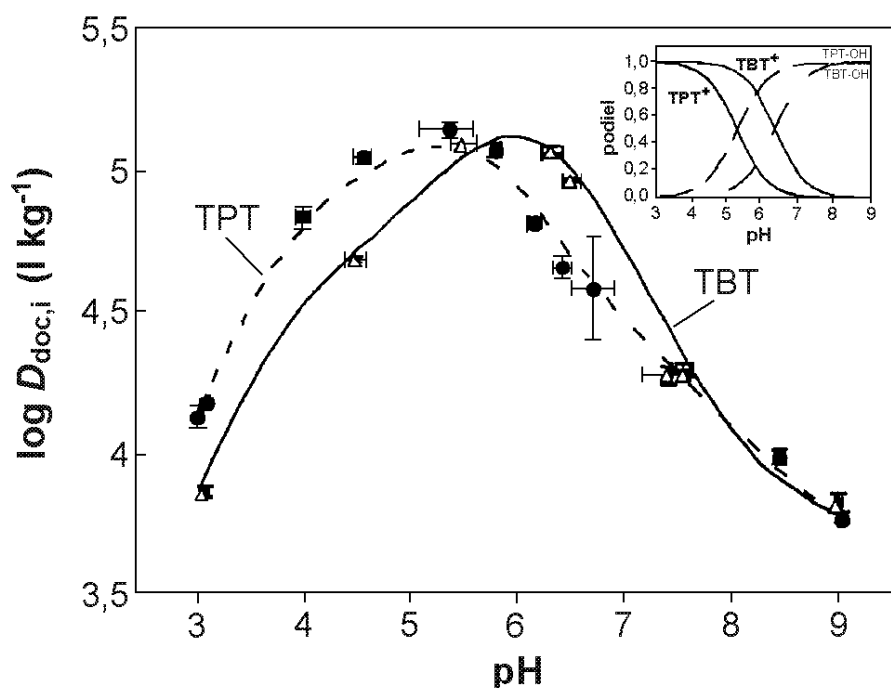


**Obr. 3.63** Vplyv pH na a) sorpciu a b) desorpciu prometrynu v dvoch pôdach. Počiatočná koncentrácia prometrynu bola 16  $\text{mg l}^{-1}$ . Chybové úsečky označujú smerodajnú odchýlku vypočítanú z troch opakovaných meraní. Upravené podľa Cao et al. (2008).

Prevládajúca úloha kationovej výmeny pre sorpciu organických zásad v prírodných sorbentoch v oblasti  $\text{pH} < \text{pK}_a + 2$  je ďalej doložená poklesom v ich sorpcii, keď sa v danej sústave zvýši koncentrácia konkurenčných kationov ako sú  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a i. (obr. 3.60b). V oblasti  $\text{pH} \leq \text{pK}_a$ , v ktorej prevláda kationová forma quinolínu ( $\text{QH}^+$ ), desaťnásobné zvýšenie koncentrácie  $\text{Li}^+$  kationov z 0,001 na 0,01  $\text{mol l}^{-1}$  významne znižuje sorpciu

quinolínu humínovými kyselinami. Súčasne si možno všimnúť, že v oblasti  $\text{pH} > \text{pK}_a$  (prevládajúca forma vystupovania v roztoku je neutrálny quinolín) je vplyv koncentrácie katiónov  $\text{Li}^+$  na sorpciu quinolínu zanedbateľný. Tieto výsledky dokumentujú, že pri  $\text{pH} \leq \text{pK}_a$ , katióny  $\text{Li}^+$  konkurujú s kladne nabitými molekulami quinolínu o kationovo-výmenné pozície na sorbente. Rovnaký záver zistili aj Zachara et al. (1986) na základe štúdia vplyvu koncentrácie  $\text{Ca}^{2+}$  na adsorpciu quinolínu v pôdach.

Aj ďalšie organické zásady sa správajú podobne. Typický príklad je sorpcia biocídov tributylcínicitanu (TBT) a trifenylocínicitanu (TPT) humínovými kyselinami. Z environmentálneho hľadiska sú to veľmi dôležité látky, pretože sú veľmi toxické pre vodné organizmy (Fent 1996). Ako v predchádzajúcich prípadoch, sorpcia je výrazne ovplyvnená hodnotou  $\text{pH}$  (obr. 3.64). Celkový rozdeľovací pomer ( $D_{\text{doc},i}$ ) pre obidve látky je v okolí  $\text{pH} \approx \text{pK}_a$  približne 10–krát vyšší ako pri vyšších hodnotách  $\text{pH}$ , kde prevládajú hydrofóbne interakcie neutrálnych molekúl (TBTOH, TPTOH) s molekulami humínových kyselín. Avšak, aj pri  $\text{pH} = 8$ , kde je podiel  $\text{TBT}^+$  a  $\text{TPT}^+$  veľmi nízky, sorpcia katiónov sa stále uplatňuje vo významnej miere na ich celkovej sorpcii (Arnold et al. 1998). Tieto výsledky sa dajú vysvetliť tvorbou vnútro-gulových komplexov (ligandovou výmenou molekuly vody) medzi atómom cínicitanu elektricky nabitej špecie a záporne nabitými ligandami (t.j. karboxylovými a fenolátovými skupinami) prítomnými v humínových kyselinách. Zistená závislosť celkových rozdeľovacích pomerov týchto dvoch látok od  $\text{pH}$  sa dala vhodne popísať pomocou semi-empirického diskrétného modelu komplexačných konštánt ( $K_j$ ) použitím štyroch diskretných komplexačných miest v HA, ktoré mali pevne stanovené hodnoty  $\text{pK}_{a,j}$ , 4, 6, 8 a 10 (obr. 3.64).  $K_j$  je komplexačná konštanta katiónov  $\text{TBT}^+$  alebo  $\text{TPT}^+$  s typom ligandu  $j$  [teda s karboxylovou ( $\text{pK}_{a,j} = 4,6$ ) alebo fenolátovou ( $\text{pK}_{a,j} = 8,10$ ) skupinou]. Tento model je podrobnejšie opísaný v práci Arnold et al. (1998).



**Obr. 3.64** Závislosť celkového rozdeľovacieho pomeru ( $D_{\text{doc},i}$ ) tributylcínicitanu (TBT) a trifenylocínicitanu (TPT) pre sústavu humínová kyselina Aldrich – voda na  $\text{pH}$ . Každý bod bol stanovený zo sorpčnej izotermy. Chybové úsečky predstavujú smerodajnú odchýlku smernice danej lineárnej izotermy a hodnoty  $\text{pH}$ . Krivky boli vypočítané pomocou modelu navrhnutého autormi Arnold et al. (1998). Obrázok v pravom rohu znázorňuje špeciáciu TBT a TPT v závislosti na  $\text{pH}$ . Prevzaté a upravené z prác Arnold et al. (1997, 1998).

## KAPITOLA 3

Kvantitatívny odhad sorpcie organických kyselín a zásad v pôdach/sedimentoch z veličín ako je  $K_{ow}$  je menej spoľahlivý v porovnaní s neutrálnymi organickými látkami (pozri podkapitolu 3.5.3), pretože sorpcia týchto ionizovateľných látok výrazne závisí aj od pH suspenzie a hodnoty  $pK_a$ . Jeden z takýchto vzťahov určený na výpočet rozdeľovacích koeficientov uvádzajú vo svojej štúdii Bintein & Devillers (1994), do ktorého zakomponovali  $K_{ow}$  a  $pK_a$  ako veličiny charakterizujúce organický polutant a pH a  $f_{oc}$  ako ukazovatele pôdy/sedimentu:

$$\log K_d = 0,93 \cdot \log K_{ow} + 1,09 \cdot \log f_{oc} + 0,32 \cdot CF_a - 0,55 \cdot CF_b - 0,25 \quad (3.59)$$

kde  $CF_a$  a  $CF_b$  sú opravné členy a vyjadrujú podiel nedisociovej (neutrálnej) formy organických kyselín a zásad v uvažovanej sústave:

$$CF_a = \log \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_a}} \quad (3.60)$$

$$CF_b = \log \frac{1}{1 + 10^{pK_a - (pH - 2)}} \quad (3.61)$$

Aj keď je koeficient determinácie tohto regresného vzťahu veľmi vysoký ( $R^2 = 0,93$ ), najväčší nedostatok tejto empirickej rovnice spočíva v tom, že na jej zostavenie bol použitý len malý počet organických kyselín a zásad, 9 organických kyselín a 3 organické zásady z celkového počtu 87 organických látok, takže nie je dostatočne presná na výpočet rozsahu sorpcie ionizovateľných organických látok v pôdach/sedimentoch. Toto bol hlavný dôvod, ktorý neskôr viedol ďalších autorov k nájdeniu takých regresných vzťahov, ktoré by presnejšie a spoľahlivejšie kvantifikovali sorpciu organických kyselín a zásad v sústave pôda/sediment – voda. Franco & Trapp (2008) zostavili regresné vzťahy jednotlivo pre organické kyseliny, zásady a amfotérne látky, pričom vychádzali z literárnej sumarizácie priemerných hodnôt  $K_{oc}$  pre 62 kyselín, 43 zásad a 6 amfotérnych látok. Platnosť získaných regresných vzťahov potom overili na náhodne vybraných nezávislých dátach pre 31 organických kyselín a 22 organických zásad. Regresné rovnice majú nasledujúci tvar:

$$\log K_{oc} = \log \left( \alpha_{i,a} \cdot 10^{0,54 \cdot \log K_{ow} + 1,11} + (1 - \alpha_{i,a}) \cdot 10^{0,11 \cdot \log K_{ow} + 1,54} \right) \quad (3.62)$$

$$\log K_{oc} = \log \left( \alpha_{i,a} \cdot 10^{0,37 \cdot \log K_{ow} + 1,70} + (1 - \alpha_{i,a}) \cdot 10^{pK_a^{0,65} \cdot f^{0,14}} \right) \quad (3.63)$$

$$\log K_{oc} = \log \left( \alpha_{i,a} \cdot 10^{0,50 \cdot \log K_{ow} + 1,13} + \alpha_{i,-} \cdot 10^{0,11 \cdot \log K_{ow} + 1,54} + \alpha_{i,+} \cdot 10^{pK_a^{0,65} \cdot f^{0,14}} \right) \quad (3.64)$$

kde  $\alpha_{i,a}$  je podiel kyseliny, zásady alebo amfotérnej látky v nedisociovej forme:

$$\alpha_{i,a} = \frac{1}{1 + 10^{a(pH - pK_a)}} \quad (3.65)$$

$$\alpha_{i,a} = \frac{1}{1 + 10^{pH - pK_{akys.}} + 10^{pK_{azás.} - pH}} \quad (3.66)$$

pričom  $a = +1$  pre kyseliny a  $a = -1$  pre zásady. Člen  $(1 - \alpha_{i,a})$  udáva podiel kyseliny alebo zásady v ionizovanej forme,  $f (= K_{ow}/1 + K_{ow})$  udáva podiel organickej zásady v lipofilnej fáze a  $\alpha_{i,-}$  a  $\alpha_{i,+}$  sú podiely amfotérnej látky prítomnej v roztoku vo forme aniónu a kationu:

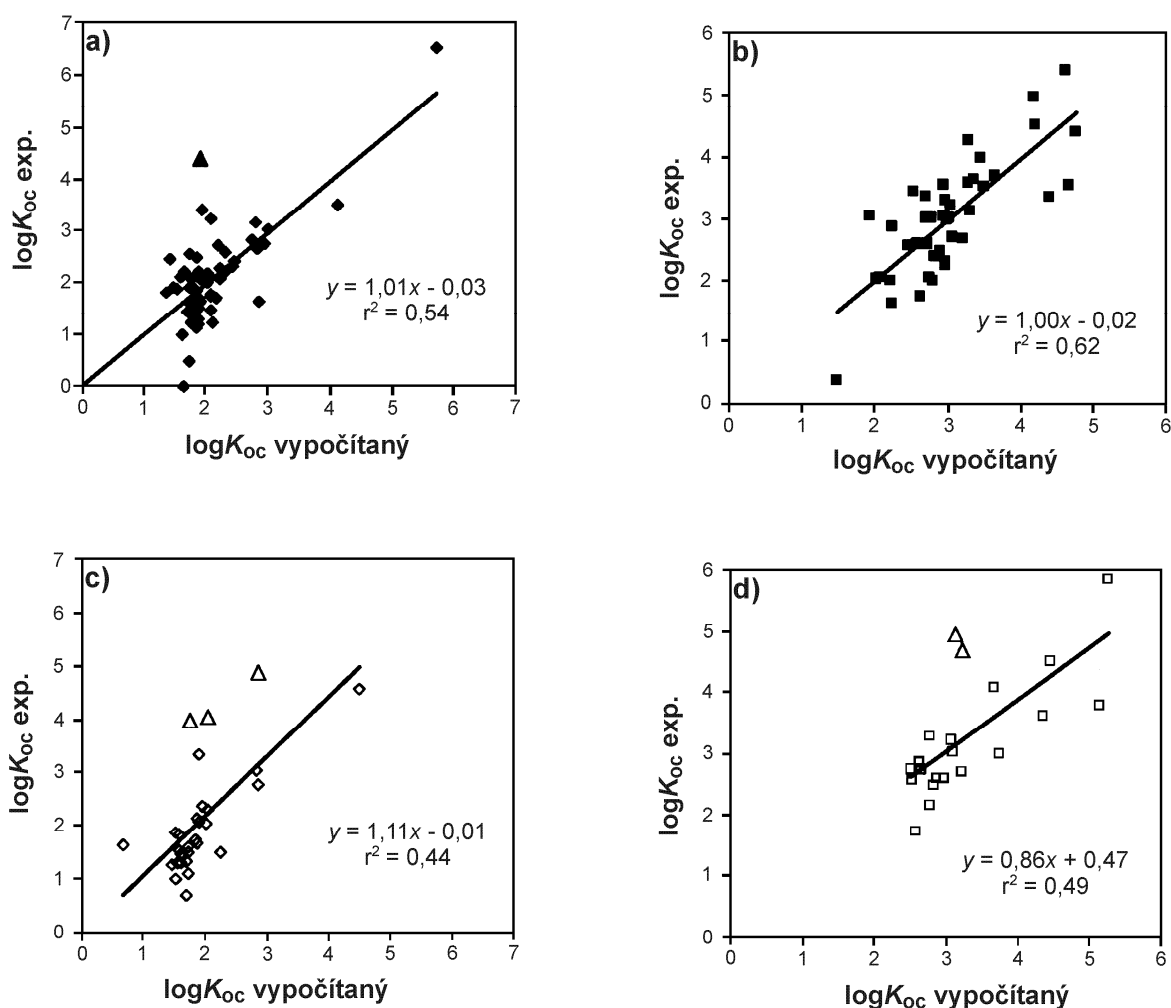
$$\alpha_{i,-} = \alpha_{i,a} \cdot 10^{pH - pK_{akys.}} \quad (3.67)$$

$$\alpha_{i,+} = \alpha_{i,a} \cdot 10^{pK_{azás.} - pH} \quad (3.68)$$

Obr. 3.65a-d znázorňujú vzťah medzi vypočítanými hodnotami  $K_{oc}$  a experimentálne stanovenými. Je vidieť, že regresné vzťahy (3.62) a (3.63) poskytujú prijateľný odhad

## KAPITOLA 3

hodnôt  $K_{oc}$  organických kyselín a zásad, pričom od experimentálne stanovených hodnôt  $K_{oc}$  sa odlišujú maximálne o násobok 10.



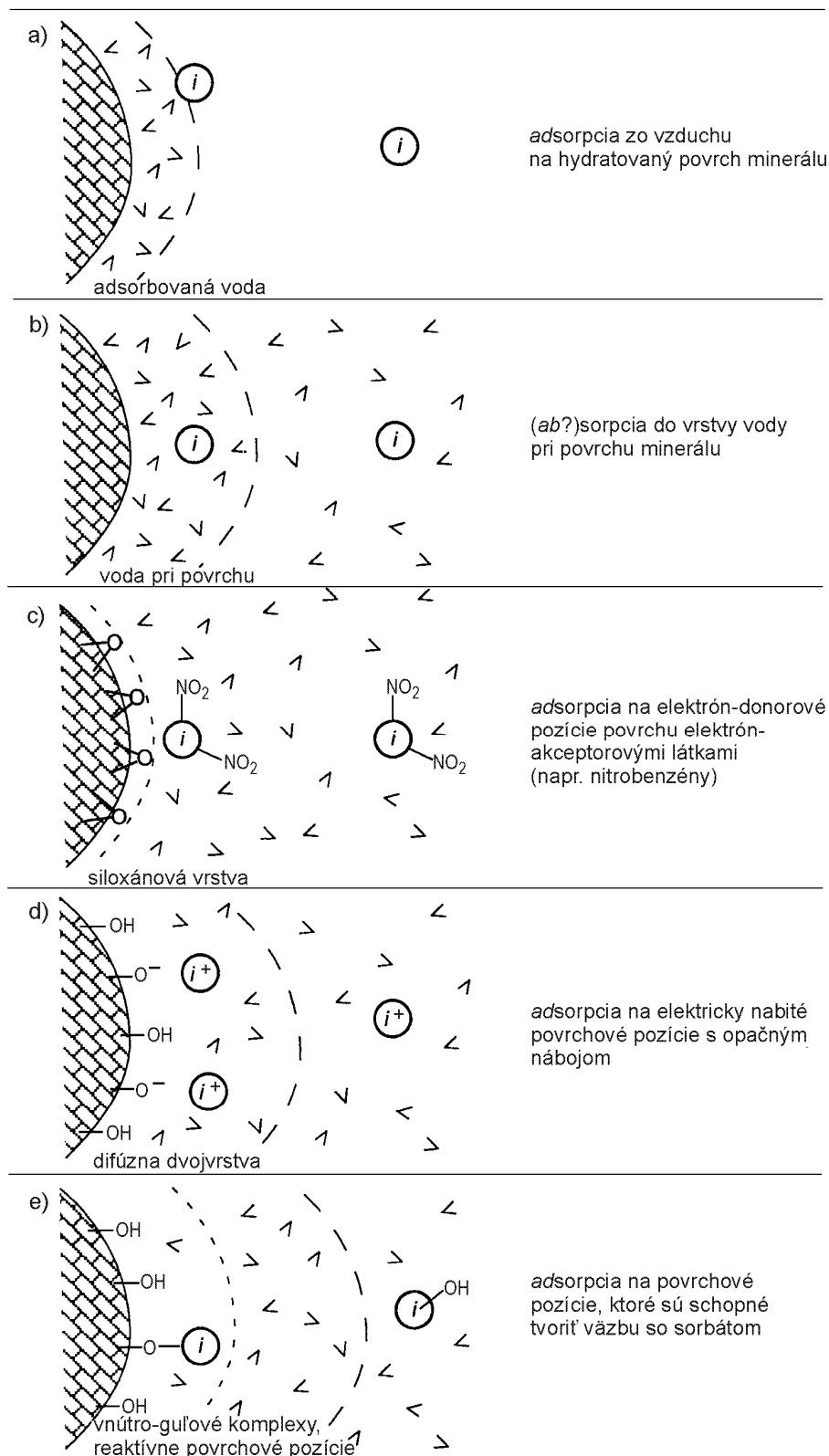
**Obr. 3.65** Vzájomný vzťah medzi experimentálne stanovenými hodnotami  $K_{oc}$  a vypočítanými **a)** podľa rovnice (3.62) pre organické kyseliny, ktoré boli použité na zostavenie uvedenej rovnice (tzv. *cvičná séria*), **c)** podľa rovnice (3.62) pre náhodné vybrané kyseliny (tzv. *validačná séria*), **b)** a **d)** podľa rovnice (3.63) pre *cvičnú* a *validačnú sériu* organických zásad. Upravené podľa Franco & Trapp (2008).

### 3.7. Sorpcia organických látok anorganickými zložkami pôd a sedimentov

V podkapitole 3.5 bolo viackrát zdôraznené, že organické komponenty pôd/sedimentov sú hlavné sorbenty vo vode rozpustených organických látok, pričom úloha polárnych povrchov minerálov ako sorbentov je zanedbateľná, pretože prítomné polárne molekuly vody majú vyššiu afinitu k týmto polárnym povrchom minerálov ako menej polárne molekuly organických látok. V dôsledku toho vytláča voda molekuly organických látok z adsorpčných pozícií na povrchoch minerálov a takmer úplne ich obsadzuje.

Napriek tomu však v mnohých prípadoch môže adsorpcia molekúl organických látok na polárne povrchy anorganických zložiek (ílové minerály, oxyhydroxidy Fe a Al) významne prispievať k ich celkovej retencii v pôdach a sedimentoch. K takýmto prípadom patrí napr. účinná adsorpcia pár prchavých organických látok zo vzduchu na relatívne bezvodé povrchy minerálov (obr. 3.66a). V oblastiach s prevažne arídnu klímou môže byť teda adsorpcia organických látok na bezvodé, slnkom vysušené povrchy pôd ich prevládajúcim retenčným mechanizmom. Dokonca aj adsorpcia organických látok z vodných roztokov na polárne povrchy minerálov môže byť dôležitá, ak štruktúra organických látok stimuluje tvorbu povrchových komplexov. K takýmto retenčným silám patrí vlastný hydrofóbny charakter organickej látky, ktorý spôsobuje asociáciu tejto látky s molekulami vody v bezprostrednej blízkosti pri povrchu minerálu (obr. 3.66b), ďalej špecifické príťažlivé sily medzi rozpustenou organickou látkou a povrchom minerálu vyplývajúce z elektrón donor–akceptorových interakcií (obr. 3.66c) ako aj špecifické príťažlivé sily medzi rozpustenou organickou látkou a povrchom minerálu súvisiace s prítomnosťou opačných nábojov na týchto interagujúcich zložkách (obr. 3.66d). Takéto retenčné sily sa uplatňujú napr. v sorpcii organických látok podzemnou vodou nasýtených piesčitých a štrkovitých sedimentov s veľmi nízkym obsahom organickej hmoty. Adsorpcia na povrchy minerálov môže byť dominantná aj v pôdach/sedimentoch s veľmi vysokým hmotnostným podielom ílových minerálov, kedy prítomná organická hmota nemusí vždy blokovať všetky aktívne adsorpčné pozície na povrchu minerálov. Všetky spomenuté retenčné sily, ktoré pôsobia medzi molekulami organickej látky a povrchmi minerálov majú fyzikálny charakter, pretože nedochádza k tvorbe chemických väzieb. Organická látka sa však môže zúčastňovať aj na povrchových reakciách doprevádzaných zánikom a vznikom chemických väzieb (obr. 3.66e). Takéto väzbové interakcie na povrchu vedú ku vzniku vnútro–gulových komplexov, nakoľko povrch minerálu a molekuly organickej látky sa k sebe priblížia do takej vzdialenosti, ktorá už umožňuje prekryv väzbových orbitálov. Tento väzbový proces sa stáva dôležitý vtedy, keď sa na povrchu minerálu vyskytujú exponované ióny kovov, ako sú Fe alebo Al, ktoré využijú organickú látku ako jeden z ich doplnkových ligandov.

Mnoho dôležitých poznatkov o význame minerálov, ktoré tvoria podstatnú časť väčšiny pôd a sedimentov, v retencii organických látok sa dá vyvodiť z experimentálnych prác zaoberajúcich sa adsorpčným správaním vodnej pary a pár organických látok na povrchoch čistých minerálnych fáz a pôd s rozdielnou vlhkosťou. Preto aj nasledujúca podkapitola sa bude venovať tejto problematike. Následne, ďalšie podkapitoly budú postupne rozoberať retenciu nepolárnych a polárnych organických látok z vody rôznymi minerálmi a jej dôsledky pre celkovú distribúciu organických látok v pôdach a sedimentoch.



**Obr. 3.66** Schématický pohľad na viacero spôsobov, ktorými sa môže viazať určitá organická látka na prírodné anorganické materiály: **a)** adsorpcia pár organickej látky na relatívne bezvodý povrch minerálu, **b)** adsorpcia vo vode rozpustenej organickej látky do vrstvy vody v bezprostrednej blízkosti povrchu minerálu, ktorá slúži ako kvapalný sorbent, **c)** adsorpcia vo vode rozpustenej látky na špecifické povrchové pozície prítomné na pevnej fáze prostredníctvom elektrón donor–akceptorových interakcií, **d)** adsorpcia elektricky nabitých molekúl organickej látky z vody na opačne nabité povrchové pozície prostredníctvom elektrostatických príťažlivých síl a **e)** chemisorpcia ako dôsledok vzniku chemickej väzby alebo vnútro–guľových komplexov. Upravené podľa práce Schwarzenbach et al. (2003).

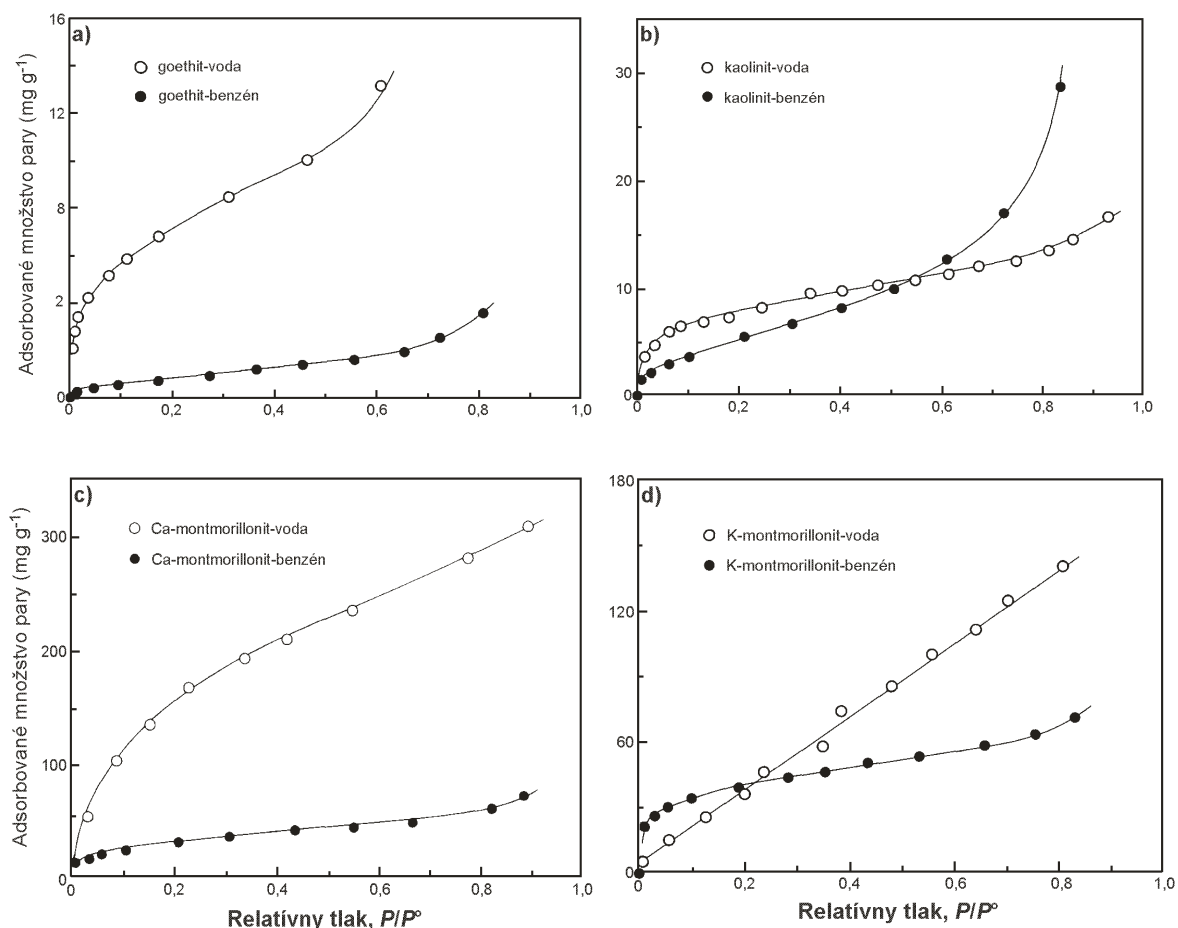


### 3.7.1. Adsorpcia vodnej pary a pár prchavých organických látok na povrchy minerálov a na pôdy

Keďže voda má veľký dipólový moment a neobyčajne veľkú schopnosť tvorby vodíkových mostíkov, adsorpcia vodnej pary na povrch pevnej fázy bude výrazne závisieť od vlastností povrchu tejto pevnej fázy. Všeobecne platí, že v dôsledku účinných polárnych interakcií a interakcií prostredníctvom vodíkových mostíkov medzi polárnym adsorbátom a adsorbentom, pary polárnej látky sú adsorbované v oveľa väčšej miere na polárnom povrchu pevnej fázy ako na nepolárnom povrchu. Adsorpcia pár relatívne nepolárnej látky na povrchy rôznych pevných fáz je väčšinou nezávislá od polarítivity povrchu, pretože adsorpcia je vyvolaná najmä disperznými silami medzi adsorbátom a povrchmi pevných fáz. Adsorpcia vody na povrchy rôznych minerálov bude teda závisieť od vlastností týchto povrchov. Na rozdiel od vody, napr. benzén je nepolárna látka, ktorá má obmedzenú schopnosť tvorby vodíkových mostíkov (Barton 1975). Adsorpcia pár benzénu na povrchy pevných fáz je tak nezávislá od polarítivity povrchov a v princípe môže reprezentovať adsorpčné správanie pár iných nepolárnych alebo slabo polárnych organických látok.

Na obr. 3.67a-d sú znázornené adsorpčné izotermy vodnej pary a pár benzénu pre viaceré minerály. Z adsorpčných izoteriem je zrejmé, že všetky sledované minerály s výnimkou K–montmorillonitu majú väčšiu adsorpčnú kapacitu pre vodnú paru ako pre pary benzénu. Toto zistenie naznačuje, že na adsorpcii vodnej pary sa podieľajú aj ďalšie retenčné sily ako len disperzné (Londonove) sily. Pozorovaná vyššia miera adsorpcie vodných pár v porovnaní s parami benzénu na mineráloch, ktoré neobsahujú solvatačné kationy (goethit) súvisí práve s existenciou polárnych interakcií a tvorbou vodíkových mostíkov medzi vodnými parami a polárnymi povrchmi týchto minerálov. Napr. voľná energia povrchovej desorpcie vody z povrchu  $\text{SiO}_2$  je  $460 \text{ mJ m}^{-2}$  a pre benzén neporovnateľne nižšia,  $140 \text{ mJ m}^{-2}$ , čo naznačuje, že takéto povrchy značne preferujú viazanie vody pred malými nepolárnymi organickými látkami (Fowkes 1964). Adsorpcia vodných pár na montmorillonite, ktorý má rovinný povrch so siloxánovými skupinami, výrazne závisí od prítomného vymeniteľného kationu (obr. 3.67c,d). Ca–montmorillonit má oveľa vyššiu adsorpčnú kapacitu voči vodným parám v porovnaní s parami benzénu v celom rozsahu  $P/P^\circ$ , zatiaľ čo K–montmorillonit adsorbuje menej vodnej pary ako pár benzénu pri nízkych hodnotách  $P/P^\circ$ , hoci adsorpcia vodnej pary je znova väčšia ako adsorpcia pár benzénu pri vysokých hodnotách  $P/P^\circ$ . Takýto rozdiel v adsorpčnom správaní vodných pár medzi Ca– a K–montmorillonitom súvisí s hydratačnou schopnosťou prítomného vymeniteľného kationu. Pretože kation  $\text{Ca}^{2+}$  má oveľa väčšiu hydratačnú schopnosť ako  $\text{K}^+$ , povrch Ca–montmorillonitu je polárnejší ako povrch K–montmorillonitu a celkovo teda vhodnejší pre adsorpciu polárnych vodných pár. Miera adsorpcie vodných pár na kaolinite je vyššia ako pár benzénu (obr. 3.67b), pretože kaolinit má na jednej strane siloxánovú vrstvu a na druhej strane hydrofilnejšiu gibbsitovú vrstvu. Príjem vodných pár kaolinitom môže tiež súvisieť s hydrataciou prostredníctvom kationov umiestnených na hranách kaolinitu. Z uvedenej diskusie vyplýva, že vodné pary sú všeobecne adsorbované vo väčšej miere na povrchoch väčšiny minerálov ako pary benzénu, snáď s výnimkou montmorillonitu, ktorý obsahuje kationy s nízkou hydratačnou schopnosťou.

### KAPITOLA 3



**Obr. 3.67** Viazanie vodných pár a pár benzénu **a)** goethitom, **b)** kaolinitom, **c)** Ca–montmorillonitom a **d)** K–montmorillonitom pri teplote 25°C. Prevzaté a upravené podľa Chiou & Rutherford (1997) a Chiou (2002).

Vysoká miera adsorpcie vodných pár na povrchoch minerálov má priamy dôsledok pre účinnosť adsorpcie organických látok z vody na minerály. Ukazuje sa, že adsorpcia nepolárnych a málo polárnych organických látok z vody na povrchy minerálov je silne potláčaná vodou (dôsledok ich malej konkurenčnej adsorpcie voči vode). Len v zriedkavých prípadoch, keď pôdy/sedimenty majú veľmi vysoký obsah expandujúcich ílových minerálov (napr. montmorillonitu), ktorý je nasýtený najmä kationmi s nízkou hydratačnou silou, adsorpcia polárnych organických látok z vody na týchto mineráloch môže byť prevládajúci proces v ich celkovej sorpcii. Interpretácia adsorpcie vodných pár voči adsorpcii pár benzénu umožňuje ďalej podrobnejšie vysvetliť úlohu minerálov v sorpcii organických látok pôdami a sedimentmi.

Z predchádzajúcich úvah možno predpokladať, že sorpcia pár organických látok na relatívne bezvodých pôdach bude pozostávať z adsorpcie na pôdnych mineráloch a konkurujúcej hydrofóbnej absorpcie pôdnou organickou hmotou. V bezvodých pôdach, ktoré majú zvýšený obsah minerálov, adsorpcia na povrchy minerálov bude prevládajúci spôsob retencie prchavých organických látok. Už v prvej polovici 20. storočia si viacerí autori všimli, že miera sorpcie pár organických látok v pôdach sa znižuje s rastúcim obsahom vody. Napr. Stark (1948) pozoroval nelineárne izotermy pre sorpciu pár chlórpicrínu na bezvodých pôdach a zistil štatisticky významný vzťah medzi sorpčnými kapacitami a obsahom ílovej frakcie v pôdach, pričom sorpčná kapacita danej pôdy sa znížila s rastúcim obsahom pôdnej vlhkosti. Hanson & Nex (1953) pozorovali, že sorpcia

etylén dibromidu (EDB) v nenasýtených pôdach bola vyššia ako v tých istých pôdach, ale nasýtených vodou. Wade (1954) študoval sorpciu pár EDB v troch pôdach, ktoré mali rozdielny obsah ílových minerálov a organickej hmoty. Oveľa vyššia miera sorpcie EDB bola zistená pre bezvodé pôdy, zatiaľ čo v stave nasýtenia pôd vodou sa miera sorpcie EDB výrazne znížila. V pôdach nasýtených vodou bola sorpčná kapacita EDB priamo-úmerná obsahu organickej hmoty v pôdach, bez žiadneho vzťahu k obsahu ílovitej frakcie.

Jurinak (1957a,b) a Jurinak & Volman (1957) študovali sorpciu pár EDB a 1,2-dibróm-3-chlórpropánu v bezvodých íloch vzhľadom k typu ílového minerálu a výmenných kationov. Miera sorpcie sa vzťahovala k špecifickému povrchu ílových minerálov a experimentálne výsledky vyhovovali Brunauer-Emmett-Tellerovej (BET) adsorpčnej izoterme. Hodnota monovrstvovej kapacity EDB sa zvýšila zo 17,5 g kg<sup>-1</sup> pre neexpandujúci Ca-kaolinit (obsah vody 1 hmot.%) na 72,1 g kg<sup>-1</sup> pre expandujúci Ca-montmorillonit (obsah vody 2,3 hmot.%). Call (1957) študoval závislosť sorpcie pár EDB vo viacerých pôdach a v Ca-montmorillonite od relatívnej vlhkosti (RH). V relatívne bezvodom Ca-montmorillonite a pôdach (RH < 20%), izotermy EDB mali tvar typu II, v ktorých sa sorpčná kapacita zvyšovala s rastúcim obsahom ílovitej frakcie. Nárast RH z 0 na 50% progresívne zatlačil sorpciu EDB v pôdach s následnou zmenou tvaru izoteriem na lineárne. V Ca-montmorillonite však sorpcia EDB vzrástla prudko, keď sa RH zvýšila z 0 na 10%, čo bolo pripísané k expanzii ílových vrstiev, ktorá vytvorila dodatočné povrchy. Nad RH > 10% sa však s rastúcou RH sorpcia EDB znížila a pri RH = 90% bola sorpcia veľmi nízka v porovnaní so sorpciou na bezvodom íle. Na základe týchto výsledkov Call (1957) predpokladal, že sorpcia EDB v ílových mineráloch a pôdach pri nízkej RH bola výsledkom adsorpcie na povrchoch minerálov, zatiaľ čo sorpcia na vlhkých pôdach a pôdach pri vysokej RH prebiehala rozpúšťaním v pôdnej vode alebo adsorpciou na povrch adsorbovanej vody. Neskôr bude uvedené, že sorpcia pár na vlhkých pôdach sa dá lepšie vysvetliť pomocou absorpcie pár do pôdnej organickej hmoty.

Leistra (1970) publikoval výsledky o sorpcii pár cis- a trans-1,3-dichlórpropénu v troch typoch pôd: humusový piesok ( $f_{om} = 0,055$ ), rašelinový piesok ( $f_{om} = 0,18$ ) a rašelina ( $f_{om} = 0,95$ ) s obsahom vlhkosti 17%, 41% a 120% z hmotnosti suchej pôdy. Izotermy pre všetky tri pôdy mali lineárny tvar, pričom rozdeľovacie koeficienty priamo-úmerne záviseli od obsahu organickej hmoty a zároveň rozdeľovacie koeficienty normalizované na príslušný obsah organickej hmoty ( $K_{om}$ ) boli nezávislé od typu pôdy pre každú paru. Hodnoty  $K_{om}$  obidvoch látok boli takmer nezávislé na teplote a izobarické teplo bolo exotermické ( $\Delta\bar{H} < 4$  kJ mol<sup>-1</sup>) a takmer konštantné (Hamaker & Thompson, 1972). Tieto výsledky naznačujú, že pri týchto obsahoch pôdnej vlhkosti boli pôdy plne nasýtené vodou.

Z doteraz analyzovaných výsledkov sorpcie organických pár je zrejmé, že bezvodé a málo hydratované pôdne minerály (najmä ílové minerály) sú účinné adsorbenty pár organických látok a že adsorpcia na ílových mineráloch výrazne prevláda nad konkurenčnou hydrofóbnou absorpciou pár organických látok v organickej hmote v ich celkovej retencii bezvodými pôdami. Vo vodou nasýtených pôdach však táto adsorpčná schopnosť pôdnych minerálov pre organické látky zaniká v dôsledku silnej konkurenčnej adsorpcie vody (Chiou & Shoup 1985), pričom hydrofóbná absorpcia v pôdnej organickej hmote sa stáva prevládajúcim mechanizmom sorpcie. Skutočnosť, že sorpcia pár organických látok v bezvodých pôdach sa úzko vzťahuje k obsahu ílovitej frakcie a nie k obsahu pôdnej organickej hmoty naznačuje, že dehydratované íly sú na jednotku hmotnosti účinnejšie adsorbenty organických látok ako je pôdna organická hmota sorbent. Zníženie miery sorpcie pár organických látok pozorované v pôdach s rastúcou vlhkosťou je postavené na rovnakom princípe potlačania sorpcie paratiónu a lindánu vodou z nepolárneho rozpúšťadla (hexánu). Jediným rozdielom je, že organické rozpúšťadlo tiež minimalizuje hydrofóbnu absorpciu v pôdnej organickej hmote, čo spôsobuje, že celková sorpcia rozpustených látok sa blíži

### KAPITOLA 3

k nule pri úplnom nasýtení pôd vodou. Aj keď obsah vody tiež ovplyvňuje hydrofóbnu absorpciu pár organických látok v pôdnej organickej hmote, ako bude diskutované ďalej, hydrofóbná absorpcia v pôdnej organickej hmote nasýtenej vodou zostáva značná. Viaceré výsledky zo sorpcie pár organických látok vzhľadom k relatívnej vlhkosti alebo k obsahu pôdnej vody sú uvedené ďalej.

V porovnaní s adsorpciou na pôdne minerály je k dispozícii len niekoľko štúdií o hydrofóbnej absorpcii pár prchavých organických látok v relatívne bezvodnej pôdnej organickej hmote. Použitím rašeliny Florida ( $f_{om} = 0,864$ ) ako modelovej formy pre pôdnu organickú hmotu, Rutherford & Chiou (1992) a Chiou & Kile (1994) stanovili sorpciu pár niektorých prchavých nepolárnych a polárnych organických kvapalín, benzénu, tetrachlórmetánu (CT), trichlóretylénu (TCE), *n*-hexánu, 1,4-dioxánu, EGME, nitroetánu, acetónu, acetonitrilu, metanolu, etanolu, 1-propanolu a vody v bezvodnej rašeline pri štandardnej teplote. S výnimkou pár vody sú sorpčné izotermy pár organických kvapalín prevažne lineárne. Voda prejavuje vysokú sorpčnú afinitu a má osobitý tvar izotermy s výrazným konvexným zakrivením pri nízkej relatívnej vlhkosti, avšak lineárny tvar pri strednej až vysokej relatívnej vlhkosti. Zdá sa, že voda sa najprv zúčastňuje na tvorbe hydratácie s pôdnou organickou hmotou a potom sa viaže do hydratovanej štruktúry pôdnej organickej hmoty prostredníctvom hydrofóbnej sorpcie (Chiou & Kile 1994). Sorpčná kapacita rašeliny Florida pre pary skúmaných organických kvapalín (t.j. rozpustnosť v pôdnej organickej hmote;  $Q_{om}^{\circ}$ ) sa dá získať extrapoláciou príslušných izoteriem do  $P/P^{\circ} = 1$  a normalizáciou týchto sorpčných kapacít na podiel organickej hmoty prítomnej v rašeline Florida ( $f_{om}$ ). Hodnoty  $Q_{om}^{\circ}$  prepočítané na  $\text{mg g}^{-1}$  a zodpovedajúcej rozpustnosti týchto kvapalín vyjadrenej ako objemový zlomok v bezvodnej pôdnej organickej hmote sú uvedené v tab. 3.14.

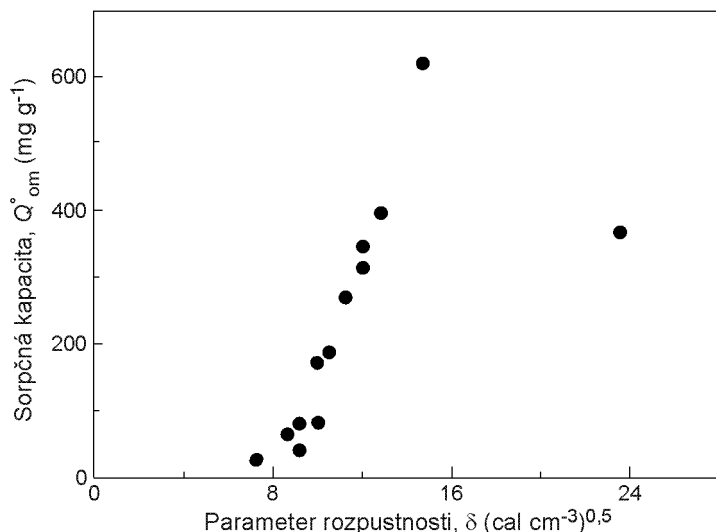
**Tabuľka 3.14** Hodnoty sorpčnej kapacity ( $Q_{om}^{\circ}$ ) a parametra rozpustnosti ( $\delta$ ) organických kvapalín sorbovaných v organickej hmote rašeliny Florida. Podľa Chiou & Kile (1994).

Kvapalina	$Q_{om}^{\circ}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	$\delta$ ( $\text{cal cm}^{-3}$ ) <sup>0,5</sup>
<i>n</i> -hexán	28,2	7,3
tetrachlórmetán	65,9	8,6
benzén	38,9	9,2
trichlóretylén	80,0	9,2
1,4-dioxán	80,2	10,0
EGME	190	10,5
acetón	171	9,9
nitroetán	272	11,1
acetonitril	344	11,9
1-propanol	313	11,9
etanol	396	12,7
metanol	620	14,5
voda	370	23,4

Keďže pôdna organická hmota predstavuje pomerne polárnu fázu, tak hodnoty  $Q_{om}^{\circ}$  nepolárnych kvapalín (napr. hexánu, CT a benzénu) sú približne o jedno desiatinné miesto nižšie ako hodnoty  $Q_{om}^{\circ}$  výrazne polárnych kvapalín (napr. metanolu a etanolu). Hodnoty  $Q_{om}^{\circ}$  nepolárnych kvapalín pre bezvodnú organickú hmotu rašeliny sú porovnateľné

### KAPITOLA 3

s príslušnými hodnotami rozpustnosti týchto kvapalín vo vode nasýtenej, pôdnej organickej hmote (pozri Chiou et al. 1983). Oveľa vyššie hodnoty  $Q_{om}^{\circ}$  polárnych organických kvapalín sú dôkazom ich lepšej rozpustnosti v pomerne polárnej organickej hmote, najmä v dôsledku silnejších polárnych a vodíkových väzieb. Keďže parameter rozpustnosti ( $\delta$ ) určitej kvapaliny je vhodným ukazovateľom jej polarizácie, hodnoty  $Q_{om}^{\circ}$  a  $\delta$  skúmaných organických kvapalín navzájom korelujú, ako je to uvedené v tab. 3.14 a na obr. 3.68.



**Obr. 3.68** Závislosť sorpčnej kapacity organických kvapalín a vody v organickej hmote rašeliny Florida ( $Q_{om}^{\circ}$ ) od hodnoty parametra rozpustnosti ( $\delta$ ) pri 25°C. Podľa Chiou & Kile (1994).

#### 3.7.2. Vplyv vlhkosti na sorpciu pár organických látok v pôdach

Sorpcia pár prchavých organických látok v pôdach sa v porovnaní so sorpciou z vodných roztokov sleduje menej. V tab. 3.15 sú na porovnanie uvedené hodnoty sorbovaného množstva bežných prchavých organických látok pri ich nízkej a vysokej relatívnej koncentrácii za bezvodého a vodou nasýteného režimu. Viaceré práce potvrdili, že sorpcia pár prchavých organických látok (napr. metylcyklohexánu, benzénu, chlór- a polychlórbenzénov, trichlóretylénu, dichlórpropánu, dietyl éteru a metanolu) je 100– až 10 000–krát účinnejšia v bezvodých pôdach ako v týchto istých pôdach nasýtených vodou, sorpčné izotermy majú nelineárny tvar a že je výrazne znížená v prítomnosti vody (Chiou & Shoup 1985; Poe et al. 1988; Rhue et al. 1988; Ong & Lion 1991). Vodný režim pôd tak výrazne ovplyvňuje redistribúciu prchavých organických látok medzi pôdu, vodný roztok a vzduch. Napr. Spencer et al. (1969) sledovali hustotu pár dieldrínu v pôdnom vzduchu minerálnej pôdy pri rozdielnych obsahoch vody v pôde. Pri obsahu vody < 2,2% v ílovito–hlinitej pôde ( $f_{om} = 0,006$ ) boli namerané rovnovážne koncentrácie pár dieldrínu s obsahom v pôde  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  výrazne nižšie ako príslušná koncentrácia nasýtených pár čistej látky. Nárast v obsahu vody v pôde na > 3,9% však viedol k prudkému nárastu rovnovážnej koncentrácie pár v pôdnom vzduchu až na hodnoty koncentrácie nasýtených pár čistej látky, pričom sa už ďalej nemenila s rastúcim obsahom vody. Výsledky pre dieldrín pri teplote 30 a 40°C sú znázornené na obr. 3.69. Zistenie, že dieldrín aplikovaný do pôdy v dávke  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  pôdy nedosahuje hodnotu koncentrácie nasýtenej pary, keď je obsah vody

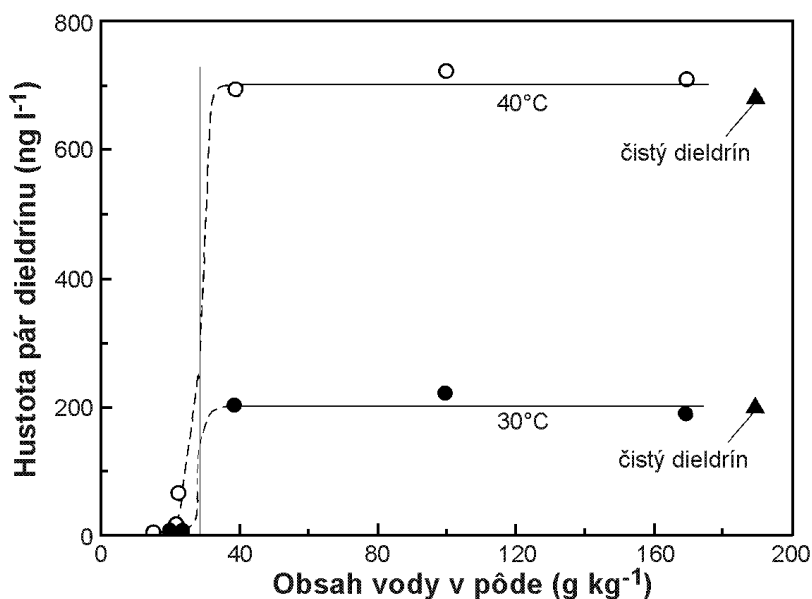
### KAPITOLA 3

v pôde nízky, no na druhej strane dosiahne koncentráciu nasýtenej pary, keď je pôda nasýtená vodou, je ukázkou odlišných sorpčných mechanizmov pôdnych minerálov a pôdnej organickej hmoty. Pozorované nízke koncentrácie pár pre relatívne bezvodú pôdu sa pripisujú k silnej adsorpcii na povrchoch pôdnych minerálov, ktorá prevláda nad hydrofóbnou absorpciou v pôdnej organickej hmote. Po navlhčení vytláča voda väčšinu molekúl aplikovaného pesticídu z povrchu pôdnych minerálov prostredníctvom konkurenčnej adsorpcie, pričom aj po nasýtení pôdnej organickej hmoty zostáva voľná (neviazaná) koncentrácia pesticídu vysoká, čo sa prejaví tým, že koncentrácia pár dieldrínu dosiahne hodnotu koncentrácie nasýtenej pary čistej látky. V stave nasýtenia pôdy vodou, 100 mg dieldrínu na 1 kg pôdy s  $f_{om} = 0,006$  zodpovedá približne 17 g dieldrínu na 1 kg pôdnej organickej hmoty a teda toto množstvo je oveľa vyššie ako rozpustnosť dieldrínu v pôdnej organickej hmote pri 25°C; t.j.  $S_{om} = 1,5$  g dieldrínu na 1 kg pôdnej organickej hmoty, vypočítaná podľa rovnice  $S_{om} = S_w \times K_{om}$ , pričom  $S_w = 0,20$  mg l<sup>-1</sup> (Weil et al. 1974) a  $K_{om} = 7400$  (Briggs 1981). Z tohto vyplýva, že pre uvedenú koncentráciu dieldrínu aplikovanú do pôdy, ktorá je nasýtená vodou, sa už ďalej nebude meniť koncentrácia pár pesticídu v stave nasýtenia vodou pri rastúcom obsahu vody. Pokles koncentrácie pár s klesajúcim obsahom vody v pôdach bol zistený aj pre lindán (Spencer & Cliath 1970) a trifluralín (Spencer & Cliath 1974), pričom minimálne hodnoty koncentrácie sa zaznamenali v prítomnosti suchých pôd. Napr. hustota pár trifluralínu alebo jeho potenciálna volatilita bola 3000–5000 násobne vyššia v pôde s obsahom vody 19 hmot.% ako v suchej pôde. Hustota pár lindánu v pôde Gila sa neznížila až kým obsah vody v tejto pôde neklesol pod 2,7 hmot.%, ktorý približne zodpovedá množstvu vody v prvej monomolekulárnej vrstve na povrchu pôdy.

**Tabuľka 3.15** Sorbované množstvo (v mg kg<sup>-1</sup>) vybraných prchavých organických látok v pôdach stanovené vo vodou nasýtených a bezvodých podmienkach.

Sorbát	Zdroj	Z vodného roztoku		Bezvodý režim	
		$S_i$ pri $C_i/S_w = 0,1^b$	$S_i$ pri $C_i/S_w = 0,7$	$S_i$ pri $P_i/P^\circ = 0,1^c$	$S_i$ pri $P_i/P^\circ = 0,7$
<i>Skupina benzénu</i>					
Benzén	1, 2	60	360	3870	10230
Toluén	3	45	480	2490	6970
<i>Chlórované alifatické uhľovodíky</i>					
1,1,1-trichlóretán <sup>a</sup>	4	320		5923	
Trichlóretylén	3, 5	90	1570	14360	60690
Trichlóretán (chloroform) <sup>a</sup>	4	370		7282	
Tetrachlóretán <sup>a</sup>	4	215		8629	
Tetrachlóretylén	6	20	190	ns <sup>d</sup>	ns
<i>Chlórované benzény</i>					
<i>m</i> -dichlórbenzén	1, 2	40	190	6670	16730
1,2,4-trichlórbenzén	1	50	160	ns	ns

<sup>a</sup>sorbované množstvo sorbátu v jednej vrstve na jednotku hmotnosti sorbentu (pôdy); <sup>b</sup> $C_i/S_w$  = relatívna rovnovážna koncentrácia sorbátu rozpusteného vo vode; <sup>c</sup> $P_i/P^\circ$  = relatívny rovnovážny tlak pár sorbátu v sústave; <sup>d</sup>nestanovené; 1 = Chiou et al. (1983); 2 = Chiou & Shoup (1985); 3 = Unger et al. (1996); 4 = Tekrony & Ahlert (2001); 5 = Mishchenko et al. (2004); 6 = Njoroge et al. (1998).



Obr. 3.69 Vplyv obsahu vody v pôde na koncentráciu pár dieldrínu, ktorý bol aplikovaný do pôdy v dávke  $100 \text{ mg kg}^{-1}$  pôdy. Podľa Spencer et al. (1969).

Vplyv vlhkosti na mechanizmus a mieru sorpcie organických látok v pôdach podrobnejšie skúmali Chiou & Shoup (1985), ktorí sledovali sorpciu pár benzénu, chlórbenzénu, *m*-dichlórbenzénu, *p*-dichlórbenzénu, 1,2,4-trichlórbenzénu a vody v dehydratovanej pôde Woodburn a sorpciu pár benzénu, *m*-dichlórbenzénu a 1,2,4-trichlórbenzénu v závislosti od relatívnej vlhkosti (RH). Adsorpčné izotermy pre všetky látky na dehydrovanej pôde v normalizovanom diagrame  $S_i$  voči  $P/P^\circ$  (kde  $P$  je rovnovážny tlak pár a  $P^\circ$  je tlak nasýtených pár) boli nelineárne a vodná para mala najvyššiu sorpčnú afinitu zo sledovaných látok (obr. 3.70). Namerané výsledky vyhovovali Brunauer–Emmett–Tellerovej adsorpčnej izoterme (BET), ktorá je vyjadrená rovnicou:

$$\frac{(P/P^\circ)}{S(1 - P/P^\circ)} = \frac{(K - 1)P/P^\circ}{KS_{\max}} + \frac{1}{KS_{\max}} \quad (3.69)$$

kde  $S_{\max}$  je maximálne množstvo sorbátu v prvej monomolekulárnej vrstve, ktorá je najbližšie k povrchu sorbentu ( $\text{mg g}^{-1}$ ) a  $K$  je konštanta, ktorá sa vzťahuje k celkovej mólovej sorpčnej entalpii ( $\Delta H_s$ ,  $\text{kJ mol}^{-1}$ ) pre  $S \leq S_{\max}$ :

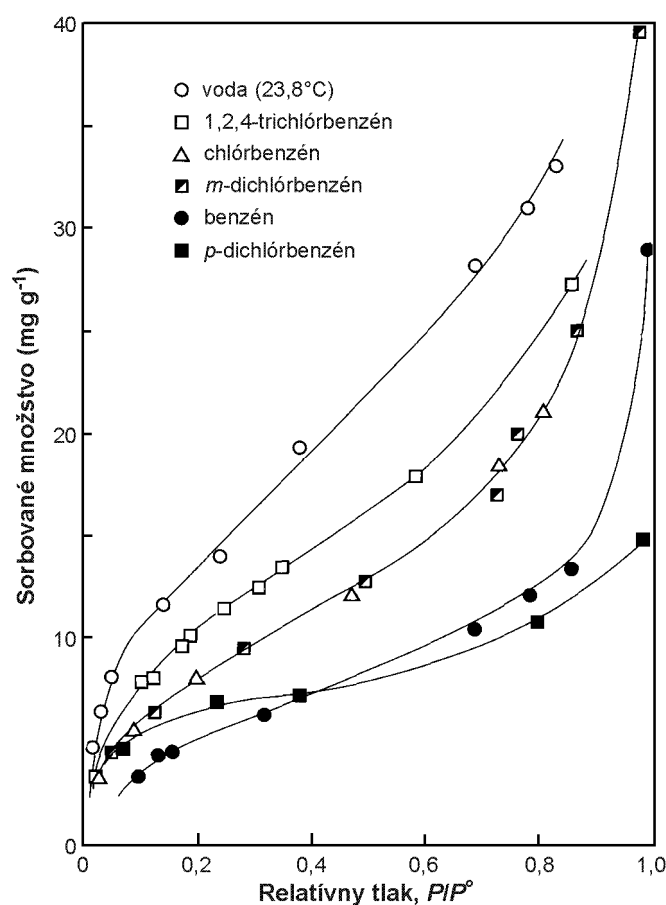
$$-\ln K \approx (\Delta H_s + \Delta H_v) / RT \quad (3.70)$$

kde  $\Delta H_v$  je výparné teplo sorbátu ( $\text{J mol}^{-1}$ ),  $R$  je plynová konštanta ( $8,3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ) a  $T$  je teplota sústavy (K). Závislosť vzťahu  $(P/P^\circ)/S(1 - P/P^\circ) = f(P/P^\circ)$  v súradnicovej sústave je lineárna a umožňuje tak zistiť hodnotu  $S_{\max}$  a  $K$ . Hodnoty  $S_{\max}$  pre všetky sledované zlúčeniny v bezvodnej pôde sa pohybovali v rozsahu od  $5,54$  do  $9,53 \text{ mg g}^{-1}$ , pričom hodnota  $S_{\max}$  pre vodu bola najvyššia ( $11,7 \text{ mg g}^{-1}$ ). Hodnoty  $\Delta H_s$  pri  $S \leq S_{\max}$  boli približne o  $6,3$ – $10,5 \text{ kJ mol}^{-1}$  vyššie ako záporné hodnoty  $\Delta H_v$ , čo je v súlade s prevládajúcou úlohou povrchovej adsorpcie na mineráloch v bezvodnej pôde.

Okrem nelineárneho tvaru adsorpčných izoteriem boli hodnoty sorpčnej kapacity pár organických látok v dehydrovanej pôde približne o dve desatinné miesta vyššie ako sorpčná kapacita pre sorpciu tých istých látok z vody v tej istej pôde, ako je to znázornené na obr. 3.71. Oveľa vyššia miera sorpcie v dehydrovanej pôde súvisí so silnou adsorpciou na povrchu pôdnych minerálov, ktorá prevláda nad simultánnou sorpciou prostredníctvom hydrofóbnej absorpcie v pôdnej organickej hmote. Dôvod pre toto silné zatlačovanie

### KAPITOLA 3

adsorpcie organických látok na povrchu pôdnych minerálov vodou je vysvetlený v podkapitole 3.7.1.



Obr. 3.70 Sorpcia pár benzénu, chlórbenzénu, *m*-dichlórbenzénu, *p*-dichlórbenzénu, 1,2,4-trichlórbenzénu a vody v bezvodnej pôde Woodburn v závislosti na relatívnom tlaku pri teplote 20°C. Prevzaté z práce Chiou & Shoup (1985).

S rastúcou relatívnou vlhkosťou sa znižuje miera sorpcie benzénu, *m*-dichlórbenzénu a 1,2,4-trichlórbenzénu v pôde Woodburn (Chiou & Shoup 1985). Výsledky pre *m*-dichlórbenzén a 1,2,4-trichlórbenzén sú znázornené na obr. 3.72a,b. Z obr. 3.72a,b si možno všimnúť, že okrem zníženej miery sorpcie v prítomnosti pár vody, izotermy pre tieto pomerne nepolárne pary pri  $RH \geq 50\%$  majú prakticky lineárny tvar pri  $P/P^\circ \leq 0,5$ . Pri vysokých hodnotách relatívnej vlhkosti pred stavom nasýtenia pôdy vodou by mala pozorovaná sorpcia pár pozostávať z adsorpcie na povrchoch tvorených viazanou vodou, keďže tieto nepolárne pary nedokážu účinne nahrádzať adsorbovanú vodu, a súčasne z hydrofóbnej absorpcie v pôdnej organickej hmote, ktorej makroskopickým prejavom sú relatívne lineárne izotermy až do stredných hodnôt  $P/P^\circ$ . Pri vysokých hodnotách  $P/P^\circ$  pár, izoterma pre pary môže nadobúdať nelineárny tvar, ako zistil Call (1957) pre EDB, v dôsledku viacvrstvovej adsorpcie pár na povrchu vody, ak značný podiel vodou obsadených plochy minerálneho povrchu zostáva dostupný (ktorá by sa však mala znižovať s rastúcim množstvom adsorbovanej vody). Keď sa znižuje adsorpcia pár na povrchoch obsadených vodou s rastúcim množstvom adsorbovanej vody na mineráloch, hydrofóbna absorpcia pár v pôdnej organickej hmote sa stáva prevládajúcim mechanizmom sorpcie a izotermy nadobúdajú lineárny tvar do širšieho intervalu hodnôt  $P/P^\circ$  (obr. 3.72a,b), podobne ako bolo



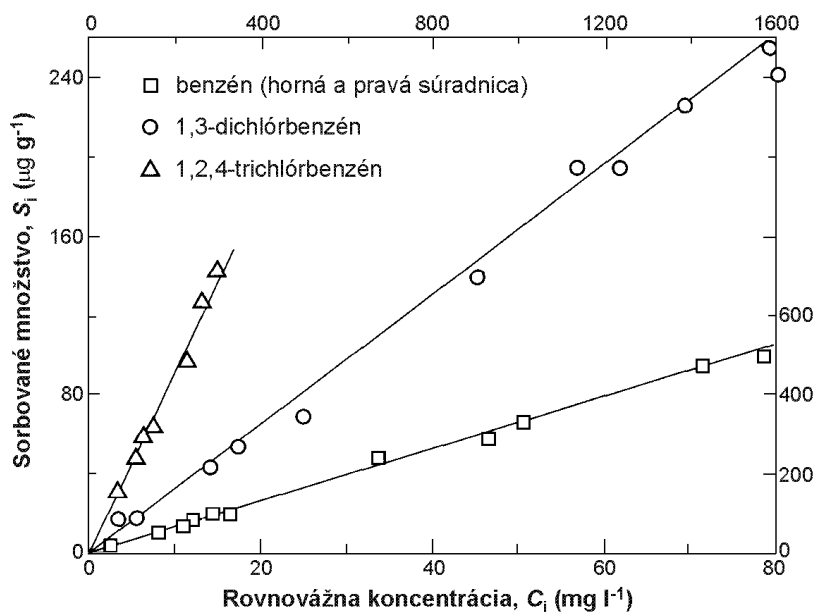
zistené pre sorpciu pár EDB vo vzťahu k relatívnej vlhkosti (Call 1957). Pri hodnote relatívnej vlhkosti 90% sa miera sorpcie pár uvedených organických látok zhoduje s mierou sorpcie týchto látok z vody (obr. 3.71). Podobný pokles miery sorpcie pár organických látok s rastúcou vlhkosťou a zmeny v tvare sorpčných izoteriem boli zistené pre trichlóretylén (TCE) a 1,1,1-trichlóretán v pôdach (Smith et al. 1990a; Tekrony & Ahlert 2001; Albergaria et al. 2010), TCE na ílových mineráloch a oxidoch (Ong & Lion 1991), *p*-xylén v pôde a kremičitom géle (Pennell et al. 1992), chlórbenzén a toluén v pôde (Thibaud et al. 1993), benzén a TCE v pôde (Steinberg et al. 1996) a benzén, toluén, etylbenzén, xylén a tetrachlóretylén (PCE) v pôdach (Unger et al. 1996; Albergaria et al. 2010). Zníženie sorpcie benzénu a TCE v pôde s rastúcim obsahom vody je znázornený na obr. 3.73, ktorý zároveň ukazuje, že rozdiel v sorpcii benzénu alebo TCE medzi pôdou, pôdou s odstránenou organickou hmotou pomocou peroxidu vodíka a pôdou s pridanými humínovými kyselinami je veľmi malý. Na základe týchto zistení je možné predpokladať, že v nenasýtenom vodnom režime je celková sorpcia pár organických látok v pôde určovaná prítomnými pôdnymi minerálmi a nie organickou hmotou (Steinberg et al. 1996).

Sorpcia pár organických látok sa dá v najjednoduchšom prípade popísať pomocou lineárneho rozdeľovacieho koeficientu  $K_{sg}$ , ktorý sa dá definovať podobnou rovnicou ako  $K_d$ :

$$S_i = K_{sg} C_g \quad (3.71)$$

kde  $S_i$  je koncentrácia sorbátu v pôde alebo sedimente ( $\mu\text{g kg}^{-1}$ ) a  $C_g$  je rovnovážna koncentrácia pár sorbátu ( $\mu\text{g l}^{-1}$ ). Sorpcia pár TCE na povrchu pórovitého oxidu Al prekrytého humínovými kyselinami (modelový sorbent napodobňujúci vlastnosti nespevnených sedimentov) výrazne závisela od obsahu vody (Peterson et al. 1988). Títo autori zistili, že hodnota  $K_{sg}$  pre TCE v bezvodom sorbente bola  $11870 \text{ l kg}^{-1}$ , približne 100000–krát vyššia ako  $K_d$  pre tento sorbent nasýtený vodou ( $0,29 \text{ l kg}^{-1}$ ). Pôdy ležiace nad hladinou podzemnej vody môžu mať veľmi premenlivý obsah vody, od niekoľkých percent až do stavu nasýtenia. Charakteristický obsah vody čiastočne nasýtenej vrstvy pôdy v prostrednej zóne je približne 10 hmot.%. Peterson et al. (1988) stanovili, že hodnota  $K_{sg}$  pre TCE v modelovom sorbente s obsahom vody 8,2 hmot.% bola  $207 \text{ l kg}^{-1}$  a následne sa znížila na  $53,9 \text{ l kg}^{-1}$  pri obsahu vody 11,6 hmot.%, teda stále boli oveľa vyššie ako hodnota  $K_{sg}$  (=  $K_d$ ) nameraná pre sorbent nasýtený vodou. Tieto výsledky ukazujú, že predpoklad rovnosti medzi rozdeľovacími koeficientmi  $K_{sg}$  a  $K_d$  môže viesť k obrovským chybám pri simulácii transportu TCE cez nenasýtenú zónu horninového prostredia. Ong & Lion (1991) uskutočnili podrobnú štúdiu zameranú na sorpciu pár TCE rôznymi minerálmi (oxidy Al, oxidy Al pokryté humínovými kyselinami, oxidy Fe, kaolinit a montmorillonit) pri rozdielnom vodnom režime. V bezvodom režime bola schopnosť minerálov sorbovať TCE v priamom vzťahu s ich špecifickým povrchom. Hodnoty  $K_{sg}$  sa enormne znížili s rastúcim hmotnostným obsahom vody, dosiahli minimum a potom začali znovu rásť. Autori navrhli mechanizmy sorpcie pár TCE, ktoré prislúchali trom oblastiam obsahu vody v sorbentoch. V oblasti 1, ktorá zodpovedala bezvodým sorbentom až množstvu vody v prvej monomolekulárnej vrstve, prebiehala priama sorpcia pár TCE prostredníctvom silnej konkurencie vody a TCE o adsorpčné polohy sorbentov. Entalpia sorpcie pre bezvodé sorbenty bola v intervale od  $-80$  do  $-40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , ktorá je charakteristická pre fyzikálnu sorpciu. V oblasti 2, ktorá pokrývala množstvo vody zodpovedajúce prvej monomolekulárnej vrstve až piatim vrstvám, možné mechanizmy interakcie pár TCE boli sorpcia TCE do povrchovo–viazanej vody a čiastočné rozpúšťanie TCE v sorbovanej vode. V oblasti 3 (päť vrstiev vody až po vodozdržnú schopnosť) prevládalo rozpúšťanie TCE v kondenzovanej vode. Entalpia sorpcie v tejto oblasti je identická s entalpiou rozpúšťania ( $-39 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Význam výsledkov je ten, že migrácia pár organických látok z pôd do

atmosféry bude oveľa viac brzdená pri nízkom obsahu vody v pôdach ako pri obsahoch vody zodpovedajúcich vodozdržnej schopnosti pôd.

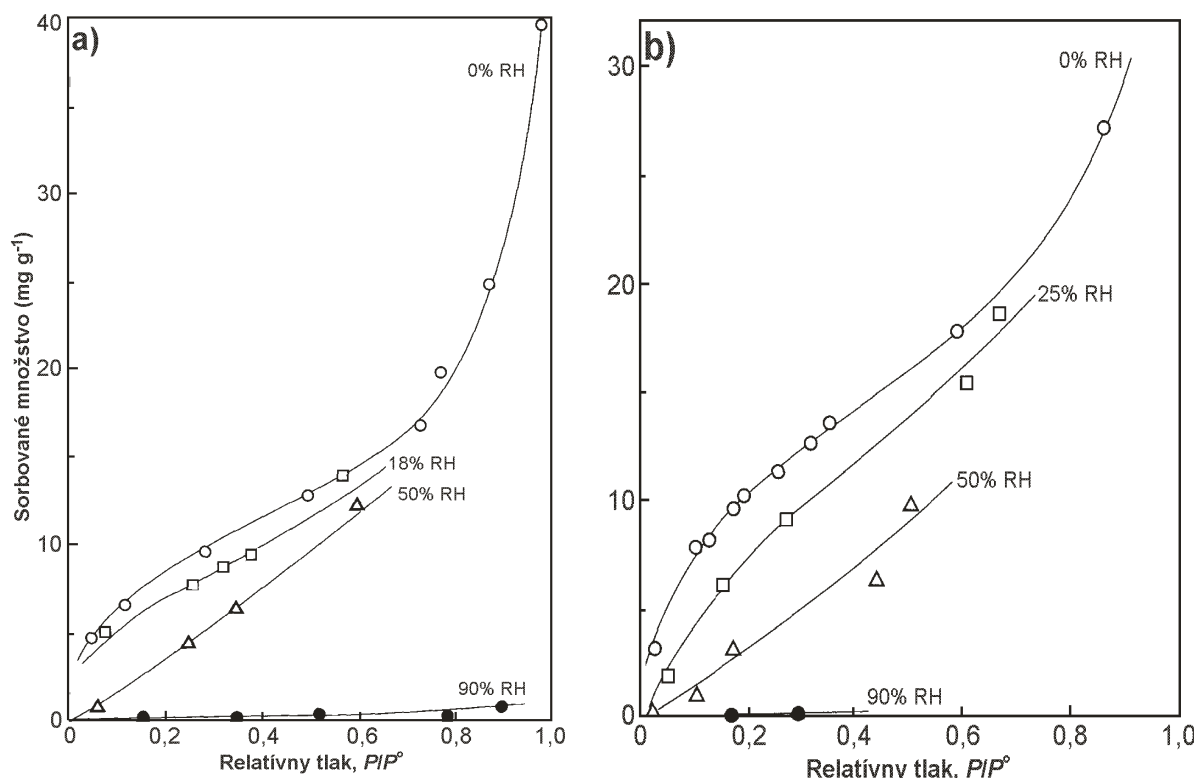


**Obr. 3.71** Sorpcia benzénu, 1,3-dichlórbenzénu a 1,2,4-trichlórbenzénu z vodného roztoku v pôde Woodburn. Podľa Chiou et al. (1983). Porovnanie s obr. 3.70 ukazuje, že miera sorpcie týchto troch organických polutantov z vody je oveľa nižšia ako keď sa viažu na tú istú pôdu, ale vo forme pár, teda v bezvodnej sústave.

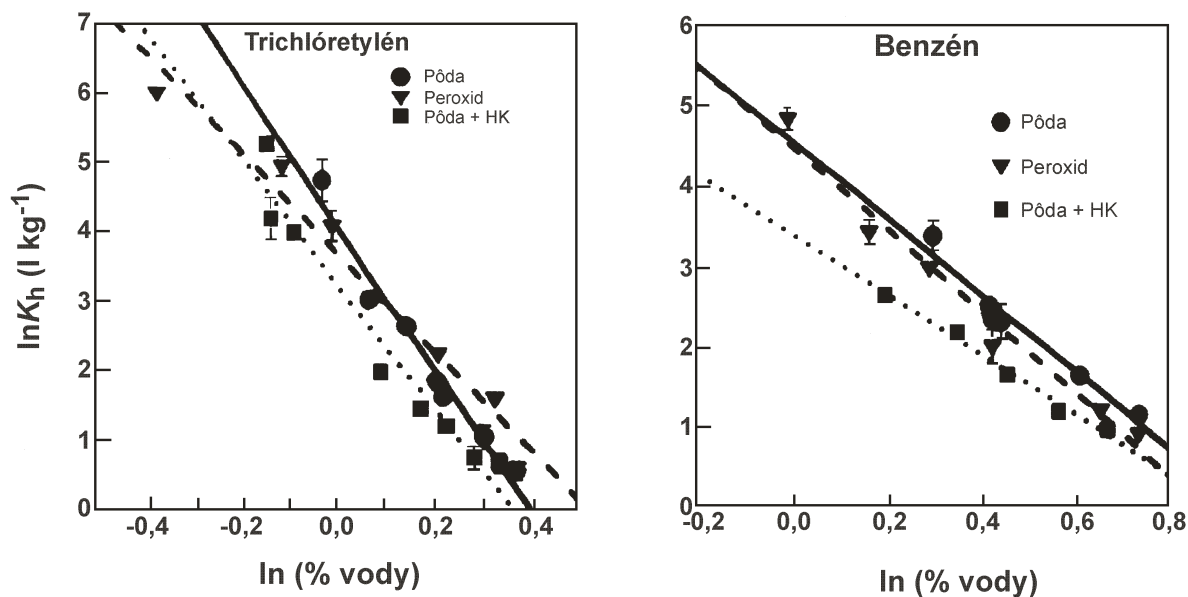
Zistené závislosti sorpcie pár v pôdach od obsahu vody umožňujú vysvetliť prudké zmeny v aktivite do pôdy aplikovaných organických látok s určitým obsahom vody. Ako je to znázornené na obr. 3.72a,b, relatívny tlak  $P/P^\circ$  (t.j. chemická aktivita) látky v pôde je ovplyvnený nielen obsahom tejto látky v pôde, ale aj relatívnou vlhkosťou, pretože stav nasýtenia organickej látky v pôde je určený obsahom vody v pôde. Pre *m*-dichlórbenzén v pôde Woodburn napr. pri koncentrácii 0,4 mg na 1 g pôdy,  $P/P^\circ$  je < 0,01 pri RH ≤ 50%, avšak rastie na približne 0,8 pri RH = 90%, čo sa rovná takmer 100–násobnému nárastu v aktivite pár v dôsledku zmeny sorpčnej kapacity pôdy s rastúcim obsahom vody. Vplyv relatívnej vlhkosti na aktivitu pár je porovnateľný s výsledkami štúdií autorov Spencer & Cliath (1970, 1974) a Spencer et al. (1969) o výraznej zmene hustoty pár lindánu, trifluralínu a dieldrínu so zmenou v obsahu pôdnej vody. Z tohto dôvodu bude transport organických látok cez rozhranie pôda–atmosféra výrazne ovplyvnený zmenou vo vlhkosti alebo v obsahu vody v pôde.

Na záver možno konštatovať, že bezvodé pôdy, sedimenty a ďalšie sorbenty majú vysokú schopnosť adsorbovať pary prchavých organických látok. Voda však s nimi výrazne súperí o adsorpčné polohy a výsledkom je, že prítomnosť vody silne zatlačuje sorpciu pár organických látok. Adsorpčné izotermy, ktoré sú nelineárne a vyhovujú BET adsorpčnej izoterme, sa pri náraste relatívnej vlhkosti na 30–50% menia na lineárne. V dôsledku takéhoto správania môže sorpcia prchavých organických látok zohrávať veľmi dôležitú úlohu v ich transporte cez nenasýtenú zónu horninového prostredia.

### KAPITOLA 3



Obr. 3.72 Sorpcia pár a) *m*-dichlórbenzénu a b) 1,2,4-trichlórbenzénu v bezvodnej pôde Woodburn a v tej istej pôde pri rozdielnom vodnom režime pri teplote 20°C. Upravené podľa práce Chiou & Shoup (1985).



Obr. 3.73 Sorpcia pár trichlóretylénu a benzénu v pôde (Pôda) a v tej istej pôde, keď z nej bola odstránená organická hmota (Peroxid) alebo keď bola umelo obohatená o humínové kyseliny (Pôda + HK) pri teplote 30°C. Prevzaté z a upravené podľa Steinberg et al. (1996).

### 3.7.3. Sorpcia organických látok z vody minerálmi pôd a sedimentov

Predchádzajúce podkapitoly 3.7.1 a 3.7.2 ukázali, že minerály môžu významne akumulovať organické látky v bezvodých sústavách a že dokonca adsorpcia na vonkajšie a vnútorné povrchy minerálov sa môže výrazne podieľať na celkovej sorpcii organických látok v relatívne bezvodých pôdach. Ďalej bolo uvedené, že v horninovom prostredí s významným hmotnostným podielom organického uhlíka (keď  $f_{oc} > 0,001$ ) nasýtenom vodou je akumulácia organických látok prítomnými minerálmi zanedbateľná v dôsledku schopnosti polárnych molekúl vody výrazne konkurovať s organickými molekulami o adsorpčné pozície na polárnom povrchu minerálov a organická hmota je tak jediný sorbent, ktorý určuje mieru ich sorpcie. Avšak, aj vo vode nasýtenom horninovom prostredí s  $f_{oc} \ll 0,001$  alebo v čistých mineráloch dochádza k retencii a následnej akumulácii nielen iónových a neutrálnych organických látok s funkčnými skupinami, ktoré sa zúčastňujú na rôznych spôsoboch interakcie, ale aj neiónových, hydrofóbnych ako sú polycyklické aromatické uhľovodíky a chlórované benzény. Následne môže byť práve asociácia vo vode rozpustených organických látok s minerálmi jediným spôsobom ich sorpcie v horninovom prostredí. K týmto typom prostredia patria napr. štrkovo–piesčité sedimenty v nasýtenej zóne alebo o ílové minerály obohatené hlbšie horizonty niektorých pôdnych typov, ktoré majú často veľmi nízke obsahy organického uhlíka (Schwarzenbach & Westall 1981; Piwoni & Banerjee 1989; Hundal et al. 2001; Müller et al. 2007). Poznanie sorpčných procesov na mineráloch je dôležité aj z technologických aspektov pri budovaní ílových bariér na skládkach organického odpadu, ktoré slúžia na zabránenie šírenia sa organických znečisťujúcich látok do okolitého prostredia.

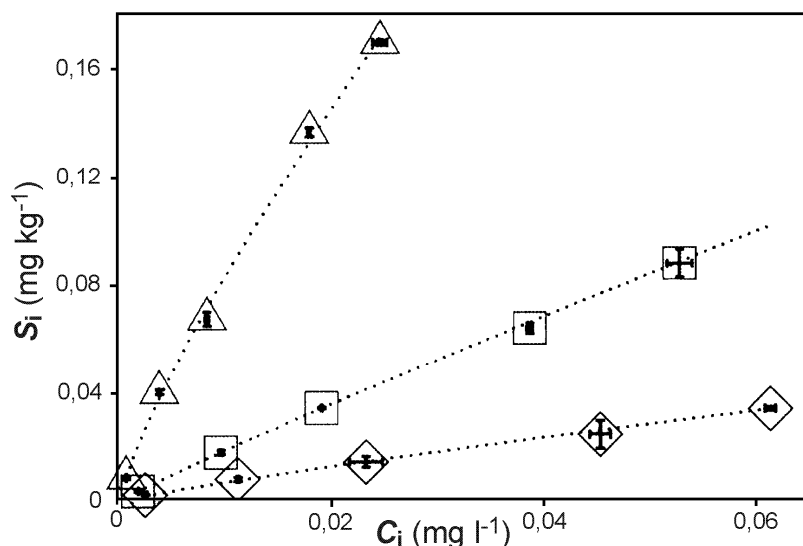
#### 3.7.3.1. Neiónové, hydrofóbnne a neutrálne organické látky

Mnohí autori preukázali, že aj neiónové, nesubstituované organické látky vykazujú určitú afinitu k prevažne polárnym povrchom minerálov, aj keď väčšinou nízku (Backhus 1990; Rebhun et al. 1992; Huang et al. 1996; Mader et al. 1997; Hundal et al. 2001; Sheng et al. 2001; Celis et al. 2006; Müller et al. 2007). V tab. 3.16 sú uvedené hodnoty Freundlichových koeficientov pre adsorpciu niektorých neutrálnych organických látok na rôzne minerály. V porovnaní s hodnotami  $K_f$  zistených pre sorpciu neutrálnych organických látok v pôdach, sedimentoch a organických materiáloch rôzneho pôvodu (tab. 3.7 a 3.8) sú oveľa nižšie, čo súvisí s ich nízkou afinitou k polárnym povrchom minerálov. Závislosti adsorbovaného množstva od koncentrácie vo vodnom roztoku pre sorpciu takýchto organických látok väčšinou vyhovujú lineárnej adsorpčnej izoterme (obr. 3.74). Otázka je, aké mechanizmy sa môžu uplatňovať na asociácii tohto typu organických látok s anorganickými povrchmi minerálov. Adsorpcia neiónových organických látok na vodou nasýtené hydrofilné povrchy minerálov musí zahrňovať výmenu molekúl vody, ktoré sú viazané na týchto povrchoch. Tieto vo vode rozpustené organické látky sa nemôžu viazať na prevažne polárne povrchy tak účinne ako voda, pretože neiónové organické látky, zvlášť tie nesubstituované, len veľmi neochotne tvoria vodíkové mostíky (väzby). Z tohto dôvodu neumožňuje povrchová adsorpcia z vody na vodou nasýtené, hydrofilné povrchy vysvetliť sorpciu neiónových organických látok minerálnymi fázami.

### KAPITOLA 3

**Tabuľka 3.16** Freundlichove koeficienty prepočítané na jednotkovú hmotnosť ( $K_f$ ) a na špecifický povrch minerálnej fázy ( $K_{\min}$ ) pre niektoré neutrálne organické látky.

	Špecifický povrch ( $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ )	$K_f$ ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	$1/n$	$K_{\min}$ ( $\text{mg m}^{-2}$ )
<i>Fenantrén</i>				
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	13,3	3,78	1,05	$2,84 \times 10^{-4}$
Kremeň	6,53; 0,30	1,31; 0,21	1,04; 1,04	$2,01 \times 10^{-4}$ ; $7,0 \times 10^{-4}$
Kaolinit	12,2	1,45	1,10	$1,19 \times 10^{-4}$
Amorfný $\text{SiO}_2$	8,23	0,50	1,03	$6,10 \times 10^{-5}$
Bentonit	32,6	2,74	0,63	$8,39 \times 10^{-5}$
Kremeň s povlakom goethitu	0,51	0,31	1,00	$6,08 \times 10^{-4}$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2,65	0,13	1,00	$4,91 \times 10^{-5}$
Zmes kremeň + montmorillonit	12,5	2,46	1,13	$1,96 \times 10^{-4}$
<i>Pyrén</i>				
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	11,1	0,27	0,98	$2,38 \times 10^{-5}$
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	2,65	1,13	0,98	$4,26 \times 10^{-4}$
Kremeň	0,30	0,36	0,85	$1,20 \times 10^{-3}$
Kremeň s povlakom goethitu	0,51	1,35	0,93	$2,65 \times 10^{-3}$
Zmes kremeň + montmorillonit	12,5	3,43	0,81	$2,74 \times 10^{-4}$
<i>Cypermetrín</i>				
Kremeň	0,10	0,095	0,95	$9,5 \times 10^{-4}$
Kaolinit	23,5	3,75	0,94	$1,6 \times 10^{-4}$
Montmorillonit	31,8	4,17	1,01	$1,3 \times 10^{-4}$
<i>Izoproturón</i>				
Kaolinit	8,5	0,50	1,01	$5,9 \times 10^{-5}$



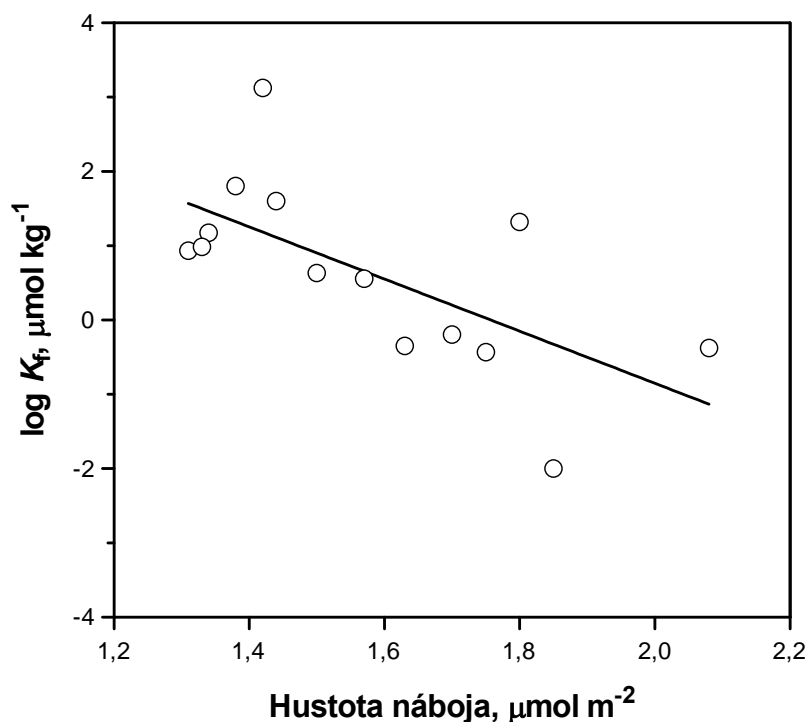
**Obr. 3.74** Adsorpčné izotermie pre pyrén adsorbovaný na kremeň ( $\diamond$ ), kremeň pokrytý povlakmi goethitu ( $\square$ ) a montmorillonit + kremeň ( $\triangle$ ). Upravené podľa Müller et al. (2007).

V súčasnosti sú odbornou verejnosťou akceptované dva možné mechanizmy, aj keď stále dosť špekulatívne. Podľa prvého mechanizmu môže v určitých oblastiach minerálnych povrchov hydrofóbnej povahy (napr. elektricky neutrálne oblasti siloxánových povrchov,  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ) prebiehať výmena povrchovo-viazaných polárnych molekúl vody za nepolárne

molekuly rozpustenej organickej látky (Hundal et al. 2001), pričom takáto povrchová výmena je podmienená typom vymeniteľného katiónu. Zhang et al. (2008) sledovali vplyv výmenných katiónov na adsorpciu vo vode rozpusteného fenantrénu montmorillonitom. Zistili, že adsorpcia fenantrénu na montmorillonit závisí od druhu výmenného katiónu a klesá s rastúcou hydratačnou energiou katiónu, teda v nasledovnom poradí:  $\text{Cs}^+ \gg \text{K}^+ \gg \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+}$ . Je to z toho dôvodu, že katióny s menšou hydratačnou energiou (napr.  $\text{Cs}^+$  a  $\text{K}^+$ ) menej hydratujú povrch montmorillonitu (netvorí sa okolo nich veľký hydratačný obal) a vďaka tomu sa zachováva vyššia dostupnosť pomerne hydrofóbných siloxánových povrchov pre interakciu s neiónovými, nesubstituovanými organickými látkami (Jaynes & Boyd 1991; Laird & Fleming 1999; Li et al. 2003). Účinok môže byť zosilňovaný existenciou slabých interakcií medzi organickými látkami, ktoré sú donormi  $\pi$ -elektrónov (napr. PAU), a vymeniteľnými katiónmi s nízkou hydratačnou silou ( $\text{Cs}^+$  alebo  $\text{K}^+$ ), čo nie je možné, keď vymeniteľný katión má veľkú hydratačnú silu, napr.  $\text{Ca}^{2+}$  (Zhu et al. 2004b).

Siloxánové povrchy ílových minerálov zohrávajú dôležitú úlohu aj v adsorpcii ďalších organických látok, ktoré sú v roztokoch prítomné vo forme elektricky neutrálnych molekúl. Dôkazy pochádzajú napr. z experimentálnych štúdií adsorpcie atrazínu na čisté minerály ako sú oxyhydroxidy Al a Fe, kalcit, kremeň, Si-gély a ílové minerály. Moreu-Kervévan & Mouvet (1998), Clausen & Fabricius (2001), Clausen et al. (2001) a Kovaivos et al. (2006) zistili, že atrazín v neutrálnej forme nie je adsorbovaný minerálmi ako sú oxyhydroxidy Al a Fe, kremeň a kalcit, ktoré neobsahujú elektricky neutrálne siloxánové povrchy a sú pomerne hydrofilné. Na druhej strane ílové minerály ako kaolinit alebo montmorillonit môžu významne adsorbovať tento pesticíd prostredníctvom hydrofóbnych interakcií s elektricky neutrálnymi polohami na siloxánových povrchoch, pričom intenzita adsorpcie atrazínu na montmorillonit je obvyčajne vyššia ako na kaolinit. Tento rozdiel v intenzite adsorpcie však súvisí nielen s väčším špecifickým povrchom montmorillonitov, ale tiež s rozdielmi v štruktúre medzi kaolinitom a montmorillonitom, ktorý má pre adsorpciu atrazínu prístupný väčší počet hydrofóbnych adsorpčných polôh na siloxánových povrchoch. Okrem toho, intenzita adsorpcie atrazínu na smektity nepriamo-úmerne závisela od hustoty povrchového náboja (obr. 3.75), čo naznačuje, že siloxánové povrchy s nízkou hustotou náboja majú vyššiu afinitu k atrazínu ako siloxánové povrchy s vysokou hustotou náboja (Laird et al. 1992). Neutrálne molekuly atrazínu si môžu konkurovať s molekulami vody pri solvácii siloxánových povrchov s nízkou hustotou náboja, no nie sú schopné konkurovať s molekulami vody pri solvácii siloxánových povrchov s vysokou hustotou náboja, pretože v tomto prípade sú molekuly vody silne pútané k týmto povrchom (Laird et al. 1992, 1994).

Podľa druhej predstavy sa predpokladá, že vo vode rozpustené hydrofóbne organické látky sa absorbujú do vodného filmu, ktorý sa vytvára v tesnej blízkosti minerálnych povrchov (obr. 3.66b). Molekuly vody sú tesne pri povrchoch viac organizované ako tie, ktoré sa nachádzajú ďalej od povrchov vo vodnom roztoku. Takto pri povrchu usporiadané vodné filmy môžu dosahovať hrúbku až do niekoľkých nanometrov. Objem vodného filmu na jednotkovú hmotnosť sorbentu závisí od vnútročasticovej pórovitosti a špecifického povrchu. Napr. objem vodného filmu na jednotkovú hmotnosť jemozrnného, pórovitého  $\text{SiO}_2$  (približne  $0,5 \text{ ml g}^{-1}$ ) je väčší ako kvarcitového piesku ( $<0,001 \text{ ml g}^{-1}$ ) a tiež väčší pre expandujúci ílový minerál montmorillonit ( $\approx 0,5 \text{ ml g}^{-1}$ ) ako pre neexpandujúci kaolinit ( $<0,02 \text{ ml g}^{-1}$ ). Pre pórovité materiály môže objem vodného filmu dosahovať rádovo až jednotky  $\text{ml g}^{-1}$  (Mikhail et al. 1968a,b; Ogram et al. 1985). Z hľadiska uvedenej predstavy sa dá sorpcia hydrofóbnych organických látok na povrchy minerálov považovať za rovnovážne rozdelenie medzi prevažne neusporiadané molekuly vody prítomné v celom objeme roztoku a vodný film okolo povrchu minerálu.



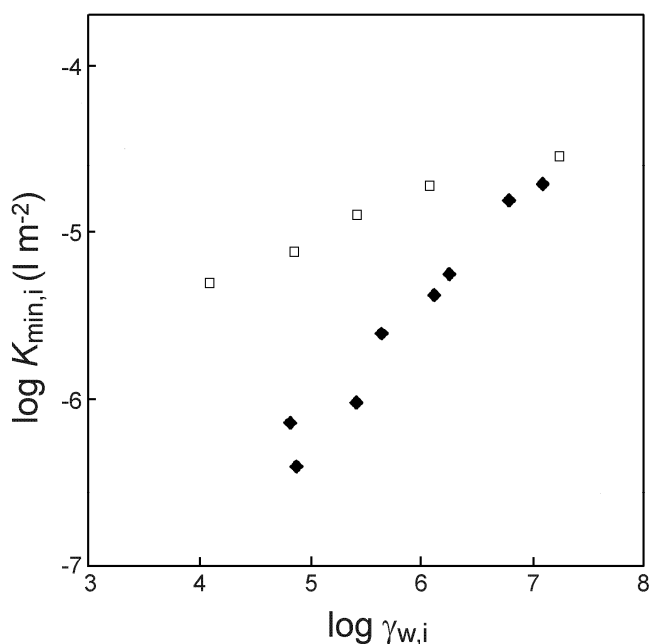
**Obr. 3.75** Závislosť miery adsorpcie atrazínu od hustoty povrchového náboja rôznych smektitických ílov. Diagram je zostrojený z výsledkov uverejnených v štúdií Laird et al. (1992).

Hoci dodnes nie je známy presný mechanizmus viazania neiónových, hydrofóbných organických látok na polárne povrchy minerálov, určité zovšeobecnenia sa dajú vysloviť. Ako si možno všimnúť v tab. 3.16, minerály s väčším špecifickým povrchom majú vyššiu adsorpčnú kapacitu na jednotkovú hmotnosť sorbentu ako minerály s menším špecifickým povrchom. Preto sa na kvantifikáciu sorpcie minerálmi často používa rozdeľovací koeficient normalizovaný na špecifický povrch ( $K_{\text{min},i} = K_{d,i}/SA$ ), nakoľko lepšie vyjadruje skutočnú afinitu neiónovej organickej látky k minerálnemu povrchu. Okrem toho väčšinou platí, že sorpčná afinita neiónových organických látok k danému druhu minerálu sa zvyšuje s ich rastúcou hydrofóbnosťou, resp. s klesajúcou rozpustnosťou vo vode. Takýto typ závislosti pre viaceré neiónové organické látky a rozdielne minerály je znázornený na obr. 3.76.

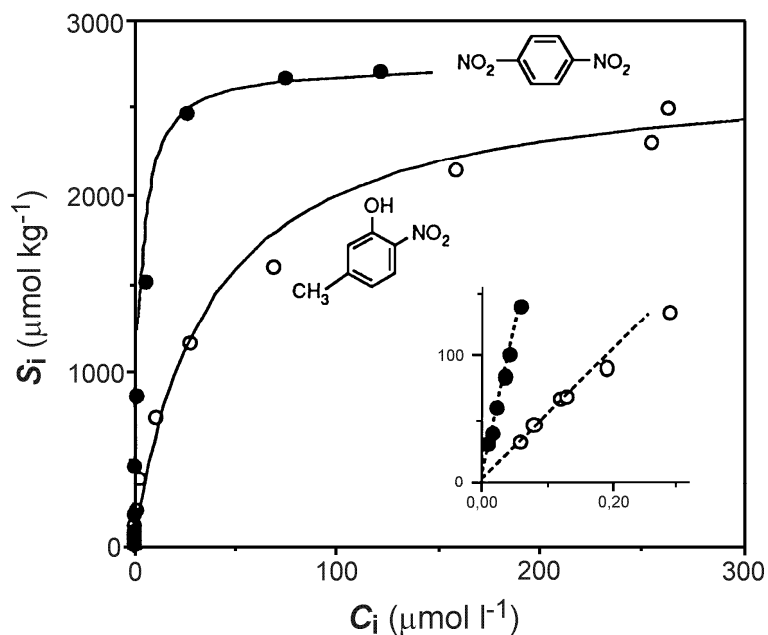
Niektoré neiónové organické látky môžu mať oveľa vyššiu afinitu k minerálnym povrchom ako spomínané polycyklické aromatické uhľovodíky, chlórované benzény a triazíny. Takéto organické látky sú schopné účinne vytláčať molekuly vody z povrchu minerálov a podieľať sa na silných medzimolekulových interakciách medzi sorbátom a sorbentom. Patria k nim predovšetkým nitroaromatické zlúčeniny ako je napr. trinitrotoluén (TNT) alebo ďalšie nitrobenzény (Haderlein & Schwarzenbach 1993; Haderlein et al. 1996; Boyd et al. 2001; Li et al. 2003; Charles et al. 2006; Zhang et al. 2008). Závislosti  $S_i$  od  $C_i$  pre adsorpciu nitroaromatických zlúčenín na ílové minerály sú väčšinou nelineárne a od určitej koncentrácie vo vodnom roztoku sa dosiahne stav nasýtenia, ktorý udáva maximálnu adsorpčnú kapacitu sorbentu za daných podmienok v sústave (obr. 3.77). Takýto tvar adsorpčných izoteriem je charakteristický pre sústavy, v ktorých sú molekuly organických látok adsorbované na konečný počet špecifických polôh prítomných na povrchu minerálov. Tento typ interakcie so špecifickými polohami sa prejavuje konkurenčnou adsorpciou medzi dvomi a viacerými nitroaromatickými zlúčeninami ako aj vysokými zápornými hodnotami izobarického tepla adsorpcie, ktoré v prípade týchto

### KAPITOLA 3

zlúčenín dosahujú hodnoty niekoľkých desiatok  $\text{kJ mol}^{-1}$ . Všetky tieto experimentálne zistenia poukazujú na silné špecifické interakcie medzi nitroaromatickými zlúčeninami a povrchmi ílových minerálov.



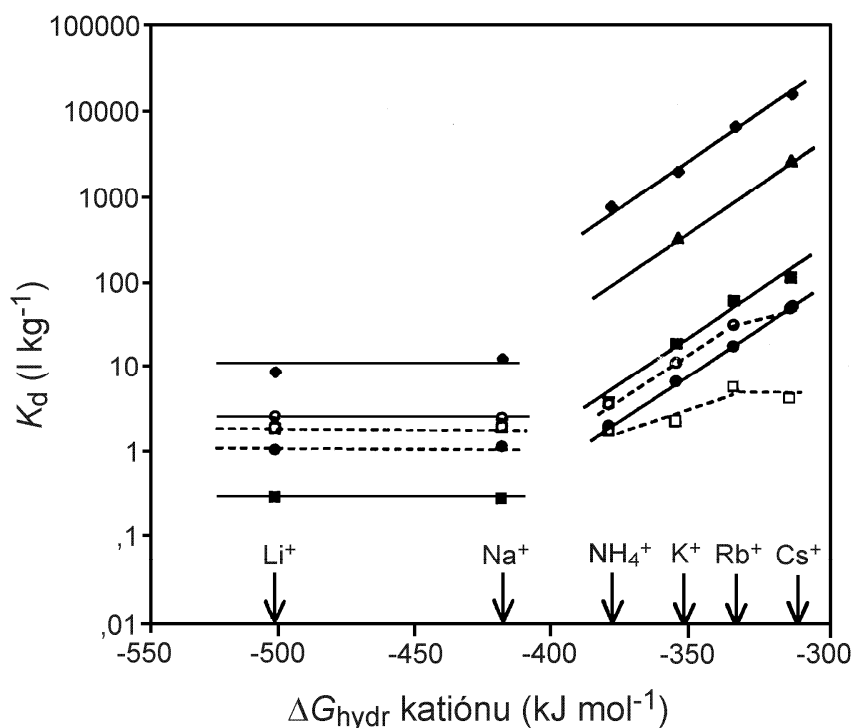
**Obr. 3.76** Závislosť rozdeľovacích koeficientov chlórovaných benzénov (štvorčeky) a aromatických uhľovodíkov (kosoštvorce) nameraných pre sústavy oxidy Al – voda od hydrofóbnosti testovaných látok vyjadrenej ako aktivný koeficient organickej látky vo vode. Rozdeľovacie koeficienty sú prevzaté z prác Schwarzenbach & Westall (1981) a Mader et al. (1997).



**Obr. 3.77** Adsorpčné izotermny nitroaromatických látok na kaolinite nasýtenom kationmi  $\text{Cs}^+$ . Krivky sú preložené závislosti Langmuirovou adsorpčnou izotermou. Diagram vo vnútri zobrazuje interval koncentrácií, pri ktorých sa dajú adsorpčné izotermny považovať za lineárne. Upravené podľa Haderlein & Schwarzenbach (1993).



Pri adsorpcii nitroaromatických zlúčenín na ílové minerály sa môžu uplatňovať dva typy väzbových mechanizmov. Haderlein a jeho spolupracovníci navrhli na vysvetlenie silnej adsorpcie nitroaromatických zlúčenín na ílové minerály typu 1:1 (napr. kaolinit) fyzikálny mechanizmus založený na vzniku elektrón donor–akceptorového komplexu (Haderlein & Schwarzenbach 1993; Haderlein et al. 1996; Weissmahr et al. 1997). Tieto komplexy sa tvoria medzi  $-\text{NO}_2$  skupinami, ktoré pôsobia ako akceptory elektrónov, a atómami kyslíka na siloxánových povrchoch s prebytkom elektrónov. Nakoľko v kaolinite a ďalších ílových mineráloch je bežná substitúcia centrálneho kationu  $\text{Si}^{4+}$  za  $\text{Al}^{3+}$ , vzniká permanentný záporný náboj, ktorý je distribuovaný nad atómami kyslíka susediacich ditrigonálnych dutín. Z tohto dôvodu predstavujú atómy kyslíka silné donory elektrónov, ktoré môžu ľahko tvoriť elektrón donor–akceptorové komplexy s nitroaromatickými zlúčeninami. Charakteristickou črtou tohto druhu adsorpcie je, že intenzitu adsorpcie nitroaromatických zlúčenín ovplyvňuje typ vymeniteľného kationu, ktorý zachováva elektroneutralitu mriežky ílového minerálu. V prítomnosti kationov so silnou hydratačnou schopnosťou (napr.  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) síce dochádza k adsorpcii nitroaromatických zlúčenín na ílové minerály, ale jej intenzita je veľmi nízka, zatiaľ čo prítomnosť kationov s nízkou hydratačnou silou (napr.  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  a i.) zosilňuje intenzitu ich adsorpcie na ílové minerály, pričom s klesajúcou hydratačnou voľnou energiou kationu sa zvyšuje intenzita adsorpcie danej nitroaromatickej zlúčeniny na ílový minerál (obr. 3.78). Vysvetľuje sa to tak, že kationy s veľkou hydratačnou silou sú obklopené väčším hydratačným obalom koordinovaných molekúl vody, ktorý môže blokovať elektrón–donorové polohy na siloxánovom povrchu ílového minerálu a teda aj dostupnosť nitroaromatických zlúčenín k týmto polohám. Naopak, kationy s nízkou hydratačnou silou neprekrývajú alebo v oveľa menšej miere prekrývajú dutiny prostredníctvom hydratačného obalu vody, čím umožňujú lepšiu dostupnosť nitroaromatických zlúčenín k atómom kyslíka na siloxánovom povrchu ílového minerálu.



**Obr. 3.78** Vzájomný vzťah medzi adsorpciou viacerých nitroaromatických látok na kaolinity nasýtené rôznym jednomocným kationom a voľnou hydratačnou energiou adsorbovaného kationu.  $\blacklozenge$  = 2-metyl-4,6-dinitrofenol;  $\blacktriangle$  = 1,5-dinitronaftalén;  $\bullet$  = 4-metyl-nitrobenzén;  $\circ$  = 2-sec-butyl-4,6-dinitrofenol (dinoseb);  $\square$  = 4-sec-butyl-2-nitrofenol. Upravené podľa Haderlein & Schwarzenbach (1993).

Na základe experimentálnych štúdií adsorpcie nitroaromatických zlúčenín expandovateľnými ílovými minerálmi (napr. smektity), analýzy výsledkov pomocou Fourierovej transformačnej infračervenej spektroskopie, roentgenovej difraktometrie a kvantovo–mechanických výpočtov, Boyd et al. (2001) navrhli, že na adsorpcii nitroaromatických zlúčenín na smektit nasýtený kationom  $K^+$  sa uplatňuje predovšetkým vznik komplexu medzi skupinou  $-NO_2$  a vymeniteľnými kationmi  $K^+$ , ktoré sa nachádzajú v medzivrstvi smektitu. Ako aj v prípade prvého mechanizmu, hydratačná sila kationu výrazne ovplyvňuje intenzitu adsorpcie nitroaromatických zlúčenín, pretože súčasne od nej závisí medzivrstvomá vzdialenosť, dostupnosť adsorpčných polôh na siloxánových povrchoch a schopnosť skupiny  $-NO_2$  podieľať sa na tvorbe komplexu s vymeniteľným kationom (Boyd et al. 2001; Johnston et al. 2001, 2002; Li et al. 2003, 2004). Vplyv hydratačnej energie kationu na adsorpciu nitroaromatických zlúčenín sa dá preukázať porovnaním medzi smektitom nasýteným kationom  $K^+$  a smektitom nasýteným s  $Ba^{2+}$  (Charles et al. 2006). Napriek tomu, že obidva kationy majú veľmi podobný iónový polomer ( $K^+ = 1,33 \text{ \AA}$  a  $Ba^{2+} = 1,49 \text{ \AA}$ ), adsorpcia *p*-nitrokyanobenzénu (*p*-NCB) na  $K^+$ -smektit je približne 69–krát vyššia ako na  $Ba^{2+}$ -smektit. Aby však vôbec mohlo dôjsť k priamej interakcii medzi vymeniteľným kationom a polárnymi funkčnými skupinami na nitroaromatickej zlúčenine, najprv musí vytlačiť molekuly vody, ktoré tvoria hydratačný obal okolo vymeniteľného kationu. Vyššia hydratačná energia kationu  $Ba^{2+}$  a väčší hydratačný obal okolo neho ( $-1258 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $8,8 \text{ \AA}$ ) v porovnaní s kationom  $K^+$  ( $-304 \text{ kJ mol}^{-1}$  a  $5,3 \text{ \AA}$ ) naznačujú, že na vytlačenie molekúl vody treba dodať do sústavy s  $Ba^{2+}$ -smektitom viacej energie ako do sústavy s  $K^+$ -smektitom, čo je z hľadiska energetického nevýhodný proces. Podobne aj Chen & Huang (2009) preukázali, že  $K^+$ -bentonit je 260–krát účinnejší adsorbent *m*-dinitrobenzénu (*m*-DNB) ako bentonit nasýtený kationom  $Ca^{2+}$ . Medzivrstvomá vzdialenosť v  $Ca^{2+}$ -bentonite vo vodnom roztoku bola 1,9 nm, čo znamená, že molekuly vody vytvárajú tri až štyri vrstvy okolo kationu  $Ca^{2+}$ . Veľký hydratačný obal okolo kationu  $Ca^{2+}$  tak znižuje účinnú veľkosť adsorpčných polôh medzi jednotlivými vymeniteľnými kationmi. Navyše, vysoká hydratačná energia  $Ca^{2+}$  ( $-1580 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) spôsobuje, že molekuly vody sú v hydratačnom obale kationu  $Ca^{2+}$  silnejšie pútané, čo zabraňuje dehydratácii *m*-DNB prostredníctvom vytlačenia medzivrstvomých molekúl vody ako aj vzniku silných interakcií typu ión–dipól medzi polárnymi funkčnými skupinami *m*-DNB a kationom  $Ca^{2+}$ . Toto je základná príčina nízkej intenzity adsorpcie *m*-DNB na  $Ca^{2+}$ -bentonit. V prípade nasýtenia bentonitu s kationom  $K^+$  sa znížila medzivrstvomá vzdialenosť z 1,90 na 1,54 nm, čo znamená, že kationy  $K^+$  boli včlenené do medzivrstvia tohto ílu. V porovnaní s prirodzene sa vyskytujúcimi anorganickými vymeniteľnými kationmi v bentonitoch (napr.  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ), nízka hydratačná energia kationu  $K^+$  ( $-314 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) vedie k tomu, že kationy  $K^+$  sú obklopené menším počtom molekúl vody a siloxánové povrchy zostávajú viac dostupné pre adsorpciu (Chen et al. 2005). Po pridaní vodného roztoku *m*-DNB k suspenzii  $K^+$ -bentonitu sa medzivrstvomá vzdialenosť ešte viac zníži na 1,25 nm takmer k hodnote 1,22, ktorá prislúcha  $K^+$ -bentonitu v suchom stave. Tento jav ukazuje, že voda okolo vymeniteľných kationov v medzivrstvi je vytláčaná molekulami *m*-DNB a to prostredníctvom vzniku vnútro–gulových komplexov medzi skupinou  $-NO_2$  a kationom  $K^+$ . Obidva atómy kyslíka lokalizované na skupine  $-NO_2$  sú priamo koordinované k jednému kationu  $K^+$  s priemernou hrúbkou  $0,31 \pm 0,02 \text{ nm}$ . Medzivrstvomá vzdialenosť  $K^+$ -bentonitu 1,25 nm zodpovedá súčtu približnej hrúbky aromatického kruhu ( $0,3 \text{ nm}$ ) a hrúbky ílovej vrstvy  $0,96 \text{ nm}$ , čo znamená, že včlenené molekuly nitroaromatických zlúčenín do medzivrstvia sú usporiadané rovnobežne s ílovými vrstvičkami a rovinné aromatické kruhy sa priamo stýkajú s protíahlymi siloxánovými povrchmi (Li et al. 2004).



### KAPITOLA 3

nasýtené povrchy oxidov alebo oxyhydroxidov (napr. kremeň – SiO<sub>2</sub>; goethit – α-FeOOH; gibbsit – Al(OH)<sub>3</sub> a pod.) sú pokryté hydroxylovými skupinami. Tieto hydroxylové skupiny sa zúčastňujú na acido–bázických reakciách s vodným roztokom podľa týchto rovníc:



kde  $\equiv M$  označuje atóm ako Si, Fe alebo Al na povrchu častice. S rastúcou hodnotou pH je povrchový potenciál menej kladný, keď sa reakcia (3.72) posúva doprava a čoraz viac záporný s posunom reakcie (3.73) doprava. Toto kolísanie v povrchovom náboji spôsobuje, že s rastúcim pH sú katióny H<sup>+</sup> čoraz ťažšie odstrániteľné z dosahu záporne nabitého povrchu daného oxidu. Ak sú v danej sústave jedinými potenciál určujúcimi iónmi práve ióny H<sup>+</sup> a OH<sup>-</sup>, potom od koncentrácie špecií  $\equiv M-OH_2^+$  a  $\equiv M-OH^-$  na povrchu častice bude závisieť povrchový náboj. Koncentrácia tohto náboja ( $\sigma_{\text{surf ex}}$ ; mol nábojov m<sup>-2</sup>) sa dá vypočítať z rozdielu koncentrácií medzi kladne a záporne nabitými polohami:

$$\sigma_{\text{surf ex}} = [\equiv M-OH_2^+] - [\equiv M-O^-] \quad (3.74)$$

pričom koncentrácie týchto špecií sú vyjadrené v jednotkách mol m<sup>-2</sup> exponovaného povrchu. Keď sú koncentrácie týchto dvoch povrchových špecií rovnaké, povrch má celkový nulový náboj a pH, pri ktorom sa objaví táto rovnosť sa označuje pojmom bod nulového náboja (PZC alebo pH<sub>PZC</sub>). Hodnota PZC sa dá vypočítať zo znalosti disociačných konštánt, ktoré sú definované podľa reakcií (3.72) a (3.73) nasledovne:

$$K_{a1} = [\equiv M-OH][H^+] / [\equiv M-OH_2^+] \quad (3.75)$$

$$K_{a2} = [\equiv M-O^-][H^+] / [\equiv M-OH] \quad (3.76)$$

Pri hodnote PZC platí, že:

$$[\equiv M-OH_2^+] = [\equiv M-O^-] \quad (3.77)$$

Substitúciou z rovníc (3.75) a (3.76) dostaneme:

$$[\equiv M-OH][H^+]_{\text{PZC}} / K_{a1} = K_{a2}[\equiv M-OH] / [H^+]_{\text{PZC}} \quad (3.78)$$

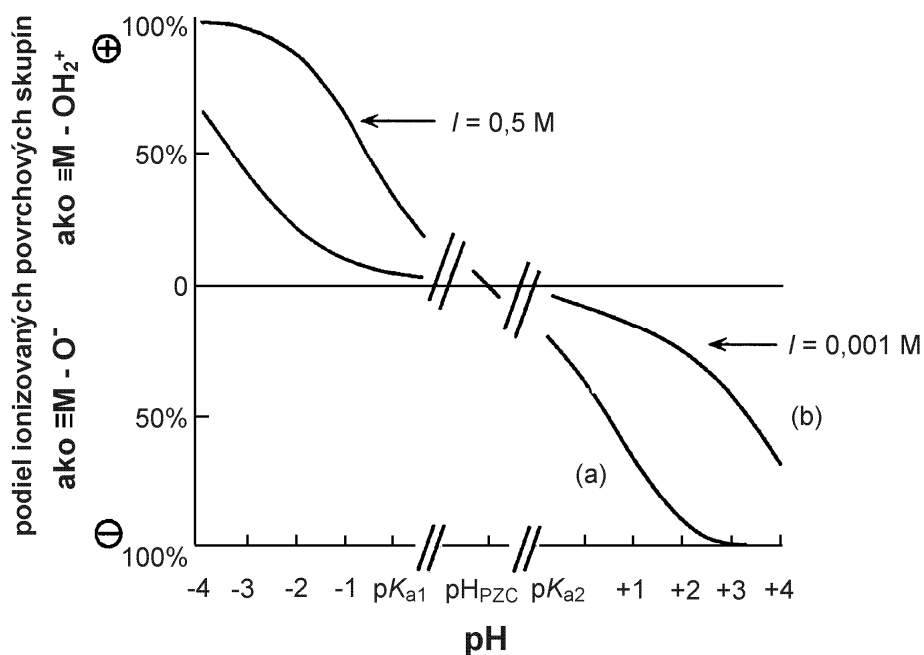
Úpravou rovnice (3.78) získame vzťah:

$$[H^+]_{\text{PZC}}^2 = K_{a1} K_{a2} \\ \text{pH}_{\text{PZC}} = 0,5 (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) \quad (3.79)$$

Rovnica (3.79) ukazuje, že hodnota PZC určitého oxidu alebo oxyhydroxidu leží uprostred medzi disociačnými hodnotami pK<sub>a</sub> jeho povrchových skupín. Keď je pH vodného roztoku pod hodnotou PZC, platí, že  $[\equiv M-OH_2^+] > [\equiv M-O^-]$  a pevná fáza má celkový kladný povrchový náboj. Naopak, keď je pH > PZC, potom  $[\equiv M-O^-] > [\equiv M-OH_2^+]$ , povrch je nabitý záporne. Treba poznamenať, že pri hodnotách pH okolo 7 nesie väčšina povrchov pevných fáz prítomných v prírodných sústavách celkový záporný náboj. Obr. 3.80 znázorňuje ako sa mení podiel špecií  $\equiv M-OH_2^+$  a  $\equiv M-OH^-$  a teda aj povrchový náboj  $\sigma_{\text{surf ex}}$  hypotetického oxidu pri pH nad a pod PZC tejto fázy pre vodné roztoky s  $I = 0,001$  a  $0,5$  mol kg<sup>-1</sup>. Uvažujme napr. amorfný oxid Fe, ktorého disociačné konštanty sú pK<sub>a1</sub> = 7 a pK<sub>a2</sub> = 9 (tab. 3.17) a koncentrácia  $\equiv M-OH$  je 2×10<sup>-6</sup> mol m<sup>-2</sup>. Z tohto špecifického príkladu vyplýva, že napr. pre vodný roztok s pH = 6 a  $I = 0,001$  mol kg<sup>-1</sup> bude mať amorfný oxid Fe koncentráciu kladných nábojov na povrchu približne 5×10<sup>-8</sup> mol m<sup>-2</sup> (<10% ako  $\equiv M-OH_2^+$  na obr. 3.80). V morskej vode s  $I = 0,5$  mol kg<sup>-1</sup> a pH = 6 bude mať ten istý oxid Fe približne 6×10<sup>-7</sup> mol m<sup>-2</sup> kladných nábojov, čo sa rovná 30% podielu  $\equiv M-OH_2^+$  na obr. 3.80. Ak sa pH vodného roztoku zvýši zo 6 na 7, hustota povrchového náboja sa zníži 3–násobne. Ďalším zvýšením pH nad 8 (pH<sub>PZC</sub> = 0,5 (7 + 9) = 8) bude tento oxid Fe vykazovať celkový záporný povrchový náboj. Hustota povrchového náboja bežných oxidov a oxyhydroxidov sa

### KAPITOLA 3

v neutrálnom prostredí pohybuje v intervale od  $10^{-6}$  do  $10^{-8}$  mol  $m^{-2}$  (tab. 3.17). Z toho vyplýva, že na každý meter štvorcový povrchu sa bude v dôsledku elektrostatických príťažlivých síl hromadiť  $10^{-6}$  až  $10^{-8}$  mol opačne nabitých špecií. Táto vlastnosť povrchov pevných fáz sa nazýva kationová výmenná kapacita (KVK) alebo aniónová výmenná kapacita (AVK) a to podľa toho, či pevná fáza nesie celkový záporný alebo kladný náboj. Zmena povrchového náboja oxidov a oxyhydroxidov v závislosti od vonkajších podmienok, zvlášť od pH a iónovej sily vodného roztoku má nepochybne výrazný vplyv na distribúciu iónových organických látok v sústavách typu pevná fáza – vodný roztok.



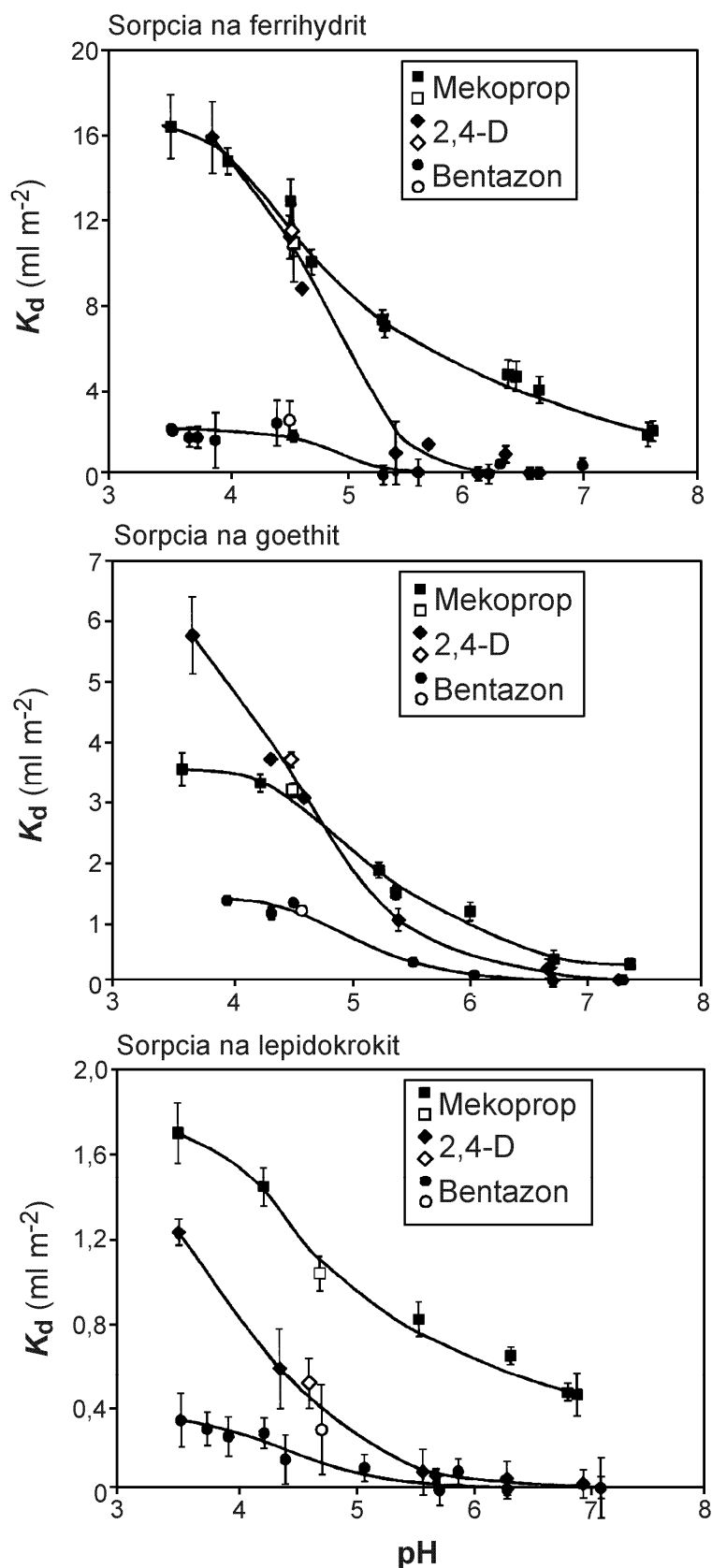
**Obr. 3.80** Zmena povrchového náboja hypotetického oxidu v dôsledku protonácie a disociácie povrchových hydroxylových skupín v závislosti od pH vodného roztoku, ktorý má iónovú silu (a)  $I = 0,5$  mol  $kg^{-1}$  a (b)  $I = 0,001$  mol  $kg^{-1}$ . Vodný roztok pozostáva z vody a rozpustenej anorganickej soli typu 1:1, napr. NaCl.

**Tabuľka 3.17** Niektoré vlastnosti čistých pevných sorbentov bežne prítomných v pôdach a sedimentoch.

Sorbent	Vzorec	Špecifický povrch ( $m^2 g^{-1}$ )	KVK ( $mol m^{-2}$ )	AVK ( $mol m^{-2}$ )	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pH_{pzc}$
kremeň <sup>b,c</sup>	$SiO_2$	0,14	$8 \times 10^{-8 a}$		-3	7	2
amorfný Si <sup>b,c</sup>	$SiO_2$	500	$8 \times 10^{-8 a}$		-3	7	2
goethit <sup>c</sup>	$\alpha-FeOOH$	46		$2 \times 10^{-8 a}$	6	9	7,5
amorfný oxid Fe <sup>c,d,e</sup>	$Fe(OH)_3$	600		$5 \times 10^{-8 a}$	7	9	8
gibbsit <sup>c,f</sup>	$Al(OH)_3$	120	$2 \times 10^{-8 a}$		5	8	6,5
Na-montmorillonit <sup>f,g</sup>	$Na_3Al_7Si_{11}O_{30}(OH)_6$	600–800	0,9 až $2 \times 10^{-6}$	3 až $4 \times 10^{-7}$			2,5
kaolinit	$Al_2Si_2O_5(OH)_2$	12	0,2 až $1 \times 10^{-5}$	0,6 až $2 \times 10^{-5}$			4,6
illit	$KAl_3Si_3O_{10}(OH)_2$	65–100	1 až $6 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-7}$			
humus <sup>h,i</sup>	$C_{10}H_{12}N_{0,4}O_6$	1	1 až $10 \times 10^{-3}$				
kalcit <sup>j,k</sup>	$CaCO_3$	1		$9 \times 10^{-6}$			8–9,5

<sup>a</sup> vypočítané hodnoty KVK a AVK za predpokladu, že pH roztoku je 7,  $I = 10^{-2}$  M,  $T = 293$  K a hustota povrchových polôh  $2 \times 10^{-6}$  mol  $m^{-2}$ ; Podľa: <sup>b</sup> Parks (1965); <sup>c</sup> Schindler & Stumm (1987); <sup>d</sup> Tipping (1981); <sup>e</sup> Dzombak & Morel (1990); <sup>f</sup> Davis (1982); <sup>g</sup> Grim (1968); <sup>h</sup> Chiou et al. (1990); <sup>i</sup> Khan (1980b); <sup>j</sup> Zullig & Morse (1988); <sup>k</sup> Somasundaran & Agar (1967).

Clausen & Fabricius (2001) skúmali vplyv pH a iónovej sily roztoku na adsorpciu troch kyslých herbicídov (mekoprop, 2,4-D a bentazón) bežnými oxyhydroxidmi Fe ako goethit, lepidokrokít a ferrihydrit. Napriek rozdielom v adsorpčnej kapacite medzi týmito tromi minerálmi voči jednotlivým herbicídum, vo všetkých prípadoch bol pozorovaný zreteľný pokles adsorpcie pesticídov na ktorýkoľvek oxyhydroxid Fe s rastúcim pH vodného roztoku (obr. 3.81). Takéto adsorpčné správanie súvisí s elektrostatickými silami medzi povrchom oxyhydroxidov a molekulami herbicídov, ktoré boli v sledovanom rozpätí pH prevažne záporne nabité, teda vo forme aniónov. Veľmi nízka intenzita adsorpcie pri  $\text{pH} \geq \text{pH}_{\text{PZC}}$  minerálov, kedy ich povrchy nadobúdajú celkový záporný náboj, je v dôsledku elektrostatického odpudzovania medzi aniónmi herbicídov a záporne nabitými povrchmi. Intenzita adsorpcie je zosilnená pri pH menej ako  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , pretože anióny sú elektrostaticky priťahované ku kladne nabitým povrchom. Takmer vo všetkých kombináciách herbicíd – oxyhydroxid Fe bola maximálna intenzita adsorpcie týchto troch herbicídov pri takom pH vodného roztoku, ktoré zodpovedalo príslušným hodnotám disociačných konštánt pesticídov. Dôvodom je, že pri tomto pH bol súčin počtu aktívnych povrchových polôh a koncentrácie aniónov najvyšší, čo je bod, pri ktorom sa bežne prejavuje maximum v intenzite adsorpcie organických kyselín na povrchy oxidov a oxyhydroxidov (Evanko & Dzombak 1998; Cornell & Schwertmann 2003). Podobne sa správali tieto tri herbicídy aj pri adsorpcii na povrch kremeňa. V sústave kremeň – vodný roztok pri  $\text{pH} = 6,5$  ( $\text{pH} \gg \text{pH}_{\text{PZC}}$  kremeňa) nebola zaznamenaná adsorpcia herbicídov na povrch kremeňa. Naopak, pri  $\text{pH} = 2,4$  už bola pozorovaná určitá adsorpcia všetkých troch aniónových herbicídov, pretože pri tomto pH sa na povrchu kremeňa tvoria kladne nabité polohy typu  $\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$ , ktoré pútajú záporne nabité anióny herbicídov elektrostatickými príťažlivými silami cez záporne nabitú karboxylovú funkčnú skupinu (Clausen et al. 2001). Vznik týchto tzv. vonkajších-gul'ových komplexov sa dá nepriamo experimentálne potvrdiť sledovaním vplyvu koncentrácie elektrolytu vo vodnom roztoku na adsorpciu organických kyselín povrchmi oxidov a oxyhydroxidov. Zníženie miery adsorpcie organických kyselín na oxidoch a oxyhydroxidoch Al a Fe s rastúcou koncentráciou elektrolytu (napr.  $\text{CaCl}_2$ ) v podmienkach, keď je pH roztoku menšie ako  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  týchto minerálov, môže byť spôsobené viacerými faktormi: (1) konkurencia o adsorpčné polohy s kladným nábojom na povrchu minerálov medzi aniónmi organických kyselín a aniónmi elektrolytu (napr.  $\text{Cl}^-$ ), (2) zvýšená tvorba akvatických komplexov medzi aniónmi organických kyselín a kationmi elektrolytu (napr.  $\text{Ca}^{2+}$ ), ktoré sa neadsorbujú na kladne nabitý povrch a (3) zníženie aktivity iónov vyvolané vyššou koncentráciou elektrolytu (Watson et al. 1973; Ali & Dzombak 1996; Clausen & Fabricius 2001; Clausen et al. 2001). V prípade  $\text{SiO}_2$  minerálnych fáz, ktoré majú v bežnom rozpätí pH prírodných vôd celkový záporný náboj je tento vzťah opačný a s rastúcou koncentráciou elektrolytu sa môže významne zvýšiť adsorpcia organických kyselín na ich povrchy. Haderlein & Schwarzenbach (1993) ukázali, že kation  $\text{Ca}^{2+}$  sa môže adsorbovať na silanolové povrchové polohy, čo vedie ku vzniku kladne nabitých polôh typu  $\equiv\text{Ca}^+$ , na ktoré sa potom elektrostatickými príťažlivými silami pútajú záporne nabité molekuly organických kyselín. Identické správanie pri adsorpcii na povrchy oxidov Al, Fe a Si majú aj mnohé ďalšie aniónové organické látky ako sú napr. kyselina 1-hydroxy-2-naftalénkarboxylová a kyselina 2,5-dihydroxybenzoová, čo sú primárne produkty z rozkladu niektorých PAU a karbarylu alebo dibenzofuránu (Hanna 2007; Hanna & Carteret 2007; Cooper & Vasudevan 2009), ďalej kyselina 2,4-dichlórfenoxyoctová (Goyne et al. 2004) a kyselina 4-chlór-2-metylfenoxyoctová (Iglesias et al. 2010a), ktoré sa používajú ako herbicídy alebo antibiotikum kyselina nalidixová (Lorphensri et al. 2006).



**Obř. 3.81** Závısnosť intenzity adsorpcie troch disociovatelných pesticıdov (mekoprop, 2,4-D a bentazon) na oxidy Fe od pH vodného roztoku. Rozdeľovacie koeficienty boli stanovené pre počiatočnú koncentraciu pesticıdov vo vodnom roztoku 250 µg l<sup>-1</sup>. Prevzaté a upravené podľa Clausen & Fabricius (2001).

Úplne odlišné adsorpčné správanie na povrchy oxidov alebo oxyhydroxidov Al, Fe a Si prejavujú silné organické zásady, napr. paraquát, diquát a podobne, ktoré sú v prírodnom prostredí prítomné predovšetkým vo forme dvojmocných kationov. Štúdie o adsorpcii kationov paraquátu na goethit ukazujú, že jeho adsorpcia je zanedbateľná v podmienkach, kde je pH roztoku nižšie ako je  $pH_{PZC}$  goethitu (8,7–9,4), pretože povrch tohto minerálu nesie celkový kladný náboj. Kladne nabité molekuly paraquátu sú za týchto podmienok elektrostaticky odpudzované kladne nabitým povrchom goethitu. Len v silne alkalickom prostredí ( $pH > 10$ ) disociuje približne 90% funkčných skupín na povrchu goethitu, čo vedie ku vzniku celkového záporného povrchového náboja a teda k adsorpcii kationov paraquátu na záporný povrch goethitu (Brigante et al. 2010; Iglesias et al. 2010b).

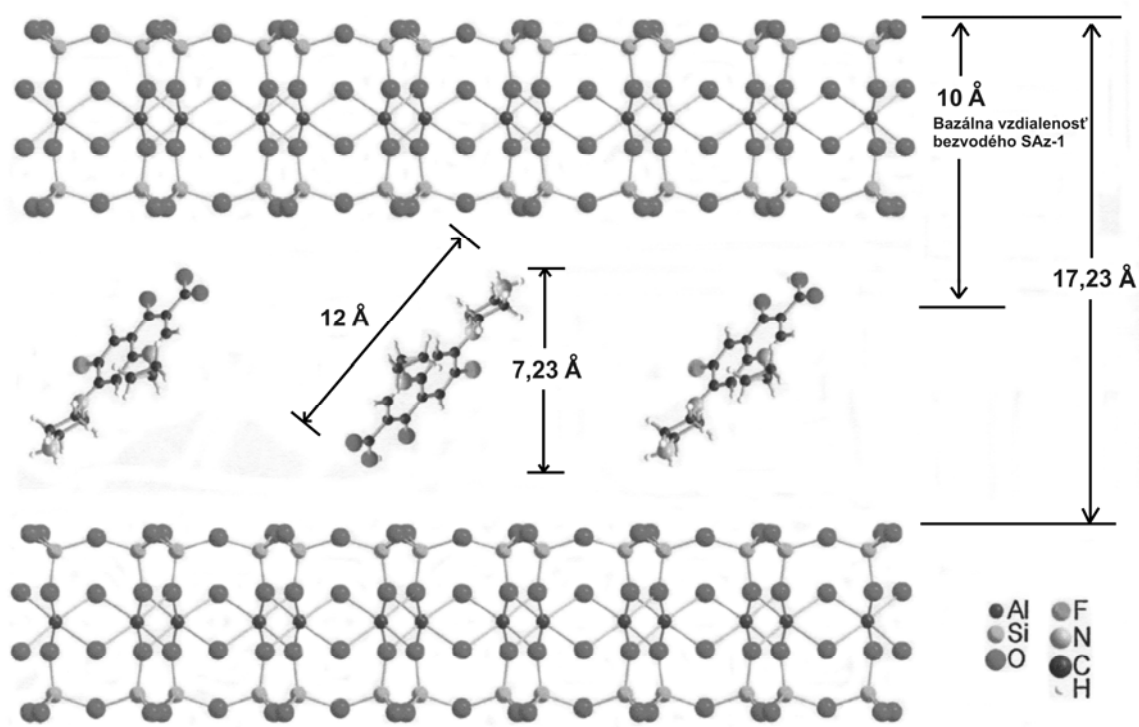
Stanovenie celkového povrchového náboja ílových minerálov je o niečo zložitejšie, pretože pozostávajú zo zmiešaných vrstiev oxidov Al a Si. Hrany ílových minerálov javia podobné správanie ako oxidy Al a na zmeny pH vodného roztoku reagujú rovnako ako čisté oxidy Al (napr.  $pH_{PZC}$  na hranách kaolinitu je približne 7; Williams & Williams 1978). Z tohto dôvodu môže byť aniónová výmenná kapacita širokej variety ílových minerálov až  $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$  (Grim 1968), pričom sa mení so zmenami pH a  $I$  vodného roztoku. Na druhej strane, vonkajšie časti týchto vrstevnatých minerálov majú siloxánovú stavbu ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ ), ktorá nedisponuje voľnou hydroxylovou skupinou pre acido-bázické reakcie s vodným roztokom. Náboj vonkajších častí ílových minerálov vzniká v dôsledku izomorfnej substitúcie kationov s nižším celkovým kladným nábojom za atómy Al alebo Si v rámci vnútornej štruktúry (napr. substitúcia  $\text{Al}^{3+}$  za  $\text{Si}^{4+}$  alebo  $\text{Mg}^{2+}$  za  $\text{Al}^{3+}$ ). Z tohto dôvodu majú ílové minerály permanentný nábojový deficit, ktorý je záporný voči okolitému roztoku a správajú sa ako meniče kationov. V tab. 3.17 sú uvedené hodnoty KVK troch bežných ílových minerálov – montmorillonitu, illitu a kaolinitu. Expandujúce ílové minerály ako je napr. montmorillonit má najvyššiu KVK, takmer  $1 \text{ mol kg}^{-1}$  alebo  $1,4 \times 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$  nabitých polôh (za predpokladu, že špecifický povrch je  $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ; Grim 1968). Kaolinit má z týchto ílových minerálov najnižšiu KVK, približne  $0,1 \text{ mol kg}^{-1}$ . Je to z toho dôvodu, že má v porovnaní s expandujúcimi trojvrstevnatými ílovými minerálmi menší špecifický povrch, no na jednotkovú plochu má kaolinit vyššiu hustotu povrchového náboja,  $\sim 10^{-5} \text{ mol m}^{-2}$ .

Už prvé štúdie o adsorpcii organických látok na ílové minerály preukázali, že väčšina organických kyselín sa neviaže na ílové minerály z vodných roztokov, ktorých pH je väčšie ako sú príslušné hodnoty ich disociačných konštánt ( $pK_a$ ) (Frissel 1961; Bailey et al. 1968). V týchto prípadoch sa môže prejavovať dokonca aj tzv. negatívna adsorpcia, kedy má rozpúšťadlo (voda) vyššiu afinitu k pevnej fáze ako sorbát (rozpustená látka). Výsledkom je, že vodný roztok sa zahusťuje a obohacuje o rozpustenú látku, pretože aktivita vody sa zníži jej preferenčnou adsorpciou na ílové minerály. Zanedbateľná adsorpcia organických kyselín z vodných roztokov na ílové minerály pri bežnom rozpätí pH (4–8) je spôsobená elektrostatickými odpudivými silami medzi aniónmi, ktoré sú pri takomto pH hlavnou formou výskytu organických kyselín, a povrchom ílových minerálov s prevažne záporným nábojom (Haderlein & Schwarzenbach 1993). Na rozdiel od organických kyselín, organické zásady a kationy alebo amfotérne organické látky sa môžu adsorbovať na ílové minerály do rôznej miery, ktorá závisí od typu ílového minerálu, pH a chemického zloženia roztoku ako aj od vlastností organických látok. Organické kationy sa na vonkajšie a vnútorné povrchy ílových minerálov viažu predovšetkým prostredníctvom kationovej výmeny ako potvrdzujú mnohé doteraz publikované práce. Na lepšie vysvetlenie sa možno pozrieť na výsledky zo štúdia adsorpcie ciprofloxacínu na Ca–montmorillonit (Wang et al. 2010). Táto látka patrí k širokospektrálnym antibakteriálnym liečivám, má amfotérny charakter a do  $pH = 6,1$  sa vo vodnom roztoku nachádza v kationovej forme. Títo autori zistili, že maximálna adsorpčná kapacita Ca–montmorillonitu pre ciprofloxacín je  $330 \text{ mg g}^{-1}$ , resp.  $1 \text{ mmol g}^{-1}$ , ktorá zodpovedá hodnote KVK Ca–montmorillonitu ( $1,23 \text{ mmol g}^{-1}$ ). Zhoda medzi maximálnou



### KAPITOLA 3

adsorpčnou kapacitou Ca–montmorillonitu a jeho KVK naznačuje, že hustota náboja je najdôležitejšia vlastnosť, ktorá udáva množstvo ciprofloxacínu adsorbovaného na montmorillonit, čo je charakteristický znak pre dominanciu kationovej výmeny v adsorpčnom procese. Stechiometrický vzťah medzi adsorbovaným množstvom ciprofloxacínu na Ca–montmorillonit a uvoľneným množstvom vymeniteľných kationov ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  a  $\text{K}^+$ ) je ďalším experimentálnym potvrdením pre kationovú výmenu, kedy kationy ciprofloxacínu vytlačajú zo štruktúry montmorillonitu vymeniteľné anorganické kationy. Na základe výsledkov Fourierovej transformačnej infračervenej spektroskopie a roentgenovej difraktometrie navrhli Wang et al. (2010) spôsob, akým sú molekuly ciprofloxacínu včlenené do medzivrstvového priestoru Ca–montmorillonitu (obr. 3.82). Po dosiahnutí stavu nasýtenia sa medzivrstvová vzdialenosť montmorillonitu zväčší na 17,23 Å. Po odčítaní bazálnej hrúbky bezvodého montmorillonitu, ktorá je 10 Å, vychádza, že hrúbka medzivrstvia bude 7,23 Å. Keď sa zoberie do úvahy, že molekulová dĺžka ciprofloxacínu je 12 Å, tak sa jeho molekuly budú orientovať vertikálne pod uhlom približne 35°. Veľmi podobné adsorpčné správanie vykazuje napr. aj ďalšie antimikrobiálne liečivo – tetracyklín, pri ktorom je kationová výmena hlavný mechanizmus jeho adsorpcie na expandujúce ílové minerály pri pH okolo 5–6 (Chang et al. 2009). Výmena kladne nabitých molekúl tetracyklínu za vymeniteľné anorganické kationy sa neobmedzuje len na vonkajšie povrchy expandujúcich ílových minerálov, ale dochádza aj k ich včleneniu do medzivrstvových priestorov ako vyplýva z výsledkov získaných pomocou roentgenovej difraktometrie a použitím Fourierovej transformačnej infračervenej spektroskopie. V závislosti od pH sú navrhnuté dva spôsoby usporiadania molekuly tetracyklínu v medzivrstvovom priestore expandujúcich ílových minerálov: (a) v kyslom až neutrálnom prostredí sa molekula tetracyklínu ohýba a leží v priestore pod uhlom 45° a (b) v zásaditom prostredí nadobúda včlenená molekula tetracyklínu rozťahnutú štruktúru.

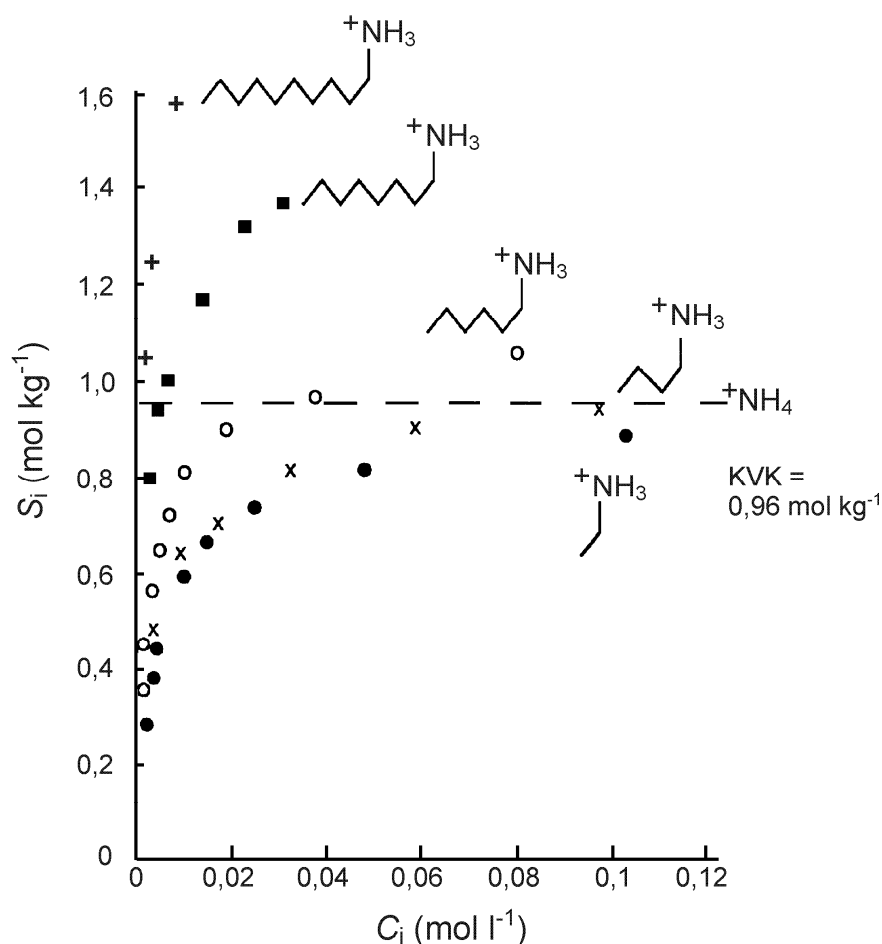


Obr. 3.82 Schématické zobrazenie adsorpcie ciprofloxacínu v medzivrstvovom priestore Ca–montmorillonitu. Prevzaté z práce Wang et al. (2010).

### KAPITOLA 3

Adsorpcia organických katiónov na ílové minerály je ovplyvnená aj tým do akej miery je molekula hydrofóbna. Cowan & White (1958) skúmali adsorpciu rady alkyl amóniových katiónov na Na–montmorillonit (obr. 3.83) a zistili, že čím dlhší bol alkylový reťazec, tým strmší bol sklon iniciálnej časti adsorpčnej izotermy. Z obr. 3.83 je ďalej vidieť, že miera adsorpcie môže od určitého počtu atómov uhlíka v alkylovom reťazci prekročiť katiónovú výmennú kapacitu ílového minerálu, čo poukazuje aj na existenciu dodatočného adsorpčného mechanizmu okrem jednoduchej katiónovej výmeny jedného katiónu za iný. Počas adsorpcie nahrádzajú organické katióny hydratované anorganické katióny a povrch ílového minerálu sa mení z hydrofilného na hydrofóbny, pričom organické katióny sa najprv viažu na výmenné polohy prostredníctvom elektrostatických síl a po obsadení týchto polôh sa ďalšie molekuly môžu pútať na adsorbované molekuly van der Waalsovými silami, ak je ich hydrofóbny charakter dostatočne veľký.

Aj ďalšie anorganické pevné fázy, ktoré sú bežnou súčasťou prírody, napr. karbonáty majú v dôsledku nadbytku  $M^{2+}$  alebo  $CO_3^{2-}$  na povrchoch v závislosti na pH meniaci sa povrchový náboj (tab. 3.17).



**Obr. 3.83** Adsorpčné izotermy, ktoré vyjadrujú adsorpciu alkyl amóniových katiónov na Na–montmorillonit. Horizontálna čiara udáva katiónovú výmennú kapacitu sodného montmorillonitu. Podľa práce Cowan & White (1958).

### 3.7.4. Úloha minerálov v sorpcii organických látok

Keď sa organická látka buď rozpustená vo vode alebo vo forme pár dostane do styku s pôdou alebo sedimentom, môže sa rôznym spôsobom viazať s prítomnou organickou hmotou a minerálmi. Avšak, v skutočnom pôdnom alebo sedimentárnom prostredí nie sú minerály prítomné ako izolované, čisté komponenty, ale vždy sú asociované s organickou hmotou, pričom vytvárajú organo–minerálne komplexy. V takýchto komplexoch sú teda vonkajšie i vnútorné povrchy minerálov do rôzneho stupňa obsadené organickou hmotou, čo z hľadiska sorpcie organických látok znamená, že len nepatrná časť ich aktívnych sorpčných polôh je dostupná pre viazanie týchto cudzorodých organických látok. Minerály tak môžu k celkovej sorpcii organických látok v pôdach a sedimentoch prispievať väčšinou len v horninových prostrediach, v ktorých je celkový obsah organickej hmoty natoľko nízky, že neobsadí všetky aktívne sorpčné polohy na vonkajších a vnútorných povrchoch minerálov. Celkovú sorpciu určitej organickej látky v pôde alebo sedimente je možné potom zjednodušene vyjadriť súčtom jej sorpcie v organickej hmote a jej adsorpcie na minerálne fázy, predovšetkým na ílové minerály, ktoré sú najdôležitejším adsorbentom organických látok spomedzi bežných minerálov:

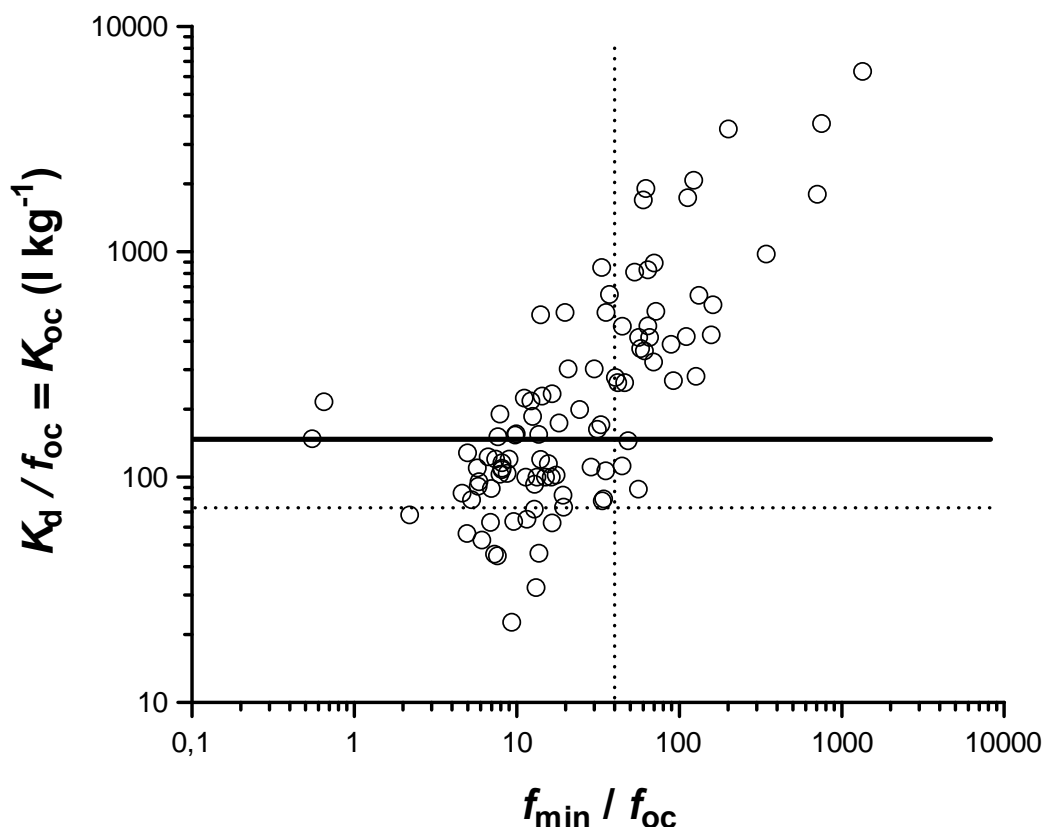
$$K_d = K_{oc}f_{oc} + K_{min}f_{min} \quad (3.80)$$

Na lepšie vysvetlenie úlohy a významu adsorpcie organických látok na povrchy minerálov v ich celkovej sorpcii v pôdach a sedimentoch sa rovnica (3.80) uvádza bežne v tomto upravenom tvare (Karickhoff 1984; Grundl & Small 1993):

$$K_d / f_{oc} = K_{oc} + K_{min}(f_{min} / f_{oc}) \quad (3.81)$$

V pôdach a sedimentoch s vysokým obsahom organickej hmoty je adsorpcia na minerály zanedbateľná, pretože v dôsledku blokovania adsorpčných polôh na mineráloch prítomnou organickou hmotou sú povrchy minerálov nedostupné pre molekuly organickej látky. Za týchto okolností je člen  $K_{min}f_{min} = 0$  a celková sorpcia závisí len od celkového obsahu organickej hmoty a jej miera je vyjadrená rozdeľovacím koeficientom normalizovaným na hmotnostný podiel organickej hmoty v sorbente (pozri podkapitolu 3.5). Sú však pôdy a sedimenty (napr. hlbšie pôdne horizonty, nespevnené sedimenty nasýtenej zóny a i.), v ktorých je obsah organickej hmoty veľmi nízky, ale vysoký obsah ílovej frakcie. V tomto prípade môže adsorpcia na povrchy ílových minerálov výrazne prevládať nad sorpciou v organickej hmote, čo sa navonok prejaví tým, že zdanlivá hodnota  $K_{oc}$  [člen  $K_d/f_{oc}$  na ľavej strane rovnice (3.81)] bude oveľa vyššia ako hodnota  $K_{oc}$  pre sorpciu v organickej hmote. Karickhoff (1984) zosumarizoval výsledky zo štúdií, ktoré sa venovali úlohe minerálov v sorpcii cudzorodých organických látok, a podľa nich zadefinoval prahové hodnoty pomeru  $f_{min}/f_{oc}$ , nad ktorými adsorpcia na minerály prispieva k celkovej sorpcii v pôdach a sedimentoch. Napr. prahová hodnota pomeru  $f_{min}/f_{oc}$  pre biquinolín a simazín je 30, čo znamená, že nad touto hodnotou je určitá časť povrchu expandujúcich ílových minerálov voľná (nie je obsadená organickou hmotou) a adsorpcia na minerálne povrchy významne prispieva k ich celkovej sorpcii v pôdach/sedimentoch. Keď bol pomer  $f_{min}/f_{oc} < 30$ , celková sorpcia oboch organických látok závisela len od celkového obsahu organického uhlíka, a to bez ohľadu na obsah expandujúcich ílových minerálov v tejto sérii pôd. Tento pomer závisí aj od charakteru samotného sorbátu. Pre neutrálne organické látky, ktoré však vo svojej štruktúre majú polárne funkčné skupiny, leží tento pomer v intervale 25–60, zatiaľ čo napr. pre hydrofóbne alifatické uhľovodíky s počtom atómov uhlíka viac ako 10 neexistuje prahová hodnota pomeru  $f_{min}/f_{oc}$ , pretože ich adsorpcia na povrchy minerálov je zanedbateľne nízka.

Na obr. 3.84 je znázornený vzťah medzi zdanlivými hodnotami  $K_{oc}$  ( $= K_d/f_{oc}$ ) pre atrazín a pomermi hmotnostného podielu ílovej frakcie k podielu organického uhlíka, ktorý bol zostavený z výsledkov publikovaných v literatúre. Do obr. 3.84 sa vyniesli len tie údaje, ktoré vyjadrujú sorpciu atrazínu v jeho neutrálnej forme, pretože atrazín ako slabá zásada môže pri dostatočne nízkom pH vystupovať čiastočne vo forme kationov s úplne odlišnou sorpčnou afinitou k jednotlivým zložkám pôd a sedimentov. Z obr. 3.84 je možné vidieť, že od určitej hodnoty pomeru  $f_{min}/f_{oc}$  ( $\approx 40$ ; bodkovaná vertikálna čiara) sú hodnoty  $K_d/f_{oc}$  výrazne vyššie ako hodnoty  $K_{oc}$ , ktoré reprezentujú len sorpciu atrazínu v organickej hmote, pričom súvislá horizontálna čiara udáva priemernú hodnotu  $K_{oc}$  vypočítanú zo 6 uniparametrických korelácií typu  $\log K_{oc} - \log K_{ow}$  pre pesticídy zo skupiny *s*-triazínov (Brown & Flagg 1981; Gerstl 1990; Noegrohati & Hammers 1992; Liu & Qian 1995; Sabljic et al. 1995) a bodkovaná horizontálna čiara vyjadruje hodnotu  $K_{oc}$  z lineárnej závislosti  $K_d$  od  $f_{oc}$  zobrazenú na obr. 3.15 (podkapitola 3.5.1). Aj keď určitá variabilita hodnôt  $K_d/f_{oc}$  a ich kladná odchýlka od  $K_{oc}$  môže súvisieť aj s odlišnými kvalitatívnymi vlastnosťami organickej hmoty, v tomto prípade skôr súvisí s adsorpciou na voľné povrchy minerálov, ktoré nie sú pokryté prítomnou organickou hmotou. Ak je hodnota pomeru  $f_{min}/f_{oc} < 40$ , adsorpcia atrazínu na povrchy minerálov je zanedbateľná, pretože ich povrchy sú plne pokryté organickou hmotou.



**Obr. 3.84** Úloha pôdnych minerálov v celkovej sorpcii atrazínu v pôdach a sedimentoch. Nad hodnotou pomeru  $f_{min} / f_{oc}$  približne 40, adsorpcia atrazínu pôdnymi minerálmi výrazne prispieva k jeho celkovej sorpcii v pôdach a sedimentoch.

Význam adsorpcie minerálmi v celkovej sorpcii organických látok v pôdach a sedimentoch potvrdzujú aj predchádzajúce štúdie (Hassett et al. 1981; Means et al. 1982).

### KAPITOLA 3

Means et al. (1982) uvádzajú anomálne vysoké hodnoty  $K_{oc}$  pre sorpciu 2-aminoantracénu a 6-aminochryzénu v pôdach a sedimentoch s vysokým hmotnostným podielom montmorillonitu a nízkym podielom organického uhlíka. Rebhun et al. (1992) skúmali sorpciu fluoranténu a indolu v umelo pripravených pôdach, ktoré obsahovali 88–90% piesku, 10%  $Ca^{2+}$ -bentonitu a humínové kyseliny, ktorých obsah sa pohyboval v rozpätí 0–2%. Na základe analýzy získaných výsledkov zistili, že v pôdach s  $f_{oc} = 0,005$  až 0,02, 30 až 50% z celkovej sorpcie týchto dvoch látok možno pripísať adsorpcii na  $Ca^{2+}$ -bentonit, pretože aj pri najvyššej možnej miere pokrytia povrchu bentonitu molekulami humínových kyselín blokujúce adsorpčné polohy, približne 40–50% povrchu bentonitu zostalo nepokrytého. Tiež pozorovali, že hodnoty rozdeľovacieho koeficientu ( $K_{min}$ ) pre pôdu s nulovým obsahom organickej hmoty [len zmes  $Ca^{2+}$ -bentonitu (10%) a piesku (90%)] boli vyššie ako pre pôdy s organickou hmotou ( $K_{min}^*$ ), čo je v súlade s hypotézou blokovania určitého počtu dostupných adsorpčných polôh na povrchu minerálov molekulami organickej hmoty. Grundl & Small (1993) zadefinovali pre atrazín aalachlór kritický pomer  $f_{min}/f_{oc}$ , pri ktorom presne polovicu z celkového sorbovaného množstva v pôdach možno pripísať adsorpcii na povrchy minerálov.

McCarthy et al. (1981) získali empirický vzťah na výpočet tzv. kritického hmotnostného podielu organického uhlíka ( $f_{oc}^*$ ) v sorbente, ktorý je definovaný ako ten podiel organického uhlíka, pri ktorom je rovnaké množstvo určitej organickej látky sorbované organickou hmotou a minerálmi. Zistili, že hodnota  $f_{oc}^*$  závisí od špecifického povrchu pôdy/sedimentu (SA) a od  $K_{ow}$  organickej látky:

$$f_{oc}^* = \frac{SA}{200} \times \frac{1}{K_{ow}^{0,84}} \quad (3.82)$$

Z tejto rovnice vyplýva, že ak je vypočítaný kritický podiel organického uhlíka pre danú organickú látku väčší ako je skutočný podiel organického uhlíka, adsorpcia na povrchy minerálov môže významne prispievať k celkovej sorpcii organickej látky v pôde/sedimente.

## 4. Dynamika distribučných procesov

Veľmi dôležitý faktor, ktorý ovplyvňuje retenciu organických látok a teda následne ich ďalšie charakteristiky (transport, bioprístupnosť, toxicitu) je čas kontaktu, resp. čas zdržania týchto organických látok s prírodnými pevnými fázami ako sú pôdy a sedimenty. V anglicky písanej literatúre sa možno stretnúť s viacerými pojmami, ktoré vyjadrujú vplyv tohto faktoru, napr. „*sequestration*“, „*ageing effect*“ alebo „*slow sorption*“, no vhodné ekvivalenty k týmto slovám v slovenskom jazyku neexistujú. V princípe však ide o to, že s rastúcim časom zotrvania uvažovanej organickej látky v pôdach a sedimentoch dochádza väčšinou k takým zmenám, ktoré vedú k stabilnejšej asociácii organickej látky s pevnými zložkami pôd a sedimentov. Táto pevnejšia a stabilnejšia asociácia zase zapríčiňuje to, že s rastúcim časom kontaktu (resp. zotrvania) sa stáva uvažovaná organická látka menej náchylná na uvoľňovanie späť do vodného roztoku (znižuje sa miera desorpcie), znižuje sa jej prístupnosť pre príjem rastlinami a živočíchmi, stáva sa menej toxická pre cieľové i necieľové živé organizmy, je ťažšie odstrániteľná dnešnými sanačnými technikami, takže celkovo sa dá konštatovať, že sa znižuje jej schopnosť vstupovať do akýchkoľvek ďalších či už fyzikálno–chemických alebo biologických procesov.

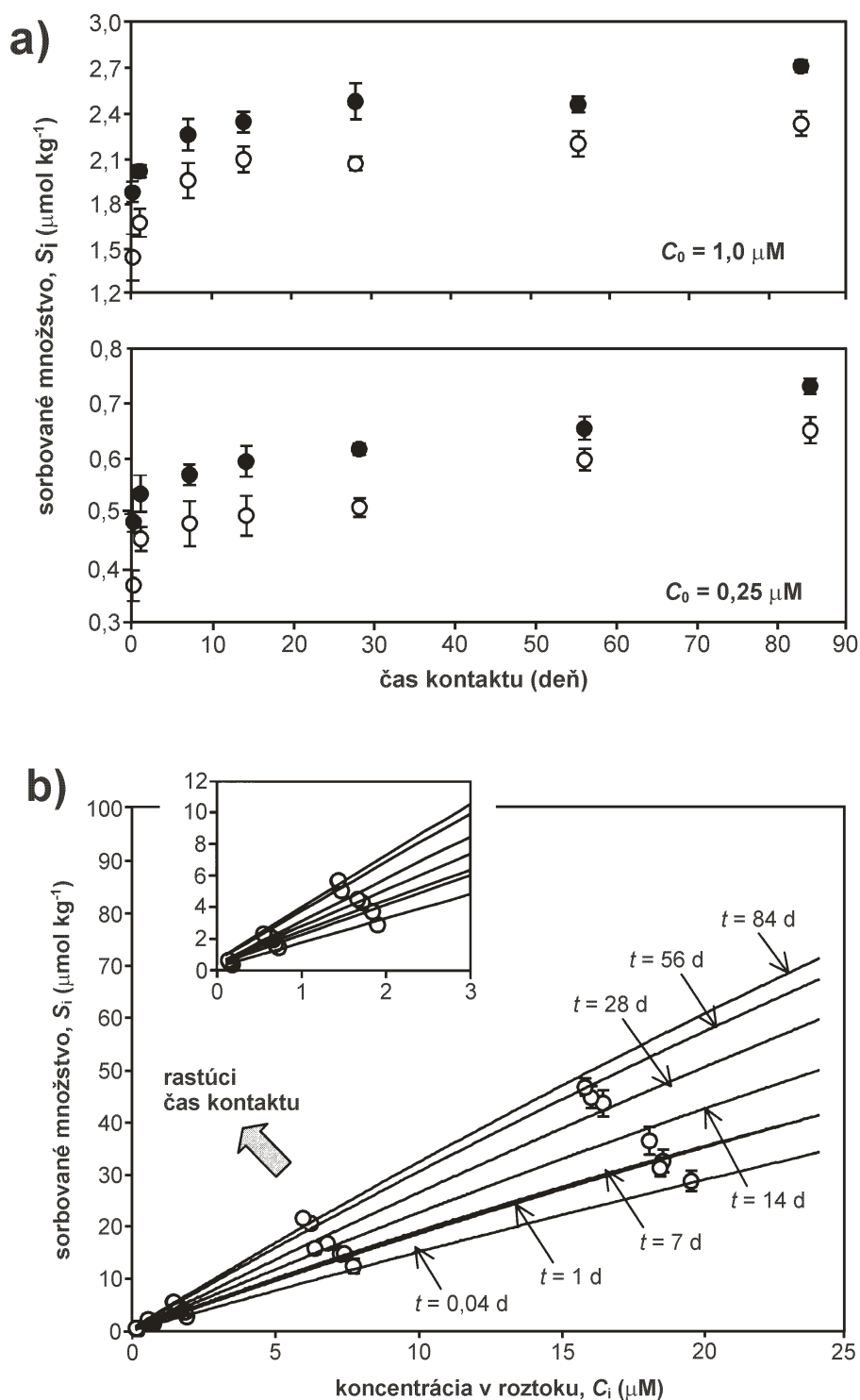
### 4.1. Čas a retencia organických látok

Sorpcia v pôdach a sedimentoch ako základný proces ovplyvňujúci transport, rozklad a biologickú aktivitu cudzorodých organických látok v životnom prostredí sa často považuje za okamžitý jav z hľadiska času, hoci v skutočnosti môže dosiahnutie sorpčnej rovnováhy trvať niekoľko dní, týždňov až rokov. Túto skutočnosť si odborníci začali všímať až od polovice 80–tych rokov 20. storočia, kedy sa objavili prvé práce o sorpčnej dynamike organických látok v pôdach a sedimentoch. Avšak už 20 rokov predtým o tom existovali nepriame dôkazy zo štúdií, ktoré zistili, že rozklad niektorých pesticídov v poľnohospodárskych pôdach sa po určitom čase spomalil alebo dokonca zastavil (Lichtenstein & Schulz 1965; Nash & Woolson 1967). Vysvetlenie sorpčnej dynamiky organických látok je veľmi dôležité najmä pre zvýšenie predpovednej hodnoty a citlivosti súčasných matematických modelov transportu v horninovom prostredí a hodnotenia ekologických a environmentálnych rizík, nakoľko v týchto kvantitatívnych modeloch vystupujú rovnice, ktoré začleňujú veličiny pre sorpciu. Mnohé kvantitatívne modely, ktoré nezohľadňujú dynamiku sorpčných procesov môžu dávať výsledky nezlúčiteľné so skutočnosťou ako je podhodnotenie pozorovanej miery sorpcie, nesprávna predikcia pohyblivosti a bioprístupnosti organických látok a nakoniec nesprávne navrhnutie všetkých parametrov zvolenej sanačnej technológie.

Vo väčšine prípadov majú závislosti, ktoré predstavujú príjem alebo uvoľňovanie uvažovanej organickej látky pôdou/sedimentom v čase, bimodálny tvar, to znamená, že sa dajú rozdeliť na dve štádiá: rýchle a pomalé (obr. 4.1a,b). Vyčlenenie medzi týmito štádiami je ľubovoľné, no v mnohých prípadoch sa vyskytuje v intervale niekoľkých hodín až dní. Prídavné meno „*pomalý*“ sa používa na vyjadrenie toho podielu organickej chemikálie z jej celkového množstva, ktoré je sorbované alebo desorbované pevnou fázou v pomalom štádiu. Tu treba upozorniť, že v anglicky písanej literatúre sa možno stretnúť s viacerými prídavnými menami, ktoré vyjadrujú pomaly sorbovaný alebo desorbovaný podiel, napr. „*resistant*“, „*recalcitrant*“, „*rate-limiting*“, „*slowly reversible*“ alebo „*nonequilibrium*“.

## KAPITOLA 4

Podiel organickej látky sorbovanej pôdou/sedimentom v pomalom štádiu môže byť v mnohých prípadoch veľmi významný. Niektoré príklady takéhoto správania sú uvedené v tab. 4.1.



**Obr. 4.1 a)** Vplyv času kontaktu vodného roztoku organickej látky (herbicídu atrazín) s pôdami na jej sorpciu. Je zrejmé, že za prvých 24 hodín sa sorbovala väčšina atrazínu v pôdach a potom nasledovalo pomalé štádium sorpcie, v ktorom sa sorboval zvyšný podiel atrazínu; **b)** vývoj sorpčných izoteriem v čase pre sústavu atrazín – pôda. Upravené podľa práce Lesan & Bhandari (2003).

Tabuľka 4.1 Niekoľko ukážok pozorovanej pomalej sorpcie a desorpcie v prírodných sorbentoch (pôda a sedimenty).

Sústava	Sorpcia		Pomer <sup>a</sup>	Pomalý podiel <sup>b</sup>	Zdroj
	krátky	dlhý			
Fenantrén v sedimente EPA-23	1	90	1,72	0,42	Huang & Weber (1998)
Fenantrén v organickej bridlici	4	368	5,48	0,82	Huang & Weber (1998)
Chlórbenzén v pôde Capac	1	420	1,24	0,19	Sharer et al. (2003a)
Etylén dibromid v pôde	1	420	1,73	0,42	Sharer et al. (2003b)
herbicíd 2,4-D v pôde	1	420	1,47	0,32	Sharer et al. (2003b)
Tributylcín v sedimente	1	84	1,94	0,49	Burton et al. (2006)
Naftalén v kremičitom piesku s HA	1	180	–	0,35	Sun et al. (2003)
Pyrén v kremičitom piesku s HA	1	180	–	0,03	Sun et al. (2003)
Naftalén v pôde Hiroshima	1	21	1,64	0,39	Gamst et al. (2004)
Atrazín v rašelinovej pôde	2	240	3,25	0,69	Park et al. (2004)
Atrazín v pôde Capac	2	240	2,01	0,50	Park et al. (2004)
PCE v piesčitom sedimente	1	10	3	0,67	Ball & Roberts (1991a)
TeCB v piesčitom sedimente	1	100	10	0,90	Ball & Roberts (1991a)
Benzidín v sedimente	7	60	1,15	0,13	Chen & Nyman (2007)
Atrazín v poľnohospodárskej pôde	1	84	1,74	0,43	Lesan & Bhandari (2003)
Metolachlór v rašeline	1	30	1,4	0,22-0,33 <sup>c</sup>	Xing & Pignatello (1996)
Metolachlór v pôde	1	30	1,6	0,31-0,37 <sup>c</sup>	Xing & Pignatello (1996)
1,3-dichlórbenzén v rašeline	1	30	1,3	0,14-0,39 <sup>c</sup>	Xing & Pignatello (1996)
1,3-dichlórbenzén v pôde	1	30	1,4	0,19-0,48 <sup>c</sup>	Xing & Pignatello (1996)
		Desorpcia		Pomalý	Zdroj
		Spôsob desorpcie a čas trvania		podiel	
Naftalén pridaný do sedimentu (1 d)	až 39 desorpčných krokov		~0,50	Kan et al. (1997)	
Tetrachlórôbifenyľ pridaný do sedimentu (1 d)	až 39 desorpčných krokov		~0,30	Kan et al. (1997)	
Fenantrén pridaný do sedimentu (7-20 d)	10 extrakcií počas 178 d		0,62	Kan et al. (1994)	
Naftalén pridaný do sedimentu (1-7 d)	do 20 desorpčných krokov		≥0,50	Kan et al. (1994)	
Pyrén v znečistenom sedimente	desorpcia Tenaxom (9 d)		0,49-0,73 <sup>d</sup>	Reeves et al. (2004)	
PCE v znečistených pôdach	7 extrakcií počas 7 d		0,83	Pavlostathis & Mathavan (1992)	
Etylén dibromid v prirodzene znečistenej pôde	10 dňová desorpcia		0,96	Steinberg et al. (1987)	
γ-hexachlórkyklohexán pridaný do pôd (3 d)	13 extrakcií počas 65 d		až 0,79	Duan et al. (2008)	
1,3- a 1,4-dichlórbenzén v sedimente	desorpcia Tenaxom (151 d)		0,68-0,87 <sup>d</sup>	Kan et al. (2000)	
PCBs v znečistených sedimentoch	desorpcia Tenaxom (16 d)		0,79-0,87 <sup>d</sup>	van Noort et al. (2003)	
CBs v znečistených sedimentoch	desorpcia Tenaxom (16 d)		0,95-0,97 <sup>d</sup>	van Noort et al. (2003)	
PCBs a CBs pridané do pôd/sedimentov (14 d)	desorpcia Tenaxom (14 d)		0,04-0,90 <sup>d</sup>	Cornelissen et al. (2000)	
BDE-47 pridaný do sedimentu (730 d)	desorpcia Tenaxom (40 d)		0,56 <sup>d</sup>	Sormunen et al. (2009)	
PCDDs v znečistenom riečnom sedimente	desorpcia Tenaxom (40 d)		0,94-0,97 <sup>d</sup>	Sormunen et al. (2008)	
PCDFs v znečistenom riečnom sedimente	desorpcia Tenaxom (40 d)		0,81-0,99 <sup>d</sup>	Sormunen et al. (2008)	
HCb v znečistenom sedimente	desorpcia Tenaxom (14 d)		0,47-0,98 <sup>d</sup>	Cornelissen et al. (1997a)	
HCb pridaný do sedimentu (26 a 510 d)	desorpcia Tenaxom (56 d)		0,31-0,78 <sup>d</sup>	Chai et al. (2008)	
TCE pridaný do pôdy (3, 90 a 150 d)	desorpcia Tenaxom (30 d)		0,43-0,70 <sup>d</sup>	Lee et al. (2002)	
PCB v znečistenom riečnom sedimente	7-dňová neustála extrakcia		0,17-0,45	Carroll et al. (1994)	
Simazín pridaný do pôdy	35 d za poľných podmienok		0,90	Scribner et al. (1992)	
Pikloram v pôde (4, 12 a 24 d kontaktu)	6 extrakcií počas 36 d		0,35-0,55	McCall & Agin (1985)	

<sup>a</sup> ide o pomer hodnoty  $K_d$  po dlhom čase kontaktu k hodnote  $K_d$  stanovenej v krátkom čase kontaktu ( $K_{d,dlhý} / K_{d,krátky}$ ), približne 1–7 dní; <sup>b</sup> Pomalý podiel =  $1 - (K_{d,krátky} / K_{d,dlhý})$ ; <sup>c</sup> závisí od koncentrácie organickej látky v roztoku; <sup>d</sup> hodnoty desorbiteľného podielu organickej látky v pomalom štádiu boli v týchto prípadoch zistené preložiením experimentálnych údajov rovnicou (4.1).

Z týchto výsledkov je zrejmé, že predpoklad rýchleho ustálenia sorpčnej rovnováhy v rámci 1 až 3 dní je absolútne nereálny. Z experimentov uskutočnených priamo v poľných podmienkach, napr. Pignatello & Huang (1991) zistili, že hodnoty rozdeľovacieho koeficientu ( $K_d$ ) pre atrazín a metolachlór v poľnohospodárskych pôdach boli po niekoľkých mesiacoch kontaktu s pôdou približne 42–krát väčšie ako hodnoty  $K_d$  stanovene štandardne nádobkovými pokusmi s časom kontaktu 1 deň. Podobné nerovnovážne správanie bolo pozorované pre simazín, keď po niekoľkých týždňoch od jeho aplikácie do pôdy bolo



v pôdnom roztoku prítomného len 5% simazínu z jeho predpovedanej koncentrácie podľa stanoveného rozdeľovacieho koeficientu pre 1 deň (Scribner et al. 1992). Posledných 20 rokov bolo publikovaných mnoho štúdií realizovaných buď v poľných alebo najčastejšie v dobre kontrolovateľných laboratórnych podmienkach, ktoré zistili štatisticky významné odchýlky od predpokladaného rýchleho ustálenia sorpčnej rovnováhy v pôdach/sedimentoch pre viaceré organické látky rozdielnej povahy, napr. pre 4 kongenéry chlórbenzénov v pôdach (Wu & Gschwend 1986), pre tetrachlóretylén a 1,2,4,5-tetrachlórbenzén v nespevnených sedimentoch nasýtených podzemnou vodou z oblasti Borden (Ontário, Kanada) (Ball & Roberts 1991a), pre dichlórfenol v pôdnej organickej hmote (Xing & Pignatello 1996), pre fenantrén v kolektorských sedimentoch z oblasti Hüntwangen a Horkheim (JZ Nemecko) a v pôdach/sedimentoch a roponosných bridliciach (Huang & Weber 1998; Rügner et al. 1999), pre chlórbenzén, 2,4-D a etylén dibromid (Sharer et al. 2003a,b) a pre ďalšie ako sú atrazín v pôdach (Park et al. 2004), tributylcínicitán v sedimentoch z Austrálie (Burton et al. 2006) a benzidín v sedimentoch (Chen & Nyman 2007). Tieto a ďalšie ukážky miery rozdelenia organických látok v sústave pevná fáza – kvapalná fáza sú prehľadne spracované v tab. 4.1, pričom miera rozdelenia je vyjadrená pomerom rozdeľovacieho koeficientu pre dlhý čas kontaktu k rozdeľovaciemu koeficientu pre krátky čas zotrvania uvažovanej látky v pevnej fáze. Z výsledkov uvedených v tab. 4.1 a zistených v laboratórnych podmienkach vyplýva, že hodnota  $K_d$  sa môže zvýšiť o 30% až o viac ako 10–násobok pri dlhších časoch kontaktu v porovnaní s krátkou dobou v trvaní 1 až 3 dní a to v závislosti od kombinácie rôznych faktorov ako sú fyzikálne a chemické vlastnosti použitej pôdy/sedimentu a organickej chemikálie, experimentálna metodika a i. Jeden z dôležitých faktorov, ktorý bude neskôr diskutovaný v kontexte možných mechanizmov pomalej sorpcie, je veľkosť častíc pevnej fázy. Experimentálne merania potvrdzujú, že rýchlosť sorpcie organických látok vyjadrená kvantitatívne pomocou difúznej rýchlosti ( $D_{\text{eff}}/a^2$ ;  $\text{s}^{-1}$ ) je vyššia pre menšie častice ako pre väčšie (Wu & Gschwend 1986; Ball & Roberts 1991a; Rügner et al. 1999). Z toho vyplýva, že aj rozdeľovacia rovnováha sa ustáľuje za kratší čas v takých sústavách, kde je uvažovaná organická látka v kontakte s menšími časticami. Rýchlosť sorpcie a čas ustálenia sorpčnej rovnováhy významne ovplyvňuje aj hydrofóbnosť organických látok, keď organické látky s vyššími hodnotami  $K_{\text{ow}}$  vykazujú pomalšie ustáľovanie sorpčnej rovnováhy ako tie s nižšími hodnotami  $K_{\text{ow}}$  (Brusseau et al. 1991a).

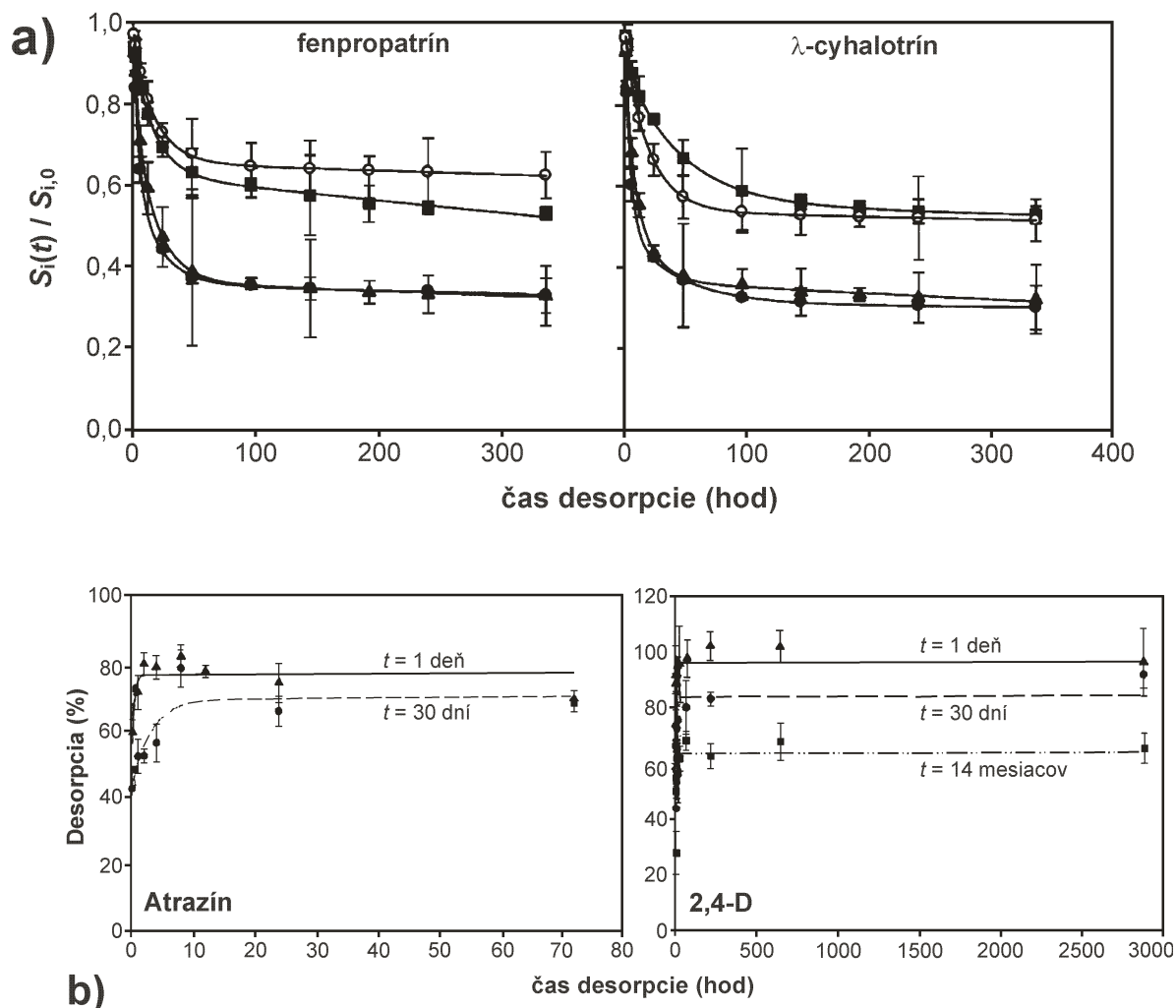
Desorpcia organických látok z pôd a sedimentov do vody, čo je obratený proces k sorpcii, má veľmi podobný priebeh v čase: po počiatocnom rýchlom štádiu nasleduje pomalé štádium uvoľňovania, pričom v mnohých prípadoch určitý podiel organickej chemikálie z jej celkového množstva viazaného pôdou/sedimentom sa nedá vôbec odstrániť ani po veľkom počte opakovaných extrakčných krokov realizovaných v dlhších časových úsekoch. Navyše sa jednoznačne preukázalo, že čím dlhší čas zotrúva daná organická látka v kontakte s pôdou/sedimentom, tým menší je jej späťne uvoľnitelný podiel do vodného roztoku. Podobne, s rastúcim časom kontaktu organickej látky s pôdou/sedimentom sa zvyčajne zvyšuje jej podiel desorbovateľný v pomalom štádiu na úkor podielu uvoľnitelného v rýchlom štádiu desorpčného procesu. V tab. 4.1 sú uvedené príklady z literatúry, z ktorých vidieť, že 10% až 96% organickej látky zostáva viazaná v pevnej fáze aj po aplikácii veľkého počtu za sebou nasledujúcich extrakčných krokov, každý v trvaní aj niekoľkých dní. Všetky tieto výsledky naznačujú, že po počiatocnom rýchlom uvoľnení z pozícií, ktoré sú lokalizované veľmi blízko na rozhraní pevná fáza – vodný roztok, nasleduje pomalé štádium uvoľňovania molekúl organickej látky viazaných pozíciami umiestnenými v určitej vzdialenosti od tohto rozhrania. Je možné, že dlhší čas kontaktu organickej látky s pevnou fázou umožňuje väčšiemu počtu molekúl buď difúzne alebo iným spôsobom migrovať do pozícií vzdialenejších od rozhrania, ktoré sú ukryté niekde vo vnútri pevnej fázy.

S problémom limitovanej desorpcie organických látok z prírodných pevných fáz v čase sa už dlhú dobu stretávajú analyticky chemici pri kvantitatívnej extrakcii organických látok zo vzoriek pôd a sedimentov. Napr. na získanie čo najvyššej, najlepšie 100%–nej výťažnosti paraquátu z pôdy nestačilo použiť konvenčné organické rozpúšťadlá, ale bolo potrebné zabezpečiť až chemické rozpúšťanie pôdnej matrice k tomu, aby sa viazaný paraquát uvoľnil z pôdy (Karickhoff & Brown 1978). Podobne aj na kvantitatívnu výťažnosť účinne sa sorbujúcich neutrálnych organických látok sa musia často aplikovať dlhé časy extrakcie (niekoľko dní), kombinácie viacerých rozpúšťadiel a abrázne techniky premiešavania suspenzií. Karickhoff (1980) zistil pre sorpciu polycyklických aromatických uhlíkovodíkov v sedimentoch, že sorpčný proces bol rýchly (rádovo minúty) a sorpčná rovnováha sa ustálila za niekoľko hodín, no na druhej strane zaznamenal výrazné zmeny v extrakcii sorbovaných PAU s rastúcim časom kontaktu. Po krátkom čase kontaktu (<5 minút) sa dal takmer celý sorbovaný podiel PAU (>90%) ľahko vyextrahovať zo sedimentov priamou extrakciou suspenzií s hexánom trvajúcou približne 3 minúty. Podiel sorbovaných PAU vyextrahovaný touto krátkou extrakciou však klesol na 0,5 po 3–5 hodinách kontaktu so sedimentmi a naďalej sa znižoval v priebehu nasledujúcich niekoľkých dní až sa úplne zastavil na hodnote 0,2–0,4 z celkového sorbovaného množstva PAU v sedimentoch. Viaceré ukážky toho, aký priebeh v čase má desorpcia organických látok z pôd/sedimentov a ako ovplyvňuje čas zotrvania organických chemikálií v pevných fázach mieru a rýchlosť ich desorpcie z týchto pevných fáz sú znázornené na obr. 4.2a,b.

Priebeh desorpcie organických látok z pevnej fázy do vody sa najčastejšie kvantitatívne vyhodnocuje použitím empirickej rovnice, tzv. *dvoj-doménová rýchlostná rovnica prvého poriadku*. Preložením experimentálnych bodov znázorňujúcich bimodálny priebeh desorpcie v čase touto rovnicou sa dajú získať rýchlostné konštanty, ktoré zodpovedajú rýchlosti desorpcie v rýchлом a pomalom štádiu a hodnoty podielov prislúchajúcich uvoľneným množstvám uvažovanej organickej látky v týchto dvoch časových štádiách. Táto rýchlostná rovnica sa matematicky zapisuje nasledovne (Birdwell et al. 2007):

$$\frac{S_i(t)}{S_{i,0}} = \Phi_r \cdot \exp(-k_r \cdot t) + \Phi_p \cdot \exp(-k_p \cdot t); \quad \Phi_p = 1 - \Phi_r \quad (4.1)$$

kde  $S_i(t)$  je zostávajúce sorbované množstvo organickej látky v pevnej fáze po desorpcii v danom čase  $t$  (hmotnosť látky hmotnosť sorbentu<sup>-1</sup>, napr. mg kg<sup>-1</sup>, µg kg<sup>-1</sup>,... atď.),  $S_{i,0}$  predstavuje sorbované množstvo organickej látky v pevnej fáze pred desorpciou,  $\Phi_r$  a  $\Phi_p$  sú podiely organickej látky z jej celkovej koncentrácie, ktoré sa uvoľnia z pevnej fázy v rýchлом a pomalom štádiu desorpcie a  $k_r$ , resp.  $k_p$  sú rýchlostné konštanty prvého poriadku pre rýchle, resp. pomalé štádium desorpčného procesu (čas<sup>-1</sup>, napr. s<sup>-1</sup>, hod<sup>-1</sup>, deň<sup>-1</sup>,...). Pôvodná aplikácia tejto rovnice na kvantitatívny opis priebehu desorpcie v čase sa pripisuje Karickhoff-ovi (1980) a neskôr bola upravená autormi Autenrieth & DePinto (1991), ktorí z tejto rovnice vylúčili člen vyjadrujúci okamžitú rovnováhu rýchlej desorpčnej domény, ako aj autormi Cornelissen et al. (1997a; 2000) a van Noort et al. (2003), ktorí naopak pridali tretí člen do tejto rovnice, t.j. domény, z ktorej sa uvažovaná organická látka uvoľňuje veľmi pomaly.



Obr. 4.2 Vplyv času kontaktu na a) desorpciu dvoch insekticidov na báze pyretrou z riečného sedimentu ( $\bullet$  = 7 dní;  $\blacktriangle$  = 40 dní;  $\blacksquare$  = 100 dní;  $\circ$  = 200 dní) a b) desorpciu dvoch herbicidov z pôdy. Vo všetkých štyroch prípadoch sa s rastúcim časom kontaktu organických látok s pevnou fázou znížila intenzita a rýchlosť ich desorpcie do vodného roztoku. Upravené podľa prác Xu et al. (2008c) a Sharer et al. (2003a).

#### 4.1.1. Mechanizmy pomalej sorpcie–desorpcie

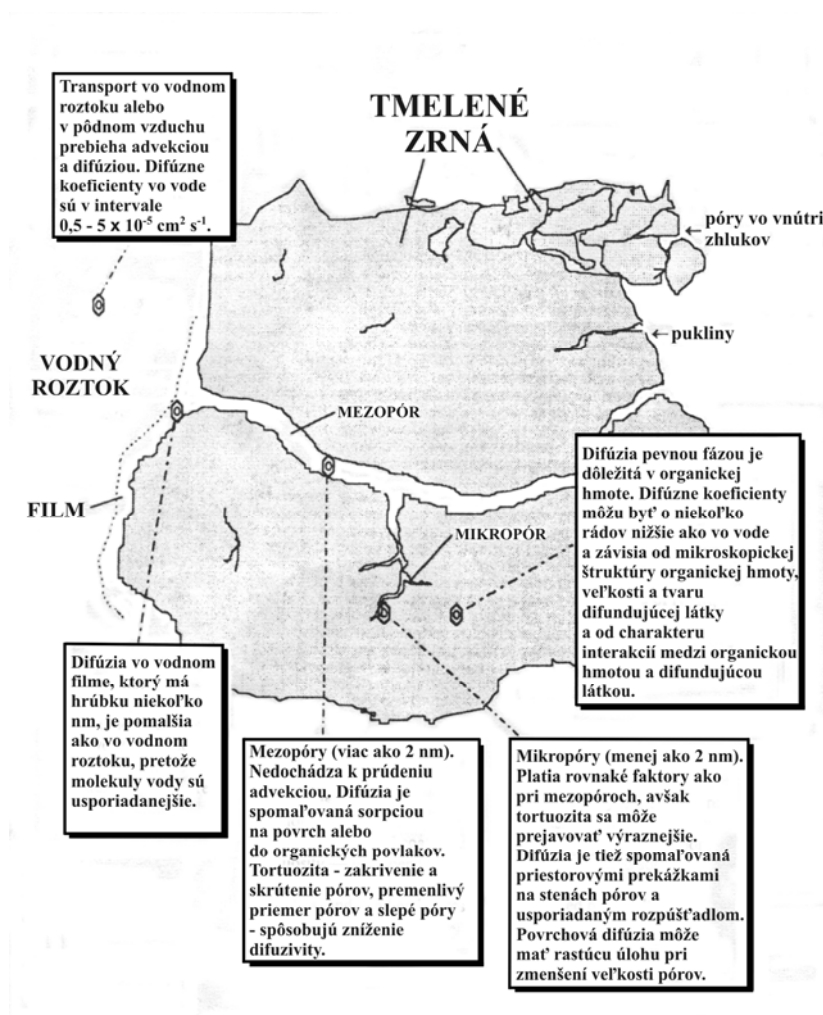
Možné príčiny pomalej sorpcie sú aktivačná energia sorpčných väzieb a molekulová difúzia. Sorpcia môže prebiehať ako fyzikálna adsorpcia na povrch pevnej fázy alebo ako hydrofóbná absorpcia do určitej fázy ako je prírodná organická hmota (podrobnejšie pozri podkapitulu 3.5). Medzimolekulové interakcie pre neutrálne organické látky môžu byť vyvolané rôznymi silami ako sú van der Waalove a Londonove (disperzné), typu dipól–dipól (Coulombove), dipól–indukovaný dipól (Debyeove) a vodíkové väzby, pričom všetky sú bežné pre adsorpciu ako aj absorpciu. V roztokoch sú tieto sily krátkodobé. Napr. priemerný čas existencie vodíkovej väzby  $\text{H}_2\text{O}\cdots\text{NH}_3$  je  $2 \times 10^{-12}$  s (March 1992). Bariéra potenciálnej energie, ktorú treba prekonať, aby mohlo dôjsť k adsorpcii, je pre adsorpciu k rovnému, hladkému a pevnému povrchu obyčajne zanedbateľná a hovorí sa, že adsorpcia je *neaktivovaná* alebo len málo *aktivovaná* a tak by mala prebiehať okamžite (Adamson 1976; Moore 1979). Na druhej strane je však desorpcia takmer vždy aktivovaná. Energia desorpcie ( $E_{\text{des}}^*$ ) je daná súčtom termodynamической energie adsorpcie, ktorá predstavuje hĺbku

bariery potenciálnej energie ( $Q$ ), v ktorej molekula leží pri povrchu a aktivačnej energie adsorpcie ( $E_{ad}^*$ ). Molekula sorbovaná fyzikálne, pre ktorú je  $E_{ad}^* = 0$  a  $Q \leq 40 \text{ kJ mol}^{-1}$ , bude mať čas zotrvania na povrchu približne  $\leq 10^{-6}$  s. Z týchto príčin by malo platiť, že väčšina malých zlúčenín sa bude adsorbovať a desorbovať prakticky okamžite. Avšak, môžu sa objaviť aj také situácie, kedy sú  $E_{ad}^*$  a  $E_{des}^*$  oveľa vyššie. Veľké alebo dlhé molekuly, ktoré môžu interagovať súčasne v mnohých bodoch na povrchu sa môžu uvoľňovať z povrchu ťažšie. Takisto sa môže vyskytnúť určitá priestorová prekážka k adsorpcii alebo desorpcii, napr. póry s tvarom atramentovej fľašky. Nakoniec môže dôjsť ku zmene v sorbente vyvolanej sorbátom a výsledkom je nárast v termodynamicknej energii  $Q$ , ako k tomu dochádza pri viazaní substrátu k enzýmom. Je možné, že tieto pôsobiace adsorpčné sily sa dajú aplikovať na vysvetlenie javov pri kontakte molekúl organických látok s výrazne heterogénnymi médiami ako sú pôdy a sedimenty, aj keď samostatne len ťažko môžu vysvetľovať bežne pozorované dlhodobé sorpčno–desorpčné správanie organických chemikálií. Je mnoho experimentálnych dôkazov vyvracajúcich úlohu väzbových energií adsorpcie pre pozorovaný dlhodobý priebeh sorpcie a desorpcie. Jedným z nich je, že desorpcia hydrofóbnych organických látok z rozpustenej organickej hmoty trvala rádovo niekoľko hodín (Hassett & Millicic 1985) a že polárny pesticíd sa nedal úplne uvoľniť z asociácie s rozpustenou organickou hmotou ani po 4 dňoch (Lee & Farmer 1989). Molekuly rozpustených humínových látok sú práve tou najľahšie preniknuteľnou formou organickej hmoty, pre ktorú sa dajú očakávať len veľmi nízke až zanedbateľné aktivačné energie sorpcie a desorpcie, teda takmer okamžitý priebeh sorpcie alebo desorpcie (Pignatello 1993). Iní autori sa však prikláňajú aj k tejto možnosti. Szecsody & Bales (1989) zaznamenali, že desorpcia substituovaných benzénov počas transportu kolónami, ktoré boli naplnené hydrofóbne upravenými silikagélmi použitím alifatických uhlíkovodíkov rôznej dĺžky a alkylfenolmi, trvala až niekoľko hodín. Konštatovali tiež, že difúzia neumožnila vysvetliť pozorované nízke rýchlosti a naznačili možnosť, že rýchlosť–limitujúcim krokom desorpcie je vznik chemických väzieb. Najnižšiu rýchlosť pozorovali v prípade alkylfenolového silikagélu, čo vysvetlili tvorbou  $\pi$ – $\pi$  väzieb medzi povrchom sorbentu a aromatickými jadrmi substituovaných benzénov.

V súčasnosti sa vysvetlenie fenoménu pomalej sorpcie alebo desorpcie a nemožnosti uvoľniť celý akumulovaný podiel organických látok z pôd/sedimentov do vodného roztoku pripisuje určitému typu difúzie alebo zmenám v štruktúre a usporiadaní organickej hmoty pôd/sedimentov počas prieniku rozpustených molekúl sorbátov. Difúzia naisto hrá dôležitú úlohu, pretože pôdy a sedimenty predstavujú pórovité médiá. Difúzia je náhodný pohyb molekúl vyvolaný koncentračným gradientom (Crank 1975). Prirodzenou vlastnosťou pôd a sedimentov je ich pórovitá povaha, ktorá vzniká zhlukovaním častíc a praskaním kryštálovej mriežky jednotlivých zrn tvoriacich zhluk. Obr. 4.3 schématicky znázorňuje zhluk častíc pôdy/sedimentu a možné typy difúzneho pohybu. Aby molekuly obsadili všetky sorpčné pozície, musia prejsť cez objem okolitého roztoku, cez pomerne stagnantný vodný film, ktorý sa tvorí tesne pri povrchu častíc (difúzia filmom), cez póry v rámci častíc (pórová difúzia) a cez preniknuteľné pevné fázy (difúzia maticou). Premiešavanie suspenzií, ktoré je súčasťou väčšiny nádobkových experimentov zabezpečuje, že difúzia cez roztok nie je rýchlosť–limitujúcim krokom, podobne ani difúzia filmom. Weber & Miller (1988) a Miller & Pedit (1992) zistili, že v dobre premiešavaných nádobkových experimentoch, difúzia filmom zohrávala minimálnu úlohu v rýchlosti sorpcie lindánu a nitrobenzénu sedimentmi nasýtenej zóny a dôležitá bola len pórová difúzia. Z uvedeného príkladu vyplýva, že pri dlhodobých javoch je rýchlosť–limitujúcim krokom najmä difúzia pórmí a maticou.

Vyššie spomenuté pozorovania o priebehu sorpcie a desorpcie v čase sa väčšinou dajú vysvetliť použitím dvoch modelov difúznej kinetiky: (1) **pórová difúzia brzdená sorpciou**

(z anglického „*sorption-retarded pore diffusion*“, skrátene SRPD) a (2) **difúzia organickou maticou** (z anglického „*organic matter diffusion*“, skrátene OMD).



**Obr. 4.3** Schématické znázornenie zhluku pôdných častí a možné typy difúzneho pohybu. Častice sú zvyčajne tvorené zhlukmi menších zrn, ktoré sú tmelené organickou hmotou alebo anorganickým spojivom. Pórovitosť je tvorená priestormi medzi zrnami a puklinami v jednotlivých zrnách. Upravené podľa Pignatello & Xing (1996).

#### 4.1.1.1 Pórová difúzia brzdená sorpciou

Tento kinetický difúzny model je založený na štruktúre horninových častíc ako pórových agregátov jemných minerálnych častíc a prírodnej organickej hmoty. V tomto modeli sa predpokladá, že rýchlosť–limitujúcim krokom pre sorpciu je difúzia molekúl v pórovej vode, ktorá je retardovaná pôsobením lokálnych sorpčných javov na vnútornom povrchu pórov (Wu & Gschwend 1986). Podľa SRPD modelu je závislosť rýchlosti sorpcie (v tomto modeli vyjadrená efektívnym difúznym koeficientom  $D_{\text{eff}}$ ;  $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) nepriamo–úmerná na druhej mocnine polomeru častíc, na tortuozite pórov (vyjadruje zakrivenie a teda dĺžku difúznej dráhy a vzájomné prepojenie pórov), od priestorových prekážok v póroch a od  $K_d$ . Wu & Gschwend (1986) uvádzajú pre výpočet efektívneho difúzneho koeficientu rovnicu v tvare:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D_w \cdot n^2}{(1-n)\rho_s K_d + n} \quad (4.2)$$

kde  $n$  je pórovitosť častíc,  $D_w$  je difúzny koeficient uvažovanej látky vo vode ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) a  $\rho_s$  je špecifická hustota častíc ( $\text{g cm}^{-3}$ ). Je vhodné poznamenať, že rýchlostné konštanty prvého poriadku definované v rovnici (4.1) sa vzťahujú k difúznym koeficientom vo vode prostredníctvom nasledujúceho vzťahu (Shor et al. 2003):

$$k = \frac{D_w}{n^{-1/3} \cdot \left(1 + \frac{\rho_s}{n} \cdot K_{\text{oc}} \cdot f_{\text{oc}}\right) \cdot l^2} \quad (4.3)$$

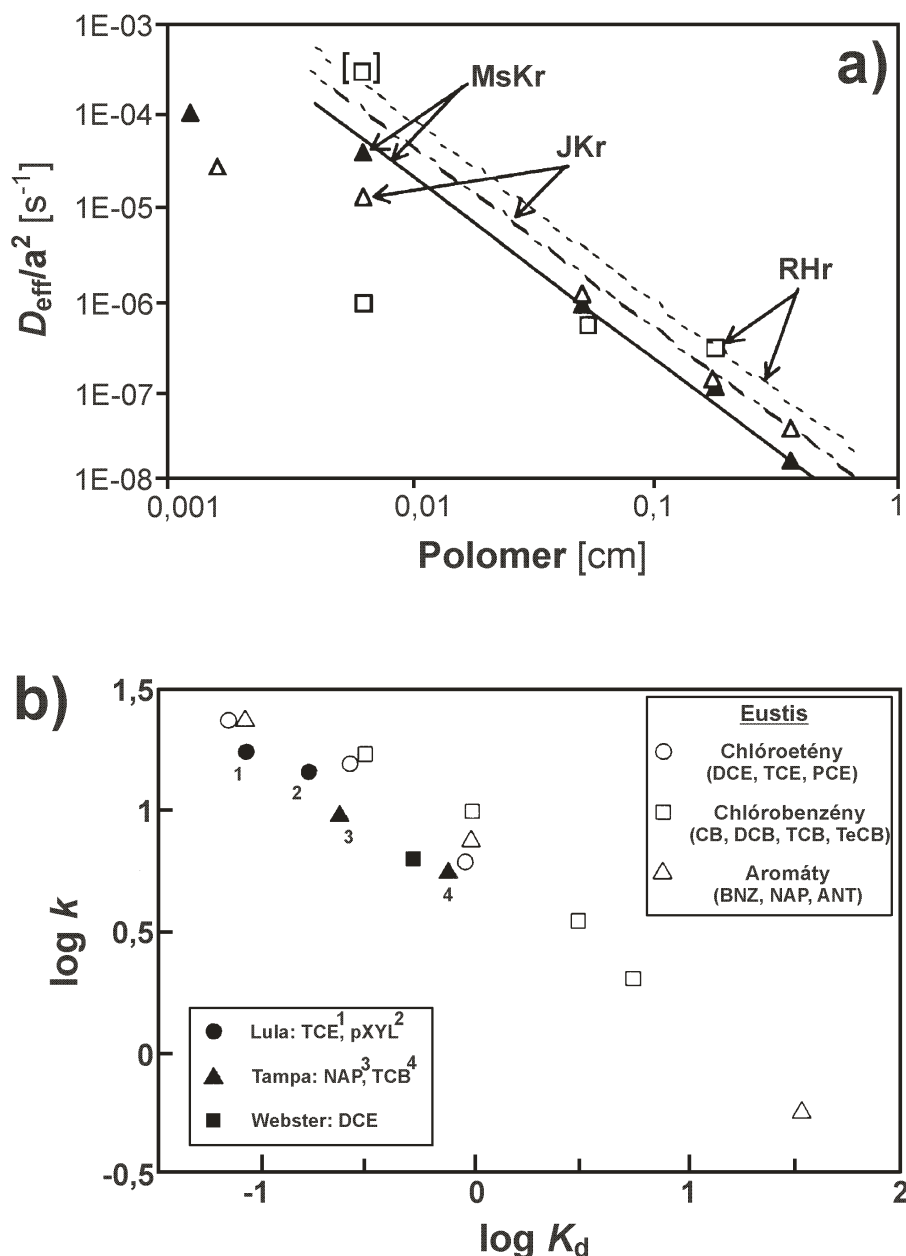
kde  $l$  je charakteristická difúzna dĺžka, ktorá sa zvyčajne vzťahuje k priemernej veľkosti častíc. Táto rovnica ukazuje, že rýchlostná konštanta by mala byť nepriamo–úmerne závislá na  $K_{\text{oc}}$ ,  $f_{\text{oc}}$  a  $l$ . To znamená, že s rastúcou affinitou organickej látky k pevnej fáze ( $K_{\text{oc}}$ ), s rastúcim obsahom organickej hmoty v sorbente ( $f_{\text{oc}}$ ) a s rastúcou difúznou dĺžkou (väčší priemer častíc) sa bude znižovať rýchlosť sorpčno–desorpčných procesov (zniží sa  $k$ ).

Táto modelová predstava o kinetike sorpcie je potvrdená viacerými experimentálnymi zisteniami. V niektorých prípadoch bola nájdená nepriamo–úmerná závislosť rýchlosti ustáľovania sorpčnej rovnováhy od veľkosti častíc (obr. 4.4a) (Wu & Gschwend 1986; Ball & Roberts 1991a; Rügner et al. 1999). K ďalším príkladom, ktoré potvrdzujú uvedený mechanizmus a sú v zhode s odhadmi pomocou rovnice (4.3), patria zistené nepriamo–úmerné závislosti rýchlosti sorpcie od  $K_d$  alebo  $K_{\text{ow}}$  organických látok (Wu & Gschwend 1986; Ball & Roberts 1991a; Karapanagioti et al. 2000), čo znamená, že organická látka, ktorej sorpčná afinita k časticiam je vyššia, dosiahne sorpčnú rovnováhu za dlhší čas ako látka s nižšou sorpčnou afinitou (sorpcia na povrchu pórov znižuje rýchlosť difúzie a tak zvyšuje čas potrebný na dosiahnutie sorpčnej rovnováhy). Po rozomletí pevných vzoriek na jemný prach (zniží sa hodnota  $l$ ) sa zvýšila rýchlosť sorpcie organických látok (Ball & Roberts 1991a,b) ako aj ich desorpcia (Steinberg et al. 1987; Pignatello 1990), pozorovania, ktoré znova podporujú tento teoretický model. V inom prípade Cornelissen et al. (2000) pozorovali, že pomer podielu organických látok desorbovaných v pomalom štádiu k ich podielu v rýchlom štádiu kladne koreluje s ich sorpčnou afinitou, avšak takýto vzťah už nebol nájdený pre rýchlostné konštanty desorpcie v pomalom štádiu (Pavlostathis & Mathavan 1992; Cornelissen et al. 2000).

Na druhej strane však existuje veľa experimentálnych výsledkov, ktoré sa nedajú vysvetliť pomocou SRPD modelu. V mnohých systémoch nebola potvrdená žiadna závislosť rýchlosti sorpcie a desorpcie od veľkosti častíc (Pignatello et al. 1993; Carroll et al. 1994; Farrell & Reinhard 1994; Novak et al. 1994; Li et al. 1996; Cornelissen et al. 1999). Desorpcia rezíduí niektorých pesticídov z pôd bola prakticky nezávislá od veľkosti častíc až do sledovanej veľkosti typickej pre ílovité častice (0,2–2  $\mu\text{m}$ ), čo naznačuje, že dĺžka difúznej dráhy je oveľa menšia ako polomer častíc (Steinberg et al. 1987; Pignatello et al. 1993). Z experimentálnych výsledkov desorpcie etylén dibromidu z pôdy, Steinberg et al. (1987) urobili kvantitatívny odhad efektívneho difúzneho koeficientu na  $10^{-17}$  až  $10^{-16} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ , hodnoty, ktoré sú až o 9 desatinných miest nižšie ako hodnoty  $D_{\text{eff}}$  podľa rovnice (4.2). Je preto pravdepodobné, že rýchlosť desorpcie závisela aj od geometrie pórov, ich tortuozity a prítomných priestorových prekážok. Jeden z možných dôvodov by mohol byť aj nerovnomerné rozloženie sorpčnej kapacity v rámci agregátu častíc, čo sa zdá logické, pretože pôdne agregáty pozostávajú z častíc rôznej chemickej povahy, avšak závislosť desorpcie od veľkosti častíc nebola pozorovaná ani v prípade výrazne homogénneho silikagelového sorbentu (Farrell & Reinhard 1994). Birdwell et al. (2007) vo svojej rešeršnej práci ukázali, že rýchlosť desorpcie neutrálnych organických látok musí byť kontrolovaná

## KAPITOLA 4

rozličnými fyzikálnymi a chemickými procesmi, nielen difúznymi, pretože hodnoty rýchlostných konštánt pre desorpciu, zozbierané z mnohých literárnych zdrojov, neboli vôbec v akomkoľvek štatistickom vzťahu s  $K_{oc}$ ,  $f_{oc}$  a  $D_w$ , čo odporuje teoretickým odhadom podľa rovnice (4.3). Ukázali, že len teplota a čas kontaktu signifikantne a univerzálne ovplyvňujú rýchlosť desorpcie neutrálnych organických látok, pričom s rastúcou teplotou sa zvyšuje rýchlosť desorpcie z pevnej fázy (Cornelissen et al. 1997b, 2000; Werth & Reinhard 1997; Johnson & Weber 2001) a naopak s rastúcim časom kontaktu uvažovaných organických látok s pevnou fázou sa znižuje rýchlosť ako aj miera ich desorpcie (Cornelissen et al. 1997c; Pignatello & Lu 2002; Allan et al. 2006; Moermond et al. 2007; Xu et al. 2008c; Zhou et al. 2010).



**Obr. 4.4** a) Vplyv polomeru častíc sladkovodných sedimentov na konštantu difúznej rýchlosti pre fenantrén a b) vplyv sorpčného rozdeľovacieho koeficientu na rýchlosť sorpcie organických látok v pôdach (DCE – 1,2-*trans*-dichlóretén; TCE – trichlóretén, PCE – tetrachlóretén; pXYL – *para*-xylén; BNZ – benzén; CB – chlórbenzén; DCB – 1,3-dichlórbenzén; TCB – 1,2,4-trichlórbenzén; TeCB – 1,2,3,4-tetrachlórbenzén; NAP – naftalén; ANT – antracén). Upravené podľa prác Rügner et al. (1999) a Brusseau et al. (1991a).

Z uvedených často protirečivých argumentov sa zdá, že musí existovať aj iný rýchlosť–určujúci krok pre sorpciu a desorpciu neutrálnych organických látok v prírodných sorbentoch. Viacero pozorovaní je možné vysvetliť pomocou kinetického difúzneho modelu, ktorý predpokladá, že difúzia cez prírodnú organickú hmotu je rýchlosť–limitujúcim krokom sorpcie a desorpcie neutrálnych organických látok, preto sa označuje v literatúre pojmom „difúzia organickou maticou“.

### 4.1.1.2 Difúzia organickou maticou

Prírodná organická hmota akéhokoľvek pôvodu je hlavný sorbent pre neutrálne organické látky. Prevládajúca, humusová organická hmota vystupuje buď vo forme povlakov na povrchu pevných častíc alebo vo forme diskretných častíc. Táto predstava je potvrdená nasledujúcimi zisteniami: (a) s rastúcim obsahom organickej hmoty v prírodných sorbentoch sa znížili hodnoty veličín vyjadrujúcich desorbovaný podiel organickej látky a rýchlosť desorpcie (Nkedi-Kizza et al. 1989; Pignatello et al. 1993; Carroll et al. 1994), (b) prítomnosť organických rozpúšťadiel schopných vyvolať zväčšenie objemu prírodnej organickej hmoty výrazne zvýšila rýchlosť desorpcie (Freeman & Cheung 1981; Brusseau et al. 1991b), (c) vyššia sorpčná afinita organických látok k organickej matici (vyššie hodnoty  $K_d$ , resp.  $K_{ow}$ ) znížila rýchlosť ich difúzie organickou hmotou (obr. 4.4b) (Brusseau et al. 1991a; Rounds et al. 1993) a (d) zníženie rýchlosti desorpcie organických látok schopných tvoriť vodíkové väzby s funkčnými skupinami na organickej hmote (Brusseau & Rao 1991). Všetky tieto výsledky sa v princípe dajú vysvetliť aj teóriou SRPD, ak by sa predpokladalo, že jediný aktívny sorbent v póroch sú vlastne povlaky organickej hmoty na vnútorných stenách týchto pórov.

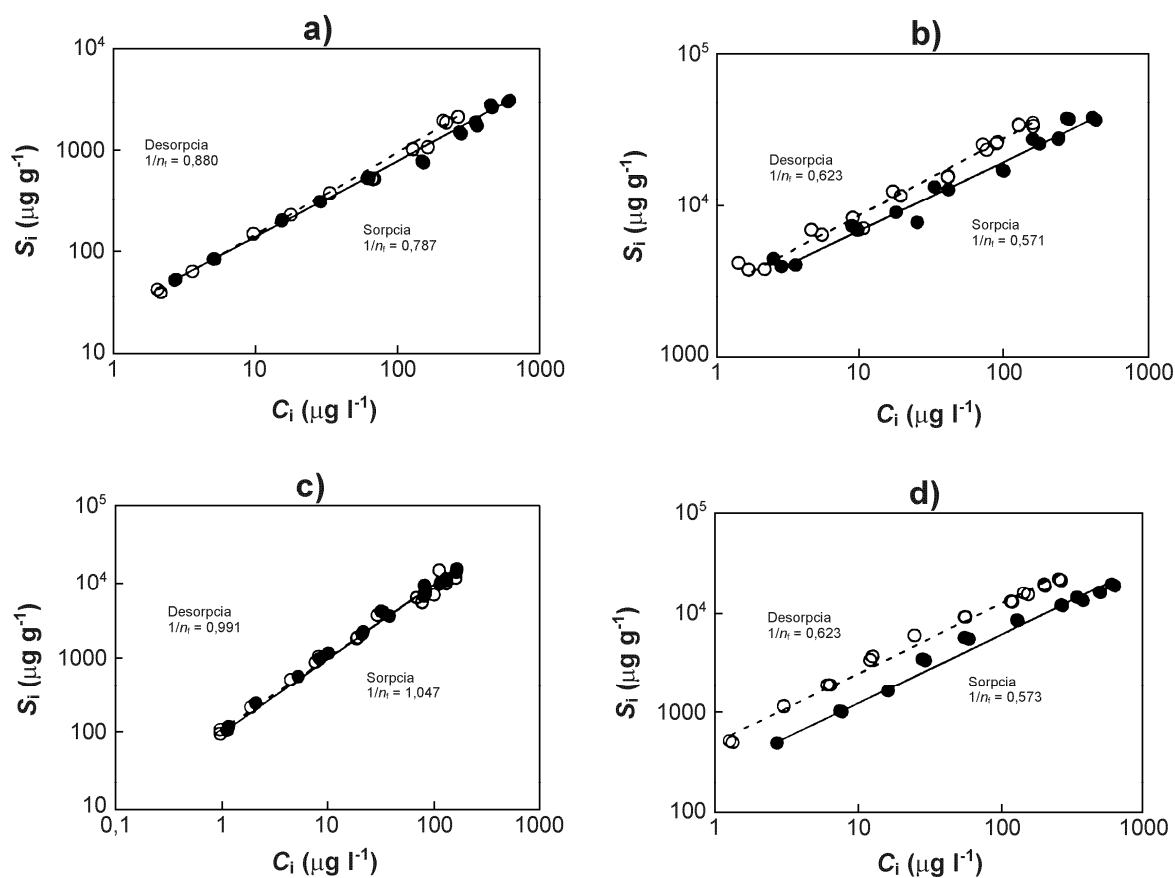
Efektívne difúzne koeficienty zistené z desorpcie rezíduí organických látok ako aj sorpcie v pôdach, sedimentoch a extrahovaných humínových látkach sú väčšinou veľmi variabilné, rádovo v intervale od  $10^{-21}$  až do  $10^{-8}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  (Steinberg et al. 1987; Ball & Roberts 1991b; Carroll et al. 1994; Grathwohl & Reinhard 1993; Werth & Reinhard 1997; Shih 2007). Veľmi pozoruhodné je, že tieto hodnoty sú veľmi podobné hodnotám  $D_{\text{eff}}$  organických látok v synteticky pripravených organických polyméroch. Napr. hodnoty  $D_{\text{eff}}$  v polyméroch pri 25–30°C pre tetrachlórmetán ( $\text{CCl}_4$ ), ktorého molekula má priemer 0,55 nm, sa pohybujú v širokom intervale, od  $10^{-7}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  v amorfných polyméroch (napr. polyetylén), do  $10^{-17}$   $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$  v mikrokryštalických polyméroch ako je polyvinyl chlorid (Berens 1989). V súčasnosti sa stavba humínových látok a iných prírodných organických materiálov mnohokrát pripodobňuje stavbe syntetických polymérov, ktoré pozostávajú z dvoch štruktúrnych domén: z amorfnej, ľahko preniknuteľnej domény (tzv. „rubbery“) a mikrokryštalickej, kondenzovanej domény (tzv. „glassy“) (Weber et al. 2001). V nedávnej dobe sa zistilo, že pri určitej teplote, ktorá je charakteristická pre daný humínový materiál, dochádza k zmenám v stavbe humínových látok spojené so zánikom a premenou mikrokryštalickej domény na amorfnú doménu, presne ako v syntetických polyméroch (LeBoeuf & Weber 1997, 2000a,b). Ukážka podobnosti v sorpčno–desorpčnom správaní prírodných sorbentov a syntetických polymérov je uvedená na obr. 4.5. Obr. 4.5a a 4.5b ilustrujú výrazný rozdiel medzi sorpčnou a desorpčnou izotermou pre vzorku uhlia, ktorá tu predstavuje ťažšie prístupný, kondenzovaný, mikrokryštalický stav prírodnej organickej hmoty, a pomerne žiadny rozdiel pre humínové kyseliny za danej teploty (25°C) reprezentujúce viac otvorený, amorfný stav prírodnej organickej hmoty. Takéto správanie je analogické k tomu pre mikrokryštalický polymér (PPMA) a amorfný polymér (PBMA) pri 25°C (obr. 4.5c,d). Shih (2007) stanovil hodnoty difúzných koeficientov trichlóretylénu



v humínových kyselinách spadajúce do veľkosti rádovo  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> pre sorpciu a  $10^{-9}$  cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> pre desorpciu. Sú o niečo nižšie v porovnaní s difúznymi koeficientmi pre penetráciu viacerých prchavých organických látok do prírodnej gummy (Schneider et al. 1994; Guo et al. 1995), pravdepodobne v dôsledku menšej flexibility a otvorenosti humínových kyselín. Aj keď určité podobnosti medzi prírodnou organickou hmotou a syntetickými polymérmi sú očividné (obr. 4.5), predstava, že prírodná organická hmota sa správa ako polymér môže platiť len do určitej miery, pretože prírodná organická hmota je čo do vlastností veľmi rozdielna, dokonca aj v rámci rovnakého zdrojového materiálu. Navyše jej stavba a sorpčné vlastnosti môžu byť výrazne ovplyvnené prítomnosťou minerálov pôd/sedimentov (Laird et al. 1994; Murphy et al. 1990, 1994; Simpson et al. 2001; Polubesova et al. 2008, 2009). Napriek tomu, súčasné výsledky silne podporujú myšlienku polymérneho konceptu prírodnej organickej hmoty a difúzie organickou maticou ako rýchlosť–limitujúceho kroku pre sorpciu a desorpciu organických látok v pôdach a sedimentoch. Huang & Weber (1998) zistili, že ustáľovanie sorpčnej rovnováhy fenantrénu bolo pomerne rýchle (1 až 90 dní) v sorbentoch obsahujúce len amorfnú, humínovú organickú hmotu, ktorej stavba umožňuje rýchlu difúziu migráciu rozpustených molekúl, zatiaľ čo v sorbentoch obohatených o mikrokryštalické formy organickej hmoty (kerogén) bola sorpčná rovnováha dosiahnutá oveľa neskôr ( $\geq 182$  dní). Navyše autori preukázali, že pri vyššej koncentrácii fenantrénu v roztoku sa sorpčná rovnováha ustálila oveľa rýchlejšie ako keď sa experimenty uskutočnili s nízkou počiatkovou koncentráciou. Tieto výsledky boli v úplnej zhode so správaním molekúl organických látok v syntetických polyméroch, a preto predpokladajú, že difúzia organickou hmotou v jej odlišnej konfigurácii (amorfná, ľahko prenikateľná doména a mikrokryštalická, kondenzovaná) je mechanizmus, ktorý determinuje celkovú rýchlosť sorpcie neutrálnych organických látok v pôdach a sedimentoch. Takéto vysvetlenie sa dá použiť aj na výsledky štúdie Karapanagioti et al. (2000), ktorí pozorovali pomerne vysoké difúzne rýchlosti a rýchle ustálenie sorpčnej rovnováhy fenantrénu v časticiach s amorfnou organickou hmotou, avšak v časticiach pozostávajúcich aj z rôznych druhov uhlia môže ustáľovanie sorpčnej rovnováhy trvať veľmi dlhý čas ( $\gg 100$  dní), v súlade s nízkymi hodnotami difúznej rýchlosti fenantrénu v tomto druhu častíc. V mikrokryštalických syntetických polyméroch dochádza pri vyšších koncentráciách difundujúcej organickej látky k relaxácii (zoslabeniu) a popraskaniu štruktúry a výsledkom je zmena mikrokryštalických domén na amorfné domény, v ktorých prebieha difúzia (resp. sorpcia) rýchlejšie (Koenig 2003). Tieto zmeny ovplyvňujú tak rozpustnosť difundujúcej látky ako aj difúziu rýchlosť, čo sa prejavuje bimodálnym priebehom difúzie, podobne ako sa to pozoruje pre priebeh sorpcie a desorpcie organických látok v čase v mnohých reálnych sústavách pôda/sediment – vodný roztok (Carroll et al. 1994). Koncentrácie organických látok v horninovom prostredí môžu byť niekedy dosť vysoké (priesaky zo skládok, vyliatie pri priemyselných nehodách a pod.) k tomu, aby prebehli takéto zmeny v stavbe prírodnej organickej hmoty. Prítomnosť organických rozpúšťadiel dokáže tiež vyvolať takéto zmeny. Napr. prítomnosť metanolu zvýšila rýchlostné konštanty desorpcie diurónu a polycyklických aromatických uhlíkovodíkov (Brusseau et al. 1991b).

Na záver možno konštatovať, že pri sorpcii a desorpcii organických látok v horninovom prostredí sa pravdepodobne uplatňujú obidva vyššie diskutované mechanizmy súčasne. Difúzia organickou maticou (OMD) môže byť prevládajúci fenomén v pôdach/sedimentoch, ktoré majú dostatočný obsah organickej hmoty a nízky stupeň agregácie, zatiaľ čo pórová difúzia brzdená sorpciou (SRPD) môže prevládať v pôdach/sedimentoch s opačnými charakteristikami. Pomalé uvoľňovanie organických látok z kremitých zŕn naznačuje, že minerálny podiel pôd/sedimentov zohráva veľmi významnú úlohu. Dodnes však zostáva nevyriešená otázka, akým podielom prispievajú tieto

mechanizmy k sorpcii/desorpcii v prírodných sorbentoch a prečo je desorpcia obyčajne pomalšia ako opačný proces sorpcia.



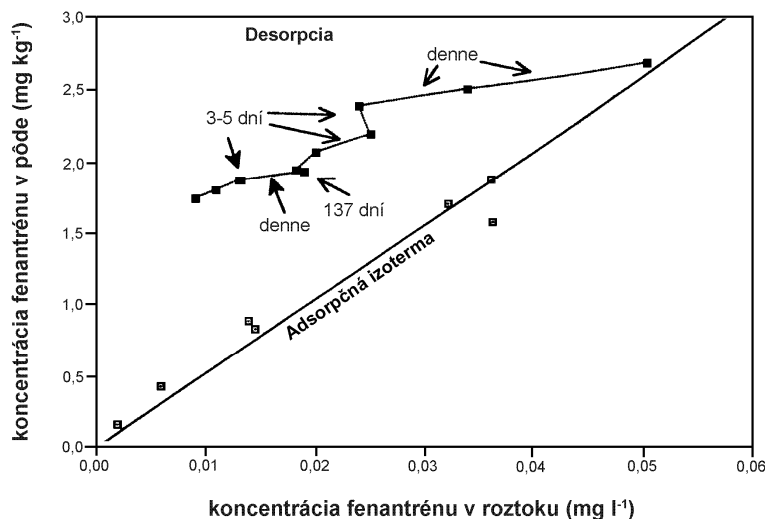
**Obr. 4.5** Porovnanie sorpčného (●) a desorpčného (○) správania fenantrénu v prírodných organických materiáloch s jeho správáním v syntetických polyméroch pri teplote 25°C ( a) humínové kyseliny; b) uhlie; c) amorfny polymér PBMA; d) mikrokryštálny polymér PPMA ). Prevzaté z a upravené podľa LeBoeuf & Weber (2000b).

#### 4.1.1.3 Uzavretie a izolácia v dôsledku rekonfigurácie pevnej fázy

Tieto dva vyššie diskutované kinetické difúzne modely stále však nedokážu uspokojivo vysvetliť prečo je sorpcia organických látok pomerne rýchla, zatiaľ čo opačný proces – desorpcia – prebieha oveľa pomalšie a určitý podiel z celkového naviazaného množstva organickej látky sa nedá vôbec uvoľniť späť do vodného roztoku ani po desiatkach sekvenčne aplikovaných krokoch, každý trvajúci niekoľko dní až týždňov kvôli tomu, aby sa zabezpečilo dosiahnutie rovnovážneho stavu v každom desorpčnom kroku. Časť organickej látky zostáva tak nenávratne viazaná v rámci pôd a sedimentov, ktorá sa v odbornej literatúre označuje pojmom „*nevratne (ireverzibilne) viazaná*“. Kan et al. (1994, 1997) and Fu et al. (1994) uskutočnili celú radu detailných rovnovážnych sorpčno–desorpčných experimentov s neutrálnymi organickými polutantmi v sedimentoch. Pre všetky sledované neutrálne organické polutanty (naftalén, fenantén a 2,2',5,5'-tetrachlórobifenyl) pozorovali rýchle ustálenie sorpčnej rovnováhy približne za 1 až 4 dni, avšak 30–50%-ný podiel z celkového naviazaného množstva týchto polutantov bol úplne rezistentný voči desorpcii aj po použití veľkého počtu za sebou nasledujúcich rovnovážnych desorpčných krokov v celkovom trvaní

## KAPITOLA 4

6 mesiacov. Ukázali, že takéto sorpčno–desorpčné správanie sa nedá vysvetliť žiadnou z dovtedy formulovaných teórií o sorpčno–desorpčnej kinetike organických látok v pôdach/sedimentoch. Z nich vyplýva, že čas, za ktorý sa uvoľní 50%-ný podiel organickej látky z celkového viazaného množstva v sedimente je približne 0,04–0,07 hod., avšak v skutočnosti Kan et al. (1994) zistil 22–65 dní, teda časy až 40000–krát vyššie ako vypočítané. Obr. 4.6 znázorňuje adsorpčnú izotermu fenantrénu ako aj jeho desorpčnú izotermu meranú z bodu na adsorpčnej izotermе, ktorý predstavuje najvyššie sorbované množstvo fenantrénu v sedimente. Väčšina po sebe nasledujúcich desorpčných krokov trvala 1 až 5 dní, avšak pri piatom desorpčnom kroku bol rovnovážny čas predĺžený až na 137 dní.



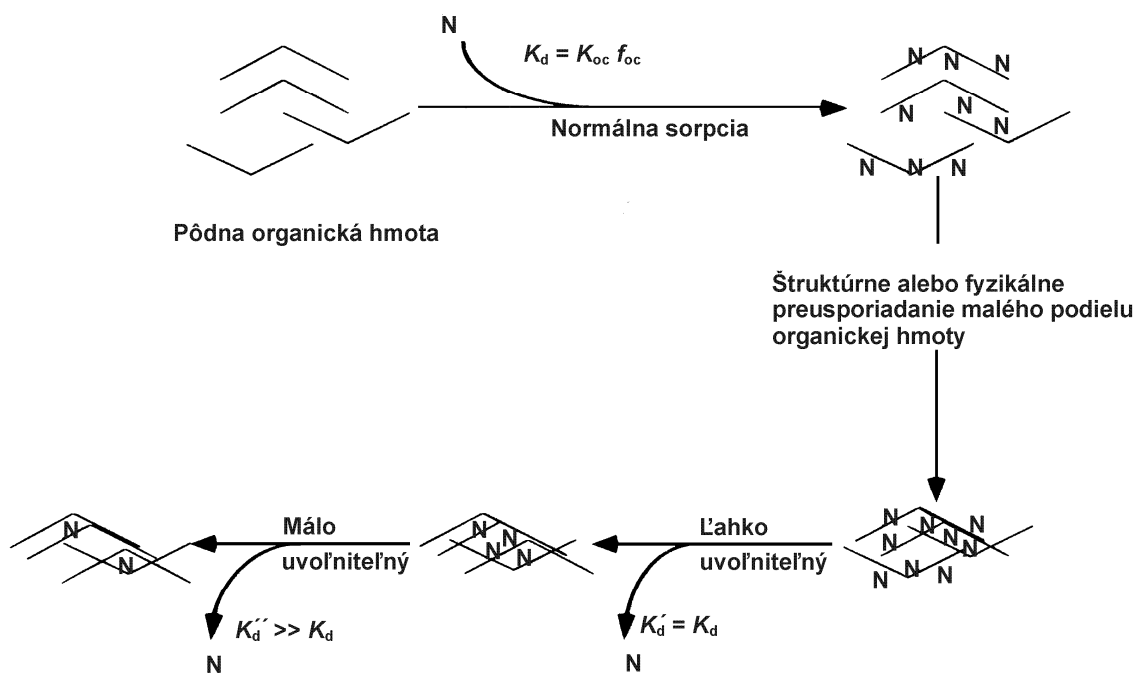
**Obr. 4.6** Adsorpčná a desorpčná izoterma fenantrénu v sedimente. Čas kontaktu fenantrénu so sedimentom počas adsorpcie bol 7–20 dní a čas desorpcie sa pohyboval od jedného dňa do 137 dní. Na vyvolanie desorpcie v jednotlivých krokoch sa 60% vodného roztoku vymenilo za čistú vodu. Podľa práce Kan et al. (1994).

Je zjavné, že priebeh desorpcie sa úplne odlišuje od priebehu sorpcie. Ak by sa použila rovnica (4.4):

$$\text{desorbovaný podiel \%} = \left[ \frac{r}{K_d \frac{m}{V} + (1-r)} \right] \sum_{i=1}^n f^i \times 100\% \quad (4.4)$$

ktorá bola odvodená z predpokladu, že desorpcia je ideálne vratný (reverzibilný) proces (*pozn.* na obr. 4.6 by sa to prejavilo tak, že desorpčná izoterma by splyvala s adsorpčnou izotermou), potom by sa mal desorbovať 83%-ný podiel fenantrénu späť do vodného roztoku po deviatich krokoch, hoci reálne sa za 178 dní uvoľnil len 38%-ný podiel z jeho celkového sorbovaného množstva. Takéto rozdiely medzi priebehom sorpcie a desorpcie boli opakovane zaznamenané v mnohých ďalších štúdiách pre rôzne organické látky (Kan et al. 1998, 2000; Chen et al. 2000; Duan et al. 2008; Yang et al. 2008c). Na základe týchto experimentálnych výsledkov Kan et al. (1997) navrhli koncepčný dvoj–fázový adsorpčný model, v ktorom po adsorpcii organickej látky sa určitá časť stáva nevratne (ireverzibilne) viazaná ako je to schématicky znázornené na obr. 4.7. Toto nevratné viazanie môže byť spôsobené oklúziou organických látok, ktorá je zapríčinená zmenami v stavbe organickej hmoty alebo v dôsledku fyzikálneho preusporiadania organickej hmoty po adsorpcii

organických látok. Výsledkom je uzavretie molekúl adsorbovanej organickej látky v pozmenenej štruktúre a stavbe organickej hmoty, ktoré sa nedajú opätovne obnoviť.



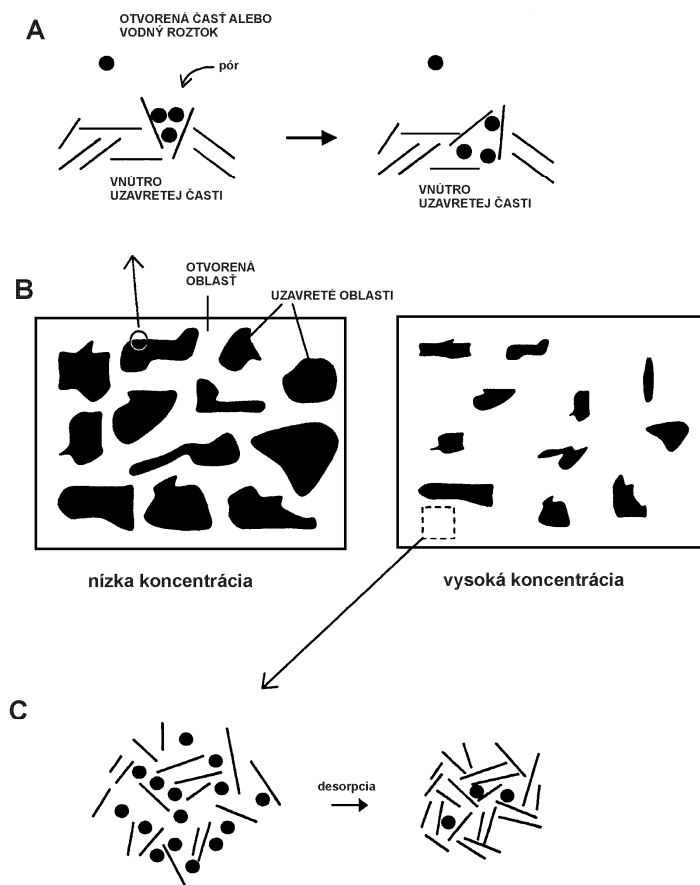
**Obr. 4.7** Schématické znázornenie koncepčného dvoj-fázového modelu nevratnej adsorpcie neutrálnych organických látok v pôdach a sedimentoch na príklade naftalénu. Naftalén sa viaže v organickej hmote prostredníctvom hydrofóbných interakcií. Po adsorpcii sa určitý podiel naftalénu stáva nevratne viazaný. Upravené podľa práce Kan et al. (1997).

Podobný mechanizmus navrhli aj Braida et al. (2003) a Sander & Pignatello (2009) pre rôzne organické materiály, ku ktorým patria humínové látky a mnohé z foriem reziduálneho uhlíka ako drevné uhlie, uhlie, sadze a i. Pomocou experimentálnych meraní ukázali, že v prvej fáze počas sorpcie, molekuly organickej látky ako sorbujúcej látky začnú obsadzovať mikropóry (resp. dutiny), ktoré sú v kontakte s vodnou fázou. V dôsledku prítomnosti adsorbovaných molekúl dochádza k určitému preskupeniu polyaromatických vrstiev a k expanzii niektorých pórov bez ich rozrušenia, čo sa makroskopicky prejaví zväčšením objemu pevnej matrice. Expanziou pórov sa otvárajú nové migračné cesty pre prenikanie molekúl organickej látky do predtým izolovaných vnútorných pozícií. V ďalšej fáze, v desorpčnom štádiu, uvoľňovanie organickej látky z pevnej fázy vyvoláva kontrakciu pórov a teda znovutvorenie izolovaných pozícií na úkor otvorených. V priebehu tejto zmeny môže časť molekúl organickej látky zostať uzavretá v tvoriacich sa izolovaných častiach pevnej matrice, pretože okolo nich dochádza ku kolapsu polyaromatickej štruktúry pevnej matrice. Schématicky je táto predstava znázornená na obr. 4.8. Týmto spôsobom sú molekuly organickej látky totálne a nenávratne izolované od okolia, neuvolňiteľné späť do vodného roztoku a teda aj nedostupné pre akékoľvek ďalšie procesy ako biodegradácia a bioakumulácia v rastlinách a živočíchoch.

Rovnovážne desorpčné izotermy majú typicky taký tvar ako je to znázornené na obr. 4.9. Najprv po niekoľkých krokoch rovnovážnej desorpcie, desorpčná izoterma má strmý sklon zodpovedajúci sklonu sorpčnej izotermy, čo znamená, že v tejto prvej fáze sa uvažovaná organická látka uvoľňuje pomerne ľahko a rýchlo, avšak v ďalšej fáze sa jej sklon znižuje a výrazne sa odchyľuje od príslušnej sorpčnej izotermy. Je to z toho dôvodu, že

## KAPITOLA 4

v tejto druhej fáze sa zvyšková organická látka viazaná v pevnej fáze čoraz ťažšie uvoľňuje do vodného roztoku, resp. keď už ďalšie namerané body desorpčnej izotermy sú takmer rovnobežné s osou  $x$ , uvoľňovanie látky sa takmer úplne zastavilo a môže ísť o podiel organickej látky, ktorý je nevratne viazaný pevnou fázou. Takéto desorpčné izotermy často vyhovujú dvojdoménovej rovnovážnej desorpčnej rovnici, ktorú odvodili Chen et al. (2000), práve na základe mnohokrát pozorovanej prítomnosti nevratne (ireverzibilne) viazaného podielu organických látok v prírodných sorbentoch aj po aplikácii veľkého počtu za sebou idúcich rovnovážnych desorpčných krokov.



**Obr. 4.8** Schématická reprezentácia uzavretia molekúl organickej látky v prírodných organických materiáloch. A – prienik molekúl organickej látky do uzavretých oblastí v častici drevného uhlia; B – objem uzavretých oblastí v sorbente sa zmenší, keď rastie vonkajší tlak vyvolaný molekulami organickej látky; C – určité otvorené oblasti sa v priebehu desorpcie zatvárajú, jav, ktorý zabraňuje ďalšiemu uvoľňovaniu molekúl organickej látky. Niektoré molekuly organickej látky sú nevratne uzavreté v tvoriacej sa uzavretej oblasti. Prezaté z a upravené podľa Braida et al. (2003).

Táto rovnica sa zapisuje v nasledujúcom tvare:

$$S_i = K_{oc} f_{oc} C_i + \frac{K_{oc}^{ir} f_{oc} (f \cdot S_{max}^{ir}) C_i}{(f \cdot S_{max}^{ir}) + K_{oc}^{ir} f_{oc} C_i} \quad (4.5)$$

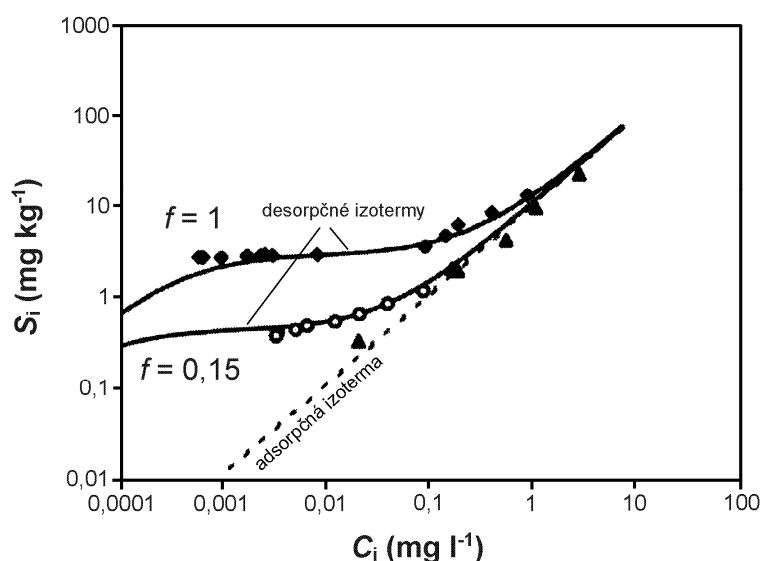
kde  $K_{oc}$  a  $K_{oc}^{ir}$  sú rozdeľovacie koeficienty normalizované na organický uhlík pre ľahko uvoľniteľnú doménu a pre nevratnú, desorpcii odolávajúcu doménu ( $l \text{ kg}^{-1}$ ),  $S_{max}^{ir}$  je maximálna kapacita, ktorá vyjadruje maximálne množstvo viazanej organickej látky v pevnej fáze, ktoré sa nedá odtiaľ desorbovať ( $\text{mg kg}^{-1}$ ) a  $f$  je bezrozmerný faktor ( $0 < f \leq$

## KAPITOLA 4

1), ktorý udáva to do akej miery je  $S_{\max}^{\text{ir}}$  obsadená. Hodnota  $K_{\text{oc}}$  je približne rovná hodnote  $K_{\text{oc}}$  zistenej pre sorpciu. Na základe analýzy viac ako 50 dátových súborov sa ukázalo, že rozdeľovací koeficient  $K_{\text{oc}}^{\text{ir}}$  je konštantný a má hodnotu  $\log K_{\text{oc}}^{\text{ir}} = 5,92 \pm 0,16$  pre všetky nepolárne, neionizovateľné, hydrofóbne organické látky ako sú chlórované benzény a polycyklické aromatické uhľovodíky, ktorých sorpčné interakcie majú charakter Londonových a van der Waalsových síl, a pre rozdielne prírodné sorbenty (pôdy, sedimenty, formy reziduálneho uhlíka, atď.) (Kan et al. 1994, 1997, 1998; Hunter et al. 1996; Chen et al. 2000, 2002). Veľkosť  $S_{\max}^{\text{ir}}$  sa dá vypočítať z nasledovnej rovnice (Chen et al. 2000):

$$S_{\max}^{\text{ir}} = f_{\text{oc}} (K_{\text{ow}} \cdot S_{\text{w}})^{0,534} \quad (4.6)$$

kde  $S_{\text{w}}$  je rozpustnosť uvažovanej organickej látky vo vode ( $\text{mg l}^{-1}$ ).



**Obr. 4.9** Diagram znázorňujúci vypočítané desorpčné izotermy lindánu z pôdy (súvislé krivky) pomocou dvoj–doménovej desorpčnej rovnice (4.5) a vypočítanú adsorpčnú izotermu (čiarkovaná priamka). Body sú experimentálne výsledky. Prevzaté z Yang et al. (2008c).

Výsledky prezentované na obr. 4.9 a v ďalších štúdiách podávajú aspoň makroskopické dôkazy o tom, že podiel organickej látky, ktorý odoláva desorpcii je skôr výsledkom určitého fyzikálneho uzavretia molekúl buď v dôsledku preusporiadania organickej matrice po sorpcii alebo deformácie pórových priestorov ako výsledkom difúzných procesov a to z viacerých dôvodov: (1) sorpčná i desorpčná rovnováha bola dosiahnutá v krátkom čase (v intervale 1–7 dní), (2) rezistencia voči desorpcii nie je len javom pre pôdy a sedimenty znečistené organickými látkami, ale aj pre pôdy/sedimenty, do ktorých boli v laboratóriu pridané organické látky a po krátkom čase kontaktu podrobené desorpcii a (3) zatiaľ čo stanovené sorpčné izotermy plne vyhovujú lineárnej a Freundlichovej adsorpčnej izoterme, desorpčné izotermy sa dajú kvantitatívne opísať len pomocou dvoj–fázových desorpčných izoteriem [napr. rovnica (4.5)], z čoho vyplýva, že sorpcia a desorpcia je kontrolovaná úplne odlišnými mechanizmami.

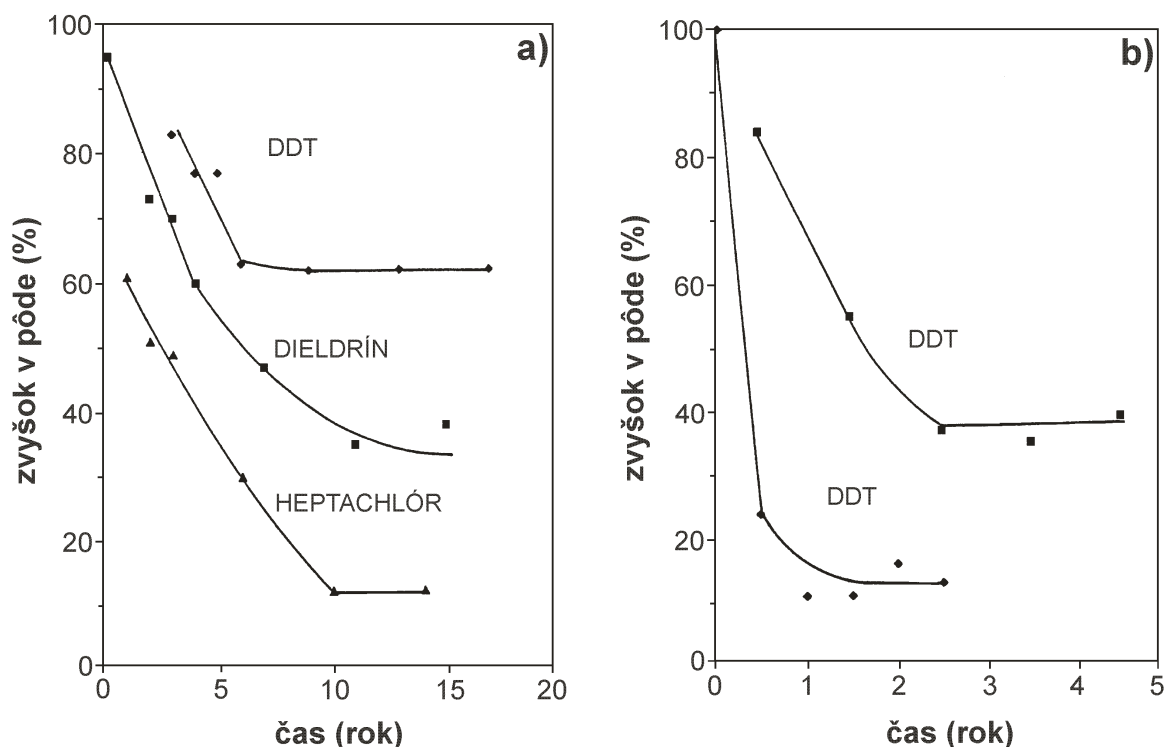
### 4.1.2. Bioprístupnosť a čas kontaktu

Bez ohľadu na to, ktorý z mechanizmov je rýchlosť–určujúcim krokom sorpcie a desorpcie v záujmovej oblasti alebo, ktorý je dôležitejší pre danú pôdu/sediment, dôsledok pre bioprístupnosť a toxicitu uvažovaných cudzorodých organických látok je vždy rovnaký. Molekuly organických látok, ktoré sú dlhodobo prítomné v pôde/sedimente, sú termodynamicky izolované od okolia a je úplne jedno, ktorý z mechanizmov to spôsobuje. V tomto izolovanom stave je organická látka z väčšej časti neprístupná pre príjem mikroorganizmami, rastlinami a živočíchmi. Táto fyzikálna izolácia organických látok dlhodobo zotrúvajúcich v pôdach/sedimentoch a ich veľmi pomalá migrácia do biologicky neprístupných miest sú najvýznamnejšie okolnosti v hodnotiacom procese environmentálneho rizika xenobiotík v pôdach a sedimentoch.

Tak ako dochádza s rastúcim časom kontaktu organických chemikálií s pôdou/sedimentom k posunu v sorpcii a desorpcii, rovnako sa objavujú aj zmeny v rýchlosti a miere odbúravania organických látok, v ich bioprístupnosti do mikroorganizmov, bezstavovcov, cicavcov a rastlín a v toxicite. Základný predpoklad, aby boli molekuly organickej látky dostupné pre biotu je, že sa musia najprv abiotickými procesmi uvoľniť z naviazaného stavu v pôde/sedimente do roztoku, hoci dnes je už dokázané, že v niektorých prípadoch môžu napr. mikroorganizmy využívať aj časť sorbovaných molekúl organickej látky (Park et al. 2001; Woo & Park 2001; Gomez-Lahoz & Ortega-Calvo 2005; Uyttebroek et al. 2006; Lee et al. 2009; Xia et al. 2010). Keďže s rastúcim časom kontaktu sa obyčajne znižuje rýchlosť a súčasne aj podiel, ktorý sa uvoľňuje v rýchlom štádiu desorpcie (pozri podkapitulu 4.1), nie je prekvapujúce, že dochádza k výraznému poklesu v miere bioprístupnosti organických látok, nakoľko všetky živé organizmy oveľa ľahšie prijímajú látky rozpustené v kvapalnej fáze ako keď sú sorbované pevnou fázou (Ogram et al. 1985; Robinson et al. 1990; Miller & Alexander 1991; Smith et al. 1992; Alvarez-Cohen et al. 1993; Zhang & Bouwer 1997; Lee et al. 2004a). Zníženie bioprístupnosti organických látok s rastúcim časom zotrúvania v pôdach/sedimentoch je už dávno pozorovaný fenomén, ešte skôr ako sa vedelo niečo o mechanizmoch dynamiky sorpčných a desorpčných procesov. Dlhodobý monitoring pôd ukázal, že DDT, aldrín a jeho epoxid (dieldrín), heptachlór a jeho epoxid a chlórdán sa ihneď po aplikácii najprv pomaly odbúravali, avšak po určitom čase sa rýchlosť odbúravania znížila na takú hranicu, za ktorou ďalší pokles v ich koncentrácii bol veľmi pomalý alebo sa úplne zastavil. Aj keď počiatočné odbúravanie mohlo byť čiastočne výsledkom vyprchávania alebo abiotickej degradácie ako aj biologickej degradácie pôdnymi mikroorganizmami, skutočnosť, že po niekoľkých rokoch bolo toto odbúravanie zanedbateľne pomalé naznačuje, že tieto insekticídy prestali byť dostupné pre autochtónne mikroorganizmy. Ak by tomu tak nebolo, tieto insekticídy by sa museli aj naďalej vytrácať z pôdneho prostredia. Alexander (1995, 2000) prepočítal niektoré výsledky zo štúdií Nash & Woolson (1967) a Lichtenstein et al. (1965) a vyniesol ich do diagramov ukazujúcich zostávajúci hmotnostný podiel insekticídov v pôdach s rastúcim časom ich zotrúvania (obr. 4.10a,b). Z výsledkov dlhodobého i krátkodobého monitoringu je vidieť, že zníženie alebo zastavenie dostupnosti týchto insekticídov k pôdnym mikroorganizmom sa môže prejaviť v krátkom alebo dlhom čase po ich aplikácii do pôdy. Tieto výsledky tiež ukazujú, že podiel insekticídu, ktorý sa stáva málo alebo už vôbec bioprístupný, sa výrazne odlišuje medzi viacerými pôdami a regiónmi, ktoré boli monitorované. Uvedené rozdiely však nemôžu súvisieť so znížením aktivity pôdných mikroorganizmov v dôsledku objavujúcich sa nepriaznivých okolností počas jednotlivých sledovaných rokov ako nízke teploty v zimnom

## KAPITOLA 4

období, suché obdobia a i, pretože monitoring bol realizovaný dlhodobo na poliach, kde sa pestovali aj poľnohospodárske plodiny.



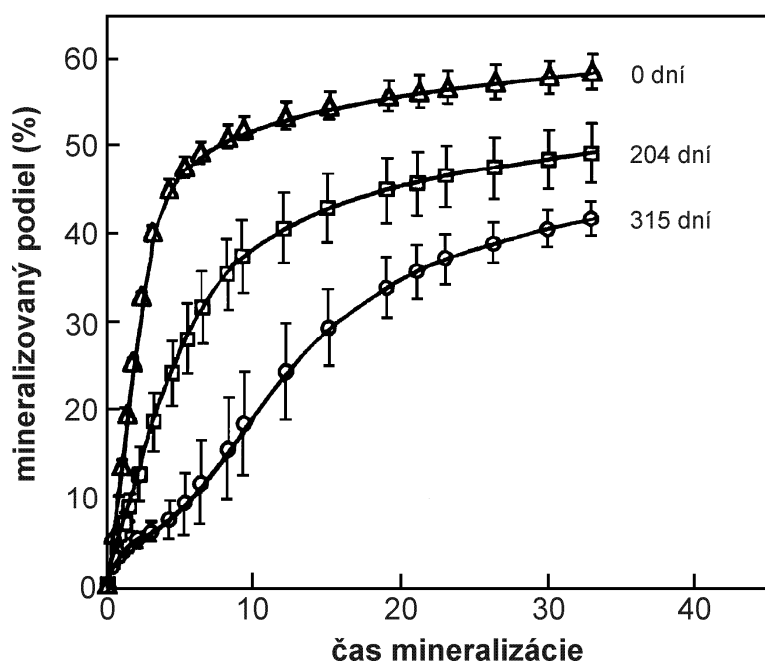
Obr. 4.10 Zmeny v koncentráciách troch organochlórovaných insekticídov z a) ich dlhodobého a b) krátkodobého sledovania na viacerých poliach. Prevzaté z práce Alexander (2000).

Podobne aj staršie toxikologické štúdie poukazujú na zníženie bioprístupnosti s rastúcim časom kontaktu. Napr. simultánne biologické rozboru akútnej toxicity lindánu voči vínnej muške (*Drosophila melanogaster*) a analytické rozboru dali veľmi podobné výsledky krátko po aplikácii lindánu do pôdy, avšak biologické rozboru ukázali, že po 22 mesiacoch bolo prítomného menej lindánu ako dávali analytické rozboru (Edwards et al. 1957). Z toho vyplýva, že aj keď na začiatku pokusu bol prístupný celý aplikovaný podiel lindánu, iba určitá časť mala toxický vplyv na vínne mušky v pôde po čase kontaktu takmer 2 roky. Zníženie toxicity voči ovsu (*Avena sativa*) s rastúcim časom jeho zotrvania v pôde bolo tiež zaznamenané na základe toho, že biologické rozboru identifikovali nižšie koncentrácie napropamidu ako analytické stanovenie v pôde (Hurlle 1977). Zo spomenutých výsledkov síce intuitívne vyplýva, že s rastúcim časom kontaktu dochádza k zníženiu až dokonca k úplnému zastaveniu odbúravania xenobiotík v pôdach/sedimentoch a ich bioprístupnosti, nedá sa z nich presne vysledovať, čím je to spôsobené.

Viac poznatkov o vplyve času kontaktu organických látok s pôdou/sedimentom na ich bioprístupnosť, bioakumuláciu a toxicitu priniesli až neskoršie štúdie. Erickson et al. (1993) laboratórne sledovali biologické odbúravanie polycyklických aromatických uhľovodíkov zo silne znečistených pôd pod výrobňou svietiplynu pomocou dodaných mikroorganizmov, pričom počas 3-mesačného bioremediačného postupu nezaznamenali žiadne straty PAU. Na druhej strane však pozorovali rýchly úbytok umelo pridaného naftalénu a fenantrénu do tej istej pôdy. Podobné zistenia uvádzajú Steinberg et al. (1987) a Scribner et al. (1992), ktorí nezaznamenali takmer žiadne odbúravanie zvyškového 1,2-dibrómetánu (EDB) a simazínu



z pôd po ich poslednej aplikácii pred takmer 20–timi rokmi, no čerstvo pridaný EDB a simazín do tých istých pôd sa veľmi rýchlo rozložil. Zvyškový simazín bol tiež neprístupný pre príjem cukrovou repou, ale čerstvo pridaný simazín pôsobil toxicky na cukrovú repu (Scribner et al. 1992). Aj mnohé ďalšie práce pozorovali takéto zmeny v bioprístupnosti organických polutantov k pôdnym mikroorganizmom s časom kontaktu. Spomenúť sa oplatí štúdiu autorov Hatzinger & Alexander (1995), ktorí sledovali zmeny v mineralizácii a teda bioprístupnosti fenantrénu a 4-nitrofenolu k pôdnym baktériam rodu *Pseudomonas* R v pôde pre ich rozdielne časy kontaktu s touto pôdou. Vybrané výsledky sú prezentované na obr. 4.11. Je zrejmé, že miera mineralizácie fenantrénu a 4-nitrofenolu na CO<sub>2</sub> ako aj rýchlosť biologického rozkladu sa znížili s rastúcim časom zotrvania uvedených chemikálií v pôde.



**Obr. 4.11** Vplyv času kontaktu fenantrénu s rašelinou Edwards na jeho mineralizáciu pôdnymi baktériami z rodu *Pseudomonas* R. Pred samotnou inokuláciou rašeliny baktériami sa nechal fenantrén inkubovať v rašeline 0, 204 a 315 dní. Prevzaté z práce Hatzinger & Alexander (1995).

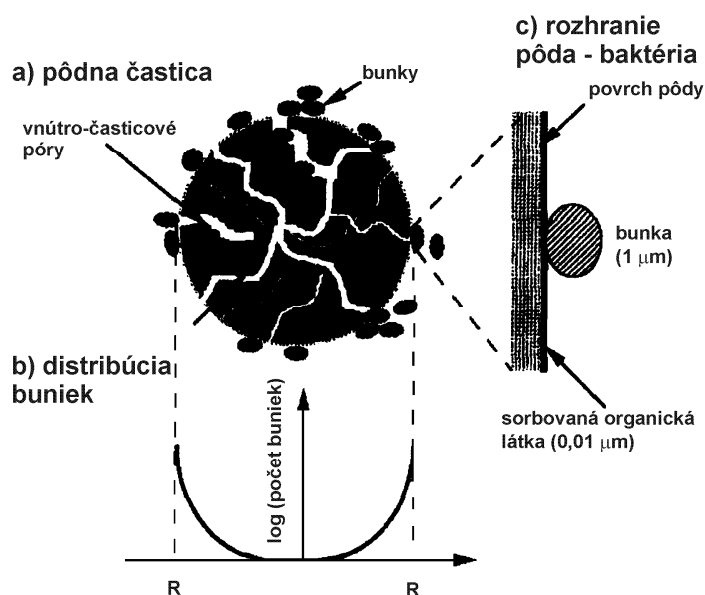
Zníženú bioprístupnosť organických látok s rastúcim časom kontaktu možno pozorovať aj pre vyššie organizmy ako sú rôzne bezstavovce, ale aj cicavce, napr. potkany. Morrison et al. (2000) študovali asimiláciu obrúčkavcami (*Eisenia foetida*) z pôd, do ktorých bol naposledy v r. 1949 aplikovaný DDT a dieldrín. Porovnanie robili s pôdou, do ktorej sa umelo pridali tieto pesticídy. Ich výsledky preukázali, že aj keď dlhý čas zotrvania výrazne znížil príjem pesticídov obrúčkavcami, určitá časť pesticídov bola stále asimilovaná obrúčkavcami aj po 49 rokoch kontaktu DDT a dieldrínu s pôdami. Na základe rozdielov v koncentráciách v obrúčkavcoch vystavených pôvodným a umelo upraveným pôdnym vzorkám sa dalo vypočítať, že až 32% DDT a 28% dieldrínu z pôvodných pôdných vzoriek bolo dostupných pre príjem obrúčkavcami v porovnaní so vzorkami s čerstvo pridanými pesticídmi. Gao (2009) sledoval v laboratórnych podmienkach vplyv času zotrvania hexachlórbenzénu v troch pôdach na jeho extrahovateľnosť a bioakumuláciu v obrúčkavcoch (*Eisenia foetida*). Ako sa dalo očakávať, s rastúcim časom kontaktu v intervale 1–180 dní došlo k výraznej redukcii v extrahovateľnosti a bioakumulácii hexachlórbenzénu obrúčkavcami vo všetkých troch pôdach priemerne o ~56% pre extrahovateľnosť a o 40% v prípade bioakumulácie.

Robertson & Alexander (1998) preukázali výrazné zníženie v úmrtnosti hmyzu v pôdach s časom zotrvania DDT a dieldrínu 30 dní v porovnaní s čerstvo pridanými insekticídmi. Toxicita sa s rastúcim časom kontaktu (180 a 270 dní) naďalej znižovala až po úplnú absenciu úmrtnosti hmyzu, a to aj napriek tomu, že až 85 hmot.% po 180 dňoch a 92 hmot.% po 270 dňoch z celkovej koncentrácie insekticídov sa stále nachádzalo v pôde. Autori vyslovili záver, že pesticídy zotrávajúce v pôde sa stávajú časom „menej prístupné“ do bioty. Bioakumulácia pyrénu a benzo(a)pyrénu sladkovodnými máloštetinavcami (*Lumbriculus variegatus*), ktoré boli vystavené sedimentom s týmito dvomi PAU v rôznych časoch kontaktu sa výrazne znížila s rastúcim časom ich zotrvania v sedimente (Leppänen & Kukkonen 2000). Moermond et al. (2007) zistili, že aj pôvodne prítomný fluorantén, trichlórobifenyl a hexachlórobifenyl v sedimente sa do určitej miery akumulujú v jednotlivých úrovniach akvatického potravného reťazca (od perifytónu až po ryby), avšak bioakumulácia čerstvo pridaných tých istých kontaminantov bola vo väčšine prípadov oveľa väčšia. Cicavce ako sú králiky a morčatá prijali menšie množstvo 2,3,78-tetrachlórodibenzo-*p*-dioxínu (TCDD) a úmrtnosť morčát bola oveľa nižšia na pôdach znečistených s TCDD pred mnohými rokmi ako na pôdach exponovaných s TCDD v krátkom čase (Bonaccorsi et al. 1984; Umbreit et al. 1986). Poiger & Schlatter (1980) pozorovali, že cicavce absorbovali menej TCDD z tých pôd, ktoré boli v kontakte s TCDD 8 dní ako z pôd s časom kontaktu 10–15 hod. V súčasnosti bolo zistené, že potkany orálne prijali menšie množstvo hexachlórbenzénu z pôd po roku kontaktu tejto chemikálie s pôdami ako z pôd, kde bol hexachlórbenzén prítomný len krátko (Saghir et al. 2007).

V predchádzajúcej stati 4.1.1 bolo spomenuté, že s časom môže časť zostávajúcich molekúl organických látok pomaly migrovať do miest v rámci pevnej matrice, ktoré sú určitým spôsobom izolované od okolia a neprístupné ani tým najmenším mikroorganizmom, živočíchom a tkanivám živých organizmov. V pôdach a sedimentoch sú bežne prítomné póry s priemerom menej ako 0,1  $\mu\text{m}$  a veľmi časté bývajú aj póry s priemerom 0,0003–0,001  $\mu\text{m}$  (Ball et al. 1990; Farrell & Reinhard 1994). Tieto póry sú dostatočne veľké, aby sa do nich zmestili molekuly organických látok zaujímavých z toxikologického hľadiska. Avšak, keď sa zoberie do úvahy, že väčšina pôvodných baktérií má priemer  $\geq 2 \mu\text{m}$  (Alexander 1995), baktérie budú fyzikálne vylúčené z väčšiny vnútročasticových pórov. Priemerný priemer pórov, ktoré obsadzujú baktérie je väčší ako 2  $\mu\text{m}$ , t.j. oveľa väčší ako majú póry mnohých prírodných sorbentov. Výsledkom je, že organické látky sorbované v týchto póroch môžu byť obyčajne nedostupné pre priame využívanie mikroorganizmami. Pre tie póry, ktoré sú prístupné baktériám, pomalá migrácia živín a organického substrátu môže limitovať mikrobiálny rast vo vnútročasticovom priestore a tým pádom obmedziť mikrobiálny rozklad sorbovaných organických látok. Na obr. 4.12a je schématicky znázornená častica pevnej fázy v prítomnosti bakteriálnych buniek. Vypočítaná distribúcia početnosti buniek ukazuje, že väčšia časť bakteriálneho spoločenstva sa bude nachádzať na vonkajšom povrchu zŕn a časticových agregátov (obr. 4.12b). Jones et al. (1993) ukázali, že aj v prípade pórovitých rozsievkových sedimentov bola väčšina baktérií (> 90%) usídlených na vonkajšom povrchu.

Teoretické i experimentálne dôkazy naznačujú, že aj keď je baktéria v priamom kontakte so sorbovanou organickou látkou, tak jej priamy biologický rozklad je značne obmedzený. Van Loosdrecht et al. (1990) na základe geometrickej analýzy ukázali, že len malý podiel plochy baktérií je v priamom kontakte so sorbovanou organickou látkou dokonca aj na povrchu pevnej fázy. Vzťah veľkosti medzi bakteriálnou bunkou a pôdnou časticou je vyjadrený na obr. 4.12c. Priamy prechod substrátu (organická látka) medzi bakteriálnou bunkou a povrchom častice bude veľmi obmedzený v porovnaní s prechodom cez vodný roztok, pretože väčšia časť plochy baktérie nie je v priamom kontakte s pevnou fázou a difúzia z pevnej častice priamo do bunky je pomalý proces (van Loosdrecht et al.

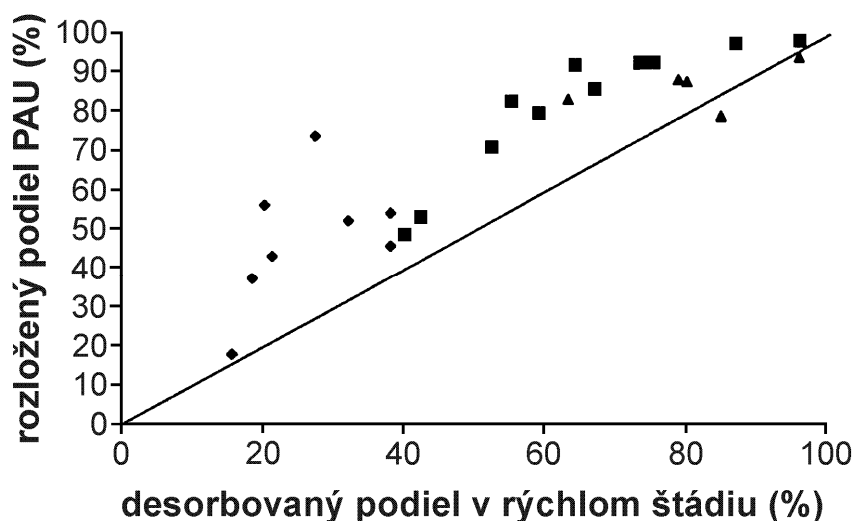
1990; Criddle et al. 1991). Súčasným experimentálnym dôkazom potvrdzujú, že mikroorganizmy sú najúčinnšie vtedy, keď využívajú organické látky vo voľnej forme (rozpustené vo vodnom roztoku). Inými slovami povedané, koncentrácia vo vode rozpustenej organickej látky určuje rýchlosť a rozsah jej využívania a následne jej bioprístupnosť, takže organická látka sa musí najprv dostať do vodného roztoku, aby bola prístupná pre ďalšie procesy.



**Obr. 4.12** Zobrazenie vplyvu sorpcie na biologický rozklad; **a)** väčšina xenobiotík sorbovaných do pôdných častíc nie je prístupná pre priamu mikrobiálnu degradáciu, pretože baktérie nemôžu preniknúť do vnútro-časticového priestoru; **b)** rozdelenie počtu bakteriálnych buniek od povrchu pôdných častíc do ich vnútra; **c)** v dôsledku obmedzenej plochy kontaktu medzi mikroorganizmami a pôdnymi časticami (menej ako 0,1% z celkovej plochy baktérií) je priamy mikrobiálny rozklad sorbovaných xenobiotík pravdepodobne nevýznamný. Upravené podľa štúdie Zhang et al. (1998).

Celkový proces bioprístupnosti sa dá rozčleniť na tieto hlavné kroky: desorpcia do vodného roztoku, prestup do biologicky dostupných oblastí, príjem a následná transformácia uvažovaným organizmom. Tieto kroky nasledujú simultánne za sebou, takže rýchlosť a miera biologického rozkladu a asimilácie môžu byť limitovaná a určená ktorýmkoľvek z týchto krokov. Dnes už je k dispozícii mnoho experimentálnych dôkazov, že práve desorpcia organickej látky z pôdy/sedimentu do vody môže byť najvýznamnejší krok, ktorý reguluje rýchlosť a mieru jej bioprístupnosti, resp. biodegradácie. K priblíženiu k skutočným podmienkam počas desorpcie organickej látky do vody a jej následnej asimilácii živým organizmom alebo biodegradácie mikroorganizmami sa v súčasnosti používajú kombinácie fyzikálno-chemických a biologických metodík (pozri dodatok 4). Príjem a asimilácia organickej látky mikroorganizmami prebieha v princípe tak, že organická látka uvoľnená z pevnej fázy je v krátkom čase využitá mikrobiálnym spoločenstvom, čím sa prakticky udržiava nulová koncentrácia organickej látky vo vodnom roztoku (v systéme je udržiavaný nekonečne veľký koncentračný gradient urýchľujúci desorpčný proces). Takýto stav sa dá abioticky priblížiť aj v bežných desorpčných nádobkových experimentoch, kedy sa do vodného roztoku pridáva vhodný tuhý adsorbent, ktorý dokáže ihneď viazať celý uvoľnený podiel organickej látky, takže sa zachováva nekonečne veľký koncentračný gradient medzi pôdou/sedimentom a vodným roztokom a proces desorpcie je maximálny. Patrí sem použitie umelých živíc ako je Tenax TA (Cornelissen et al. 1998; ten Hulscher et al. 2003; Sormunen et al. 2009) a XAD-2 alebo -4, čo je kopolymér styrén-divinylbenzénu (Hawthorne et al.

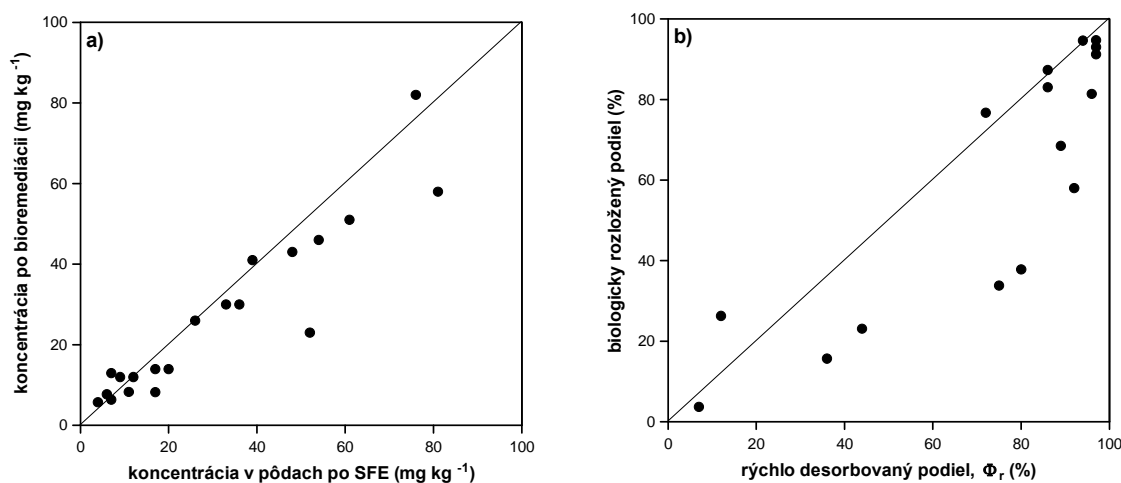
2002; Lei et al. 2004; Xia et al. 2010). Na potvrdenie hypotézy, že len desorbované podiely organických látok v rýchlom štádiu sú bioprístupné a biologicky rozložiteľné v ekonomicky výhodnom časovom úseku, Cornelissen et al. (1998) porovnali desorbované podiely polycyklických aromatických uhlíkov z kontaminovaných sedimentov v rýchlom štádiu pred bioremediáciou s podielmi, ktoré sa odbúrali počas 2 rokov v pilotnom bioremediačnom experimente. Miera biologickej degradácie sledovaných PAU sa dala približne odhadnúť z príslušných rýchlo desorbovaných podielov (obr. 4.13), nakoľko experimentálne výsledky oscilujú okolo priamky reprezentujúcej rovnaké percentuálne podiely, aj keď biologicky rozložiteľný podiel väčšiny sledovaných PAU bol o trochu väčší ako percentuálny podiel uvoľniteľný zo sedimentov v rýchlom štádiu. Na základe desorpčných experimentov so sedimentmi po bioremediácii ukázali, že skutočne to bol najmä rýchlo desorbovateľný podiel PAU, ktorý sa dal biologicky rozložiť, pretože namerané podiely uvoľniteľné v rýchlom štádiu ( $\Phi_r$ ) biologicky rozložených PAU boli v sedimentoch po bioremediácii veľmi nízke. Xia et al. (2010) získal podobné výsledky, pričom účinnosť desorpcie fenantrénu pomocou tuhého adsorbentu XAD-2 sa zhodovala s účinnosťou jeho biodegradácie pomocou baktérií a zároveň s rastúcim časom kontaktu sa znížila rýchlosť i miera obidvoch procesov. Ďalšie výsledky, ktoré potvrdzujú, že desorpcia je rýchlosť– a prenos hmoty–limitujúcim krokom pre bioprístupnosť organických látok uvádzajú Lee et al. (2004a). Sledovali biodegradáciu 1,3-dichlórbenzenu aklimatizovanými baktériami v pôde pred odstránením rýchlo uvoľniteľného podielu 1,3-dichlórbenzenu a po jeho odstránení (teda len zo zostávajúceho podielu, ktorý je rezistentný voči desorpcii). Ukázali, že ľahko uvoľniteľný podiel tejto chemikálie (~ 60% z jeho celkovej koncentrácie v pôde) sa celý biologicky rozložil približne za 1000 hodín, zatiaľ čo voči desorpcii rezistentný podiel sa rozkladal veľmi pomaly a vo veľmi obmedzenej miere. Takéto výsledky už oveľa skôr zaznamenal Robinson et al. (1990) s toluénom, keď aklimatizované baktérie veľmi rýchlo rozložili extrahovateľný podiel sorbovaného toluénu, približne 90% z jeho celkovej koncentrácie v pôde. Na druhej strane zostávajúci neextrahovateľný podiel toluénu sa biologicky rozkladal len takou rýchlosťou, ktorá bola určovaná rýchlosťou jeho desorpcie.



**Obr. 4.13** Vzájomný vzťah medzi rozloženým percentuálnym podielom polycyklických aromatických uhlíkov a ich desorbovaným podielom v rýchlom štádiu. Rôzne symboly označujú tri vzorky sedimentov. Priamka udáva rovnaký rozložený a desorbovaný podiel jednotlivých PAU. Prevzaté z práce Cornelissen et al. (1998).

## KAPITOLA 4

Veľmi sľubnou experimentálnou metódou, ktorá potvrdzuje, že desorpcia organických látok z pevnej fázy do rozpustnej formy je nevyhnutnou podmienkou pre ich prístupnosť k mikroorganizmom je superkritická extrakcia s  $\text{CO}_2$  za stredne teplotno-tlakových podmienok, pri ktorých sa uvoľňujú ľahšie viazané podiely organických látok. Hawthorne & Grabanski (2000) a Hawthorne et al. (2001) získali veľmi dobrú kvantitatívnu zhodu medzi podielmi polycyklických aromatických uhľovodíkov desorbovaných v rýchlom štádiu použitím superkritickej fluidnej extrakcie ( $\Phi_r$ ), resp. aj ich koncentraciami desorbovanými v rýchlej fáze a tými, ktoré sa biologicky rozložili počas 1. roka bioremediácie. Táto kvantitatívna korelácia je znázornená na obr. 4.14a. Ďalšie zaujímavé zistenie je, že PAU s 2–3 benzénovými jadrami boli prítomné prevažne v „rýchlych“ podieloch, zatiaľ čo PAU s 5–6 benzénmi sa takmer úplne nachádzali v rezistentných podieloch voči desorpcii. Toto desorpčné správanie do veľkej miery vysvetľuje dosiahnutú mieru biodegradácie, pretože v priebehu bioremediácie sa zo sedimentov odbúral až ~90%-ný podiel PAU s 2–3 benzénovými jadrami, ale v prípade PAU s 5–6 benzénovými jadrami sa dosiahla len nanajvýš 10%-ná účinnosť odbúrania z ich pôvodných koncentrácií (obr. 4.14b). Porovnanie rýchlo uvoľniteľných podielov PAU z pôd pred remediáciou a z pôd po bioremediácii ukázalo, že bioremediáciou sa odstránili len tie PAU, ktoré boli prítomné v rýchlo uvoľniteľných podieloch superkritickou extrakciou.

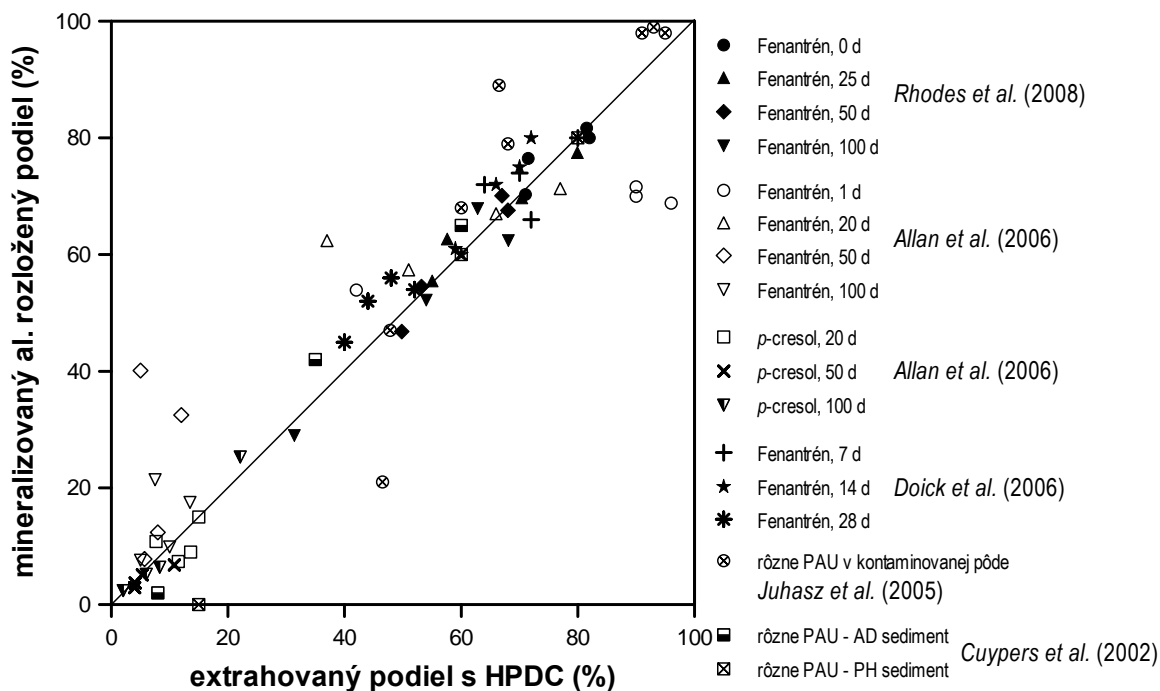


**Obr. 4.14 a)** Zostávajúce koncentrácie polycyklických aromatických uhľovodíkov v kontaminovanej pôde po 60 min fluidnej extrakcii s  $\text{CO}_2$  pri tlaku 120 bar a teplote  $50^\circ\text{C}$  a po bioremediácii tejto pôdy počas 1 roka a **b)** vzájomný vzťah medzi desorbovaným podielom PAU v rýchlom štádiu, ktorý bol stanovený preložením desorpčných dát rovnicou (4.1) a ich rozloženým podielom v bioremediačnom teste trvajúcom 1 rok. Každý bod predstavuje určitý polycyklický aromatický uhľovodík. Priamky v diagramoch vyjadrujú vzťah 1:1. Diagramy boli zostavené z výsledkov, ktoré uvádzajú Hawthorne & Grabanski (2000) a Hawthorne et al. (2001).

Táto skutočnosť je v súlade s výsledkami prác Nilsson et al. (2002, 2003), ktorí študovali desorpčné správanie v dvoch sedimentoch pomocou superkritickej fluidnej extrakcie a biokumuláciu polychlórovaných bifenylov v larvách malých dvojkrídlových mušiek. Zistili, že 58 hmot.% až 65 hmot.% z celkovej koncentrácie PCB sa nachádza v pozíciách, z ktorých sú ľahko a rýchlo uvoľniteľné (nízko teplotno-tlakové podmienky) a približne 10 hmot.% je pevne viazaných a odstrániteľných len pomocou vysokého tlaku a teploty (400 bar,  $150^\circ\text{C}$ ). Hodnoty bioakumulačného faktoru (BSAF) pre sledované larvy a 11 PCB v sedimentoch s odstráneným ľahko desorbovateľným podielom PCB sa znížili približne o 40% v porovnaní s hodnotami v pôvodných sedimentoch pred extrakciou. Je to

znova indikátorom toho, že superkritická fluidná extrakcia v nízko teplotno–tlakovom režime prednostne odstraňuje bioprístupné podiely PCB z pôd a sedimentov. Čo sa týka vzťahu medzi biologicky rozložiteľným podielom rôznych PAU a ich desorbovaným podielom použitím superkritickej fluidnej extrakcie s CO<sub>2</sub> za nízko teplotno–tlakových podmienok, k podobným záverom ako Hawthorne & Grabanski (2000) a Hawthorne et al. (2001) dospeli Szolar et al. (2004), avšak nie pre všetkých osem použitých vzoriek pôd. Napr. v jednej zo sledovaných pôd bol zaznamenaný významný ľahko desorbiteľný podiel PAU, no na druhej strane ani po 60–dňovej inkubácii nedošlo k odbúraniu PAU prítomných v tejto pôde. Z toho vyplýva, že prechod organických látok z pevnej fázy do roztoku je väčšinou najdôležitejšou podmienkou pre ich bioprístupnosť k mikroorganizmom, aj keď nie vždy nevyhnutne zárukou pre biodegradáciu organických látok ako sú PAU. Na porovnanie bioprístupnosti fenantrénu k baktériám *Pseudomonas* sp. s jeho desorpciou použili túto extrakčnú techniku aj Stroud et al. (2008). Hoci pozorovali zníženie rýchlosti a rozsahu desorpcie fenantrénu v rýchlom štádiu z dvoch pôdných vzoriek a v súlade s týmto aj redukciu v celkovej mineralizácii a teda bioprístupnosti tohto polycyklického aromatického uhľovodíka s rastúcim časom kontaktu, podiel fenantrénu desorbovaný v rýchlom štádiu nedokázal odhadnúť jeho celkový mineralizovaný podiel.

Lacnou a veľmi vhodnou náhradou na zhodnotenie bioprístupnosti neutrálnych organických látok z pôd/sedimentov sa zdá byť používanie metódy založenej na extrakcii vodnými roztokmi cyklodextrínov. Cyklodextríny sú cyklické oligosacharidy, ktoré sa tvoria bakteriálnou enzymatickou degradáciou škrobu. Tieto látky majú vysokú rozpustnosť vo vode a obsahujú hydrofóbne dutiny, ktoré môžu tvoriť komplexy s organickými látkami (Semple et al. 2007). Tento druh extrakcií sa pomerne často využíva na odhad mikrobiálneho rozkladu v pôdach/sedimentoch s pridanými organickými látkami v laboratóriu (Reid et al. 2000; Dew et al. 2005; Allan et al. 2006; Doick et al. 2006; Rhodes et al. 2008). Všetky citované štúdie preukázali zodpovedajúce zníženie v miere i rýchlosti extrahovateľnosti s roztokom hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrínu (HPCD) a biologického rozkladu s rastúcim časom zotrvania organických látok v pevnej fáze a súčasne ukázali, že extrakcia cyklodextrínom priamo a jednoznačne kvantitatívne odhadla mieru, do akej sledované organické látky podliehajú biologickému rozkladu (obr. 4.15). Využíva sa aj vo výskume bioprístupnosti organických látok z prirodzene znečistených pôd a sedimentov (Cuypers et al. 2001, 2002; Doick et al. 2005; Juhasz et al. 2005; Stokes et al. 2005; Papadopoulos et al. 2007). Napr. Stokes et al. (2005) sledovali prirodzenú degradáciu polycyklických aromatických uhľovodíkov v kontaminovaných pôdach. Zníženie koncentrácie 16 jednotlivých PAU v pôdach, ktoré zahŕňovali PAU s nízkou mólovou hmotnosťou (napr. metylnaftalén) až po tie s vysokou mólovou hmotnosťou (napr. benzo(*ghi*)perylén) štatisticky korelovalo s ich extrahovateľnosťou roztokom HPCD. Tieto výsledky naznačujú, že HPCD môže napodobňovať práve tie procesy, ktoré majú vplyv na biologický rozklad a môže byť priamym ukazovateľom miery bioprístupnosti polycyklických aromatických uhľovodíkov pre mikroorganizmy prítomné v pôdach a sedimentoch. Doick et al. (2005) taktiež ukázali, že desorpcia pomocou HPCD umožnila priamo kvantitatívne odhadnúť mieru biologickej degradácie PAU prítomnou mikroflórou a naočkovnými mikroorganizmami v pôdach odobratých z bývalej továrne na výrobu koksu, do ktorých sa pridali rôzne koncentrácie transformátorového oleja (obr. 4.16a,b). Nespornou výhodou používania extrakcie s HPCD na kvantitatívny odhad bioprístupnosti organických látok je, že na rozdiel od iných aplikovaných extrakčných činidiel (napr. Triton X-100 – neutrálna povrchovo-aktívna látka) nemá vplyv na samotný priebeh biologického rozkladu organických chemikálií v pôdach a sedimentoch (Cuypers et al. 2002; Ehlers & Loibner 2006).

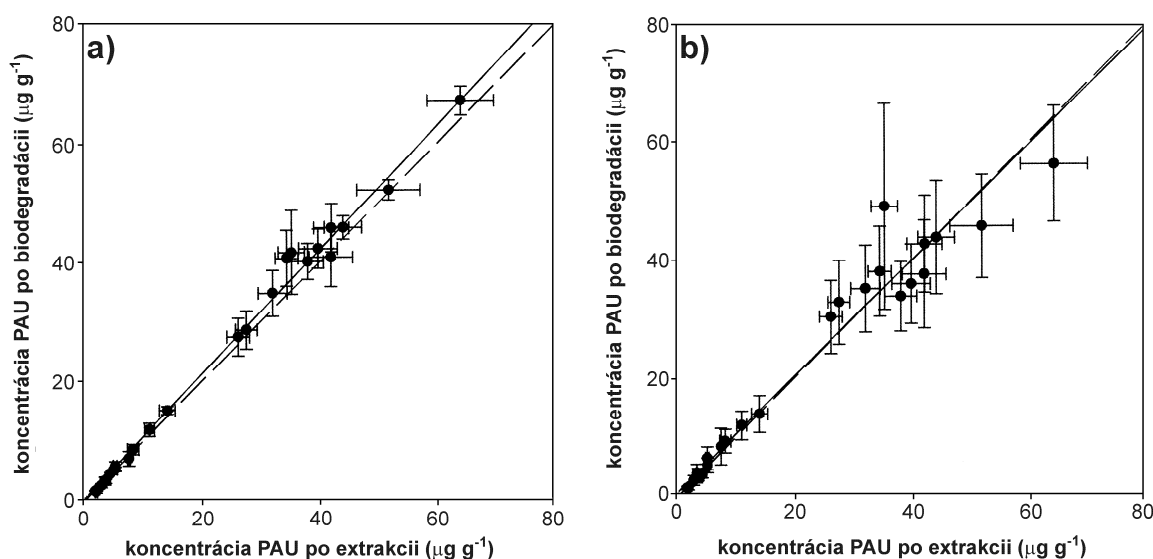


**Obr. 4.15** Diagram, ktorý znázorňuje porovnanie medzi podielmi organických látok extrahovaných s hydroxylpropyl- $\beta$ -cyklohextrínom (HPCD) a ich mineralizovanými, resp. biologicky rozloženými podielmi v pôdach/sedimentoch. Diagram bol vypracovaný podľa výsledkov zverejnených v štúdiách, ktoré sú uvedené v legende k diagramu. Je vidieť, že existuje kvantitatívna zhoda medzi obidvomi podielmi, pretože väčšina bodov leží buď na priamke alebo v jej tesnej blízkosti, pričom priamka zobrazuje rovnaké percentuálne podiely extrahovaných a mineralizovaných/rozložených organických látok. Tiež je zrejmé, že s rastúcim časom kontaktu organických chemikálií s pôdou/sedimentom klesajú podiely, ktoré sú náchylné k desorpcii s HPCD a súčasne bioprístupné k rozkladným mikroorganizmom.

Ďalšou niekedy používanou metódou na kvantitatívny odhad bioprístupnosti neutrálnych organických látok pre mikroorganizmy v znečistených pôdach a sedimentoch je oxidácia soľami persulfátov (Cuypers et al. 2000, 2001). Oxidácia persulfátmi ( $S_2O_8^{2-}$ ) vedie k čiastočnej oxidácii pôdnej/sedimentárnej organickej hmoty, odstraňuje najmä amorfné domény organickej hmoty a teda ľahko desorbiteľné podiely organických látok, pričom zvyšok rezistentný voči desorpcii zostáva touto oxidáciou nedotknutý (Weber et al. 1992; Young & Weber 1995). Výhoda tejto metódy spočíva v jej jednoduchosti a krátkom trvaní (3 hod.). Výsledky ukázali, že koncentrácie PAU zostávajúce v pôdach/sedimentoch po takejto oxidácii boli identické so zvyškovými koncentraciami po biodegradácii a zároveň aj to, že vzorky, ktoré boli najprv podrobené biodegradácii vykazovali len zanedbateľnú oxidáciu zostávajúcich PAU. Tento výsledok naznačuje, že oxidácia s  $S_2O_8^{2-}$  a mikroorganizmy sú schopné odstrániť približne tú istú frakciu PAU, teda takú, v ktorej sú PAU viazané v ľahko dostupných formách (Cuypers et al. 2002; Juhasz et al. 2005).

Z predchádzajúceho textu možno konštatovať, že miera do akej sú organické látky vyskytujúce sa v pôdach a sedimentoch bioprístupné k mikroorganizmom a iným živým organizmom (suchozemské a vodné bezstavovce, stavovce a cicavce) je okrem iných faktorov ovplyvnená dynamikou sorpčno-desorpčných procesov a časom zotrvania v pôdach/sedimentoch. Inak povedané, bioprístupnosť a procesy s ňou súvisiace, napr. biodegradácia, mineralizácia, bioakumulácia a toxické účinky, sú určované predovšetkým mierou a rýchlosťou desorpcie organických látok z pevnej fázy, ale nie ich totálnymi koncentraciami v horninovom prostredí, pretože najmä uvoľniteľné podiely organických látok z ich celkovej koncentrácie sa stávajú prístupné pre živé systémy. Jednoznačný

a priamy vplyv v mnohých systémoch pozorovanej rezistencie určitého podielu organických látok voči desorpcii je, že zapríčiňuje dlhodobé pretrvávanie týchto chemikálií v horninovom prostredí, oveľa dlhšie ako keby táto rezistencia voči desorpcii neexistovala. Ako sa dalo vidieť z predchádzajúcej diskusie, úplne bežná tendencia je, že koncentrácie organických látok v uvažovanom médiu (napr. pôda, sediment alebo rezervoár podzemnej vody) najprv rýchlo klesajú, avšak po tomto rýchlom poklese sa stáva odbúravanie hmoty pomalšie až sa nakoniec ustáli na určitú veľmi nízku rýchlosť, pričom prítomné organické látky sú zdanlivo inertné voči chemickým reakciám a mikrobiálnemu rozkladu. Dôsledkom je, že perzistentné sa stávajú nielen tie organické látky, ktoré sú klasifikované ako skutočné „perzistentné organické polutanty (POPs)“, napr. DDT, HCB alebo PCB, ale aj organické látky, ktoré sú prchavé, veľmi reaktívne, rýchlo sa rozkladajú a majú nízku sorpčnú afinitu.



**Obr. 4.16** Vzájomný vzťah medzi koncentráciou polycyklických aromatických uhľovodíkov (PAU) v pôde po 6-týždňovej degradácii pôvodnou mikroflórou a ich koncentráciou v pôde po extrakcii činidlom HPCD: **a)** pôda s prídavkom 0,005 hmot.% transformátorového oleja a **b)** 0,05 hmot.% oleja. Čiarkovaná priamka vyjadruje koreláciu v pomere 1:1 a súvislá priamka zistenú koreláciu medzi týmito dvomi premennými. Upravené podľa štúdie Doick et al. (2005).

Nakoľko len časť uvažovanej organickej látky z jej celkovej koncentrácie v pôde/sedimente je uvoľniteľná do roztoku za bežných environmentálnych podmienok a teda prístupná, napr. pre biologický rozklad a pre vyvolanie škodlivých účinkov voči exponovaným živým organizmom, súčasné legislatívne predpisy, ktoré ustanovujú najvyššie prijateľné celkové koncentrácie niektorých organických látok v pôdach/sedimentoch nemusia vždy predstavovať skutočné environmentálne riziko a v podstate by mohli byť o niečo vyššie. Takýto nový prístup k stanoveniu najvyšších prijateľných koncentrácií, ktorý by bral do úvahy skutočnosť, že nie celý obsah organickej látky v pôde/sedimente prejavuje škodlivé účinky na daný ekosystém, by mnohokrát viedol k úsporám vo výdavkoch na sanácie znečistených oblastí bez toho, aby sa zvýšili ekologické alebo zdravotné riziká. Chen et al. (2002) a Yang et al. (2008c) ukázali ako možno prehodnotiť napr. v Texase používané pôdne štandardy, stanovujúce najvyššie prípustné koncentrácie vybraných organických látok v pôdach, ktoré ešte neohrozujú podzemné vody v obývaných oblastiach s plochou menšou ako 2000 m<sup>2</sup>, keď sa vezme do úvahy, že časť organických látok je odolná voči akejkoľvek desorpcii. Využili k tomu vzorec, ktorý bežne používa agentúra US EPA:



$$SQC = \left( \frac{\theta_{ws}}{\rho} + K_{oc} \cdot f_{oc} + \frac{H \cdot \theta_{as}}{\rho} \right) \cdot C_L \quad (4.7)$$

kde  $SQC$  je pôdny štandard ( $\text{mg kg}^{-1}$ ),  $C_L$  je maximálna prípustná koncentrácia látky v pôdnom výluhu (často sa počíta z limitnej koncentrácie pre pitnú vodu ako mediánová úroveň koncentrácie) ( $\text{mg l}^{-1}$ ),  $H$  je Henryho konštanta uvažovaného polutantu ( $\text{cm}^3\text{-voda cm}^3\text{-atmosféra}$ ),  $\theta_{as}$  a  $\theta_{ws}$  sú objemové koncentrácie vzduchu a vody v nenasýtenej zóne pôdy ( $\text{cm}^3\text{-vzduch cm}^3\text{-pôda}$  a  $\text{cm}^3\text{-voda cm}^3\text{-pôda}$ ). Súčin  $K_{oc} \cdot f_{oc}$  reprezentuje lineárny rozdeľovací koeficient ( $K_h$ ), ktorý zároveň vyjadruje, že sorpčný proces je plne reverzibilný, takže celý podiel organickej látky prítomný v pôde sa desorbuje do vodného roztoku a je prístupný k vymývaniu do podzemnej vody. Avšak tento predpoklad, ako už bolo skôr zdôraznené, v mnohých prípadoch neplatí, pretože len určitý podiel z celkového obsahu organickej látky sa môže desorbovať do pohyblivej zložky pôdy, vodného roztoku. Preto Chen et al. (2002) namiesto súčinu  $K_{oc} \cdot f_{oc}$  dosadili do vzorca pre  $SQC$  rovnicu (4.5), ktorá kvantitatívne vyjadruje pozorovanú rezistenciu určitého podielu organickej látky voči desorpcii. Z takto upravenej rovnice potom vypočítali prehodnotenú pôdnu štandardy (tab. 4.2). Z tab. 4.2 je vidieť, že prepočítané pôdne štandardy pre benzén, PCE, MTBE, vinyl chlorid, atrazín a lindán sú oveľa menej prísne ako v súčasnosti používané pôdne štandardy v Texase (USA), zatiaľ čo pre naftalén a fenantrén sú prehodnotenú štandardy identické so súčasnými. Vyzerá to ako paradox (pretože všetky tieto chemikálie prejavili výraznú rezistenciu voči desorpcii), ale v skutočnosti je to v súlade s tým, že odolnosť voči desorpcii sa najvýraznejšie prejavuje pri nižších koncentráciách. Keďže naftalén a fenantrén sú menej prísne limitované ako ostatné z týchto organických látok (majú vyššie hodnoty mediánových koncentrácií a teda aj vyššie hodnoty  $C_L$ , ktoré sa dosadzujú do rovnice (4.7)), pri daných pomerne vysokých hodnotách  $C_L$  sa rezistencia voči desorpcii tak neprejavuje ako pri nízkych hodnotách  $C_L$ , čo je bežne pozorované v experimentoch (Yang et al. 2008c). Je teda zjavné, že v súčasnosti používané pôdne štandardy pre mnohé škodlivé organické látky môžu byť zbytočne prísne (t.j. riziká súvisiace s pôdami znečistenými týmito organickými látkami sú nadhodnotené), zvlášť pre tie, ktoré sú veľmi prísne regulované legislatívou, a že na odvodenie pôdnych štandardov by sa mali už dnes používať presnejšie kvantitatívne vzťahy, ktoré vystihujú dvojfázový priebeh desorpcie.

**Tabuľka 4.2** Porovnanie v súčasnosti používaných pôdnych štandardov v Texase (USA) s prepočítanými hodnotami pôdnych štandardov, ktoré berú do úvahy pozorovanú rezistenciu voči desorpcii. Výsledky sú prevzaté z prác Chen et al. (2002) a Yang et al. (2008c).

	Mediánová úroveň koncentrácie ( $\text{mg l}^{-1}$ )	Súčasný štandard ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Prehodnotený štandard ( $\text{mg kg}^{-1}$ )	Prehodnotený / Súčasný
Naftalén	0,49	31,3	31,9	1,02
Fenantrén	0,73	414	414	1,00
Atrazín	0,003	0,0248	0,417	16,9
Lindán	0,0002	0,00916	0,847	92,5
Benzén	0,005	0,026	1,51	58
PCE <sup>a</sup>	0,005	0,05	1,05	21
MTBE <sup>b</sup>	0,24	0,61	1,01	1,70
Vinyl chlorid	0,002	0,022	0,76	34

<sup>a</sup>PCE – tetrachlóretén; <sup>b</sup>MTBE – terciárny metyl butyl éter.

Pozorovaná redistribúcia molekúl mnohých organických látok medzi ľahko bioprístupné a neprístupné polohy v rámci sedimentov je pravdepodobne aj jeden z činiteľov, ktorý je zodpovedný za dlhodobé pretrvávanie kontaminácie podzemných vôd aj po sanačných opatreniach a po odstránení zdroja kontaminácie. Napr. Rice et al. (1995) zistili, že v Kalifornii je 17% (z celkového sledovaného počtu 271) takto kontaminovaných rezervoárov, kde sa nenašli žiadne časové zmeny v dĺžke a hmotnosti znečistenej nasýtenej zóny s priemernými koncentráciami  $\leq 1,0 \mu\text{g l}^{-1}$ . Prítomnosť takejto kontaminácie rezervoárov podzemných vôd sa nedá vysvetliť pokračujúcou prítomnosťou zdrojov znečistenia, ktoré by zabezpečovali jej pretrvávanie v čase, ani bežne akceptovaným modelom biodegradácie BTEX látok, pretože tento model vôbec nevylučuje to, že by degradácia nemala naďalej prebiehať aj pri nízkych koncentráciách. Chen et al. (2002) však naznačili možnosť, že príčina dlhodobého pretrvávania kontaminácie podzemných vôd je ukrytá práve v pozorovanom dvojfázovom priebehu desorpcie organických látok z pevných fáz. Ukázali to na príklade kontaminácie podzemných vôd benzénom v Texase, kde počas niekoľkoročnej sanácie klesli priemerné koncentrácie benzénu z  $10000 \mu\text{g l}^{-1}$  na približne  $80 \mu\text{g l}^{-1}$ , avšak potom už tento pokles ďalej nepokračoval. Podľa modelových výpočtov, v ktorých sa najprv uvažovalo s úplne vratným priebehom sorpcie benzénu by mala koncentrácia benzénu klesnúť na prípustnú hodnotu ( $5 \mu\text{g l}^{-1}$ ) približne za 3 roky od začiatku sanačných opatrení, avšak za ten čas sa znížila len na  $100 \mu\text{g l}^{-1}$ . Na druhej strane, keď sa do modelových výpočtov zaviedla rovnica (4.5), ktorá kvantitatívne popisuje desorpciu ako čiastočne vratný proces, súlad s pozorovanými koncentráciami benzénu v čase bol excelentný. Z toho vyplýva, že pomalá desorpcia benzénu z ťažšie dostupných sorpčných polôh v rámci rezervoárového sedimentu zohráva dôležitú úlohu ako neustály, nízko-koncentračný, avšak dlhodobý zdroj znečistenia podzemných vôd aj po tom, ako boli iné zdroje z veľkej časti vyčerpané, v tomto prípade sa má na mysli desorpcia benzénu z ľahko prístupných sorpčných polôh v sedimente.

## 5. Povrchovo–aktívne látky a mikroemulzie

**P**ovrchovo–aktívne látky (tenzidy) tvoria rozmanitú skupinu organických látok, ktoré sa využívajú na čistenie alebo rozpúšťanie. Obyčajne pozostávajú z hydrofilnej funkčnej skupiny, ktorá je umiestnená na začiatku, a hydrofóbnej skupiny tvorenej najčastejšie dlhým alifatickým uhlíkovým reťazcom (Laha et al. 2009). Syntetické povrchovo–aktívne látky patria do skupiny ekonomicky významných organických látok. Bežne sa využívajú v domácich čistiacich prostriedkoch, v produktoch osobnej hygieny, textíliách, farbivách, polyméroch, ako nosiče pesticídnych prípravkov, v liečivách a pri výrobe celulózy a papiera. Každý rok sa vyrobí približne 7,2 miliónov ton syntetických povrchovo–aktívnych látok (Di Corcia 1998). V dôsledku ich širokospektrálneho používania a vysokej spotreby sú potom bežne prítomné v jednotlivých zložkách životného prostredia, kde mnohé z nich už v malých koncentráciách pôsobia toxicky na vodné ekosystémy (García et al. 2001; Mann & Bidwell 2001) a na suchozemské rastliny a pôdnu faunu (Figge & Schöberl 1989). Podľa typu hydrofilnej funkčnej skupiny sa povrchovo–aktívne látky zaraďujú do štyroch nasledovných skupín (Rosen 2004):

1. aniónové,
2. kationové,
3. amfoterické (obojakých iónov),
4. neiónogénne (nepolárne).

Aniónové povrchovo–aktívne látky majú vo svojej štruktúre síranovú, sulfonátovú alebo karboxylovú funkčnú skupinu, kvartérne amóniové kationy sú typické pre kationové povrchovo–aktívne látky a základné funkčné skupiny neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok sú polyoxyetylén, sacharóza alebo polypeptid. Hydrofóbná časť povrchovo–aktívnych látok je najčastejšie tvorená látkami ako sú parafíny, olefiny, alkylbenzény, alkylfenoly a alkoholy (Paria 2008). Špeciálnu skupinu syntetických povrchovo–aktívnych látok tvoria tzv. zdvojené, resp. zdvojčatené povrchovo–aktívne látky. V týchto dvojčatách sú dve povrchovo–aktívne látky navzájom spojené deliacou jednotkou cez čelné funkčné skupiny. Deliaci jednotka môže byť buď neohybná alebo pružná, hydrofilná alebo hydrofóbná a bežne pozostáva z mostíka tvoreného 2–8 atómami (Menger & Littau 1991, 1993). Zdvojčatené povrchovo–aktívne látky sú schématicky znázornené na obr. 5.1. Väčšina zdvojčatených povrchovo–aktívnych látok je symetrická s dvomi rovnakými štruktúrami spojenými prostredníctvom deliacej jednotky, aj keď sú už pripravené aj nesymetrické povrchovo–aktívne látky s tromi alebo dokonca viacerými polárnymi funkčnými skupinami a hydrofóbnymi reťazcami (Esumi et al. 1996). Tieto zdvojčatené povrchovo–aktívne látky majú v určitých ohľadoch oveľa lepšie vlastnosti ako príslušné monoméne povrchovo–aktívne látky. Celkovo majú zdvojčatené povrchovo–aktívne látky výrazne nižšie hodnoty CMC, vyššiu povrchovú aktivitu a schopnosť rozpúšťania organických látok.

Osobitou vlastnosťou povrchovo–aktívnych látok je ich schopnosť nad určitou koncentráciou vytvárať vo vodnom roztoku stabilné zhluky, ktoré sa označujú pojmom *micela*. Táto vlastnosť vyplýva z prítomnosti hydrofóbných a hydrofilných skupín v každej molekule povrchovo–aktívnej látky. Pri nízkych koncentráciách vo vode vystupujú molekuly povrchovo–aktívnej látky vo forme monomérov, sú teda v rozpustenej forme. S postupným nárastom koncentrácie povrchovo–aktívnej látky vo vode možno dosiahnuť kritickú koncentráciu, nad ktorou sa monoméry začnú samovoľne zhlukovať za vzniku micely. Minimálna koncentrácia povrchovo–aktívnej látky, pri ktorej sa začínajú tvoriť micely sa nazýva *kritická micelárna koncentrácia* a označuje sa skratkou CMC (Haigh 1996). Hodnota CMC danej povrchovo–aktívnej látky je výrazne ovplyvnená zložením vodného roztoku,

## KAPITOLA 5

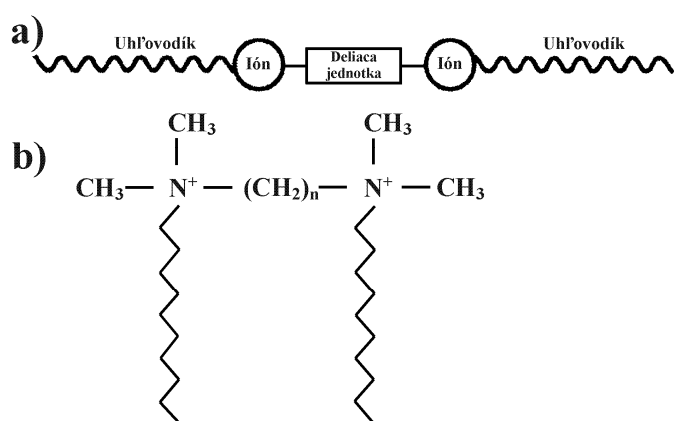
teplotou, iónovou silou a prítomnosťou a druhom organických prísad v roztoku (Edwards et al. 1994). Micela vo vodnom roztoku pozostáva z molekúl povrchovo–aktívnej látky orientovaných tak, že hydrofóbne časti molekúl sa zhľukujú čo najbližšie k sebe a tvoria akési uhl'ovodíkové jadro a ich hydrofilné polárne časti sú obratené k roztoku. Hodnoty CMC niektorých povrchovo–aktívnych látok sú uvedené v tab. 5.1.

**Tabuľka 5.1** Hodnoty rozdeľovacieho koeficientu v sústave oktanol–voda ( $\log K_{ow}$ ) a kritickéj micelárnej koncentrácie (CMC) niektorých povrchovo–aktívnych látok.

Látka	$\log K_{ow}$	CMC (mmol l <sup>-1</sup> )
<i>aniónové</i>		
C12LAS	1,96	1,10
C13LAS	2,54	0,46
C12SO4 (SDS)	1,60	8,20
C14SO4		2,10
C16SO4		0,52
C12EO3SO4 (lauryl síran)		2,80
C12EO5SO4		1,90
Dowfax 8390		0,50
<i>neiónogénne</i>		
NPEO10		0,094
NPEO12		0,057
NPEO15		0,114
NPEO30		0,206
OPEO9-10 (Triton X-100)		0,24
C14EO7	2,47	0,0095
C12EO4		0,064
C12EO8		0,11
C12EO16		0,25
Tween 20		0,08
Tween 60		0,023
Tween 80		0,006–0,012
Brij 35		0,05
<i>katiónové</i>		
C18DMAC	2,69	0,0046
C18TMAC		0,40
C16TMAC	1,81	1,60
C12TMAC		20
C8TMAC		220
HDTMA		1,0

Z hľadiska vplyvu povrchovo–aktívnych látok na distribúciu organických látok v pôdach má význam práve tvorba micel, pretože organické látky majú tendenciu akumulovať sa v týchto pomerne nepolárnych zhľukoch. Tento jav sa nazýva *micelárne rozpúšťanie* (zvyšovanie rozpustnosti). To znamená, že v prítomnosti micel povrchovo–aktívnej látky, ktoré sa tvoria nad jej CMC, sa zvyšuje rozpustnosť organických látok vo vodnom roztoku a dochádza často k zvýšenému vymývaniu naviazaných organických látok z pôdy. Schopnosť micel povrchovo–aktívnej látky zvýšiť rozpustnosť inak málo vo vode rozpustných organických látok priťahuje v súčasnosti veľkú pozornosť, pretože tento jav sa dá využiť pri remediáciách *in situ*, resp. *ex situ* silne znečistených pôd perzistentnými organickými polutantmi. Pri výbere vhodnej remediačnej metódy založenej na micelárnej rozpustnosti povrchovo–aktívnych látok je dôležité poznať aj distribučné charakteristiky

samotných povrchovo–aktívnych látok. Je to z toho dôvodu, že účinnosť povrchovo–aktívnej látky ako micelárneho rozpúšťadla sa v prítomnosti pôdy znižuje, pretože určitá jej časť je pôdou tiež viazaná. Keďže teda aj samotná povrchovo–aktívna látka sa v prítomnosti pôdy sorbuje, jej koncentrácia potrebná na tvorbu micel je obvyčajne vyššia ako v neprítomnosti pôdy. Z toho vyplýva, že skutočná hodnota CMC povrchovo–aktívnej látky v systémoch pôda – voda je vyššia ako jej hodnota CMC v čistej vode. Hovorí sa o tzv. *účinnnej* CMC, ktorá sa označuje skratkou  $CMC_{eff}$ . Prírodné straty povrchovo–aktívnej látky v dôsledku jej sorpcie v pôde sa musia jednoznačne brať do úvahy pri výbere jej dávky do sanačných postupov, pretože od dávky aplikovanej do znečistenej pôdy alebo sedimentu závisí účinnosť vymývania cieľových organických polutantov prostredníctvom micelárneho rozpúšťania.



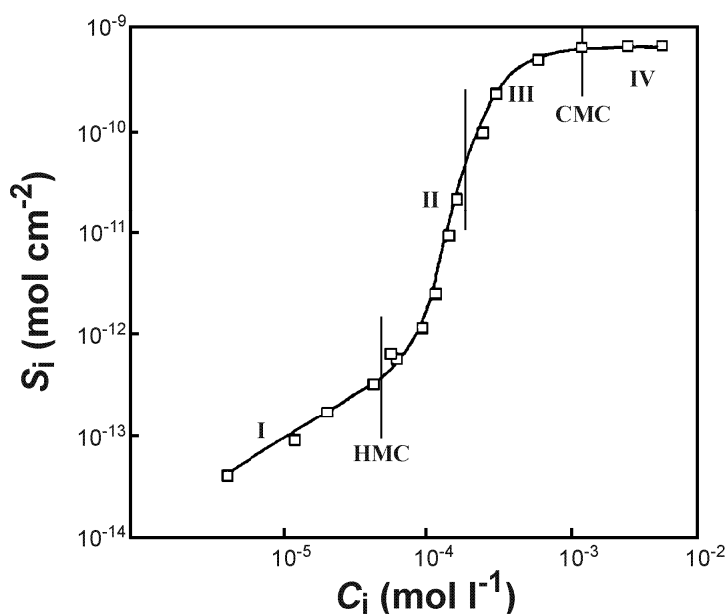
**Obr. 5.1** a) Zobrazenie zdvojitenej povrchovo–aktívnej látky a b) štruktúra molekuly zdvojitenej povrchovo–aktívnej látky, ktorá sa skladá z dvoch rovnakých hydrofilných čelných skupín a dvoch hydrofóbných uhľovodíkových reťazcov. Upravené podľa práce Paria (2008).

Detailné poznanie sorpcie povrchovo–aktívnych látok v pôdach a sedimentoch je prvým krokom z hľadiska určenia ich vplyvu na distribúciu iných organických látok, ktoré vstupujú do horninového prostredia. Kvalitatívny a kvantitatívny popis sorpcie povrchovo–aktívnych látok má tiež veľký význam pri hľadaní a využití vhodných a účinných sanačných metód pre cieľové organické polutanty, ktoré sú založené práve na ich vymývaní z pôd/sedimentov prostredníctvom micelárneho rozpúšťania (Paria & Yuet 2006).

## 5.1. Sorpcia povrchovo–aktívnych látok v pôdach a sedimentoch

K dispozícii je doposiaľ viacero prác zaoberajúcich sa adsorpciou aniónových povrchovo–aktívnych látok v pôdach (napr. Ou et al. 1996; Fytianos et al. 1998; Deshpande et al. 1999; Atay et al. 2002; Rodríguez-Cruz et al. 2005; Rao & He 2006; Wang & Keller 2009b) alebo na pôdne komponenty ako sú oxidy hliníka (Somasundaran & Krishnakumar 1997; Nagashima & Blum 1999; Neupane & Park 2000; Kristiansen et al. 2003; García et al. 2005) a ílové minerály (Knaebel et al. 1996; Yang et al. 2005b, 2007) a v sedimentoch (napr. Rubio et al. 1996; de Wolf & Feijtel 1998; Westall et al. 1999; Rico-Rico et al. 2009). Spomedzi aniónových povrchovo–aktívnych látok sú v detergentoch najčastejšie používané lineárne alkylbenzénsulfonáty, najmä vďaka ich účinnosti, všestrannosti, dobrému pomeru ceny k účinnosti a malej škodlivosti pre životné prostredie. Celkovo je miera ich sorpcie

v pôdach relatívne nízka (Westall et al. 1999). Na sorpcii lineárnych alkybenzénsulfonátov v pôdach alebo sedimentoch sa uplatňujú rôzne sorpčné mechanizmy ako sú hydrofóbná absorpcia (Hand & Williams 1987; Westall et al. 1999; Atay et al. 2002), tvorba vodíkových mostíkov (Ou et al. 1996), zrážacie reakcie (West & Harwell 1992; Rouse et al. 1993; Yang et al. 2007; Wang & Keller 2009b) a elektrostatické interakcie (Westall et al. 1999) a to v závislosti od vlastností pôd/sedimentov, napr. pôdnej reakcie (pH), obsahu organickej hmoty, kationovej výmennej kapacity a obsahu amorfných oxidov Fe (von Oepen et al. 1991). Závislosť sorbovaného množstva aniónovej povrchovo-aktívnej látky od jej koncentrácie v roztoku (tvar adsorpčnej izotermy) je podmienená vlastnosťami pôdy/sedimentu a experimentálnymi podmienkami, napr. pH, prítomnosť elektrolytov v roztoku, teplota a i. Adsorpcia aniónových povrchovo-aktívnych látok na kladne nabitý povrch oxidov Al (Somasundaran & Krishnakumar 1997; Nagashima & Blum 1999; Fuerstenau 2002) a pôdy (Rao & He 2006) má väčšinou komplikovaný štvor-fázový priebeh. Obr. 5.2 znázorňuje takýto priebeh adsorpcie pre sústavu dodecylsírany sodný – oxid Al.



Obr. 5.2 Priebeh adsorpcie aniónovej povrchovo-aktívnej látky (dodecylsírany sodný) na povrch oxidu hliníka pri pH = 6,5. Upravené podľa štúdie Somasundaran & Krishnakumar (1997).

V oblasti I sa riadi adsorpcia podľa Henryho zákona, takže adsorbované množstvo dodecylsírany sodného sa zvyšuje priamo-úmerne s jeho koncentráciou v roztoku. Oblasť I je charakteristická pri nízkej koncentrácii aniónovej povrchovo-aktívnej látky, kedy sú monoméry jednoducho elektrostaticky pútané na kladne nabitý povrch (Atkin et al. 2003). Oblasť II je charakterizovaná prudkým nárastom v adsorpcii, pretože v tejto oblasti dochádza k interakcii medzi jednotlivými adsorbovanými monomérmi a k ich zhlukovaniu na povrchu. Takéto zhluky adsorbovaných iónov povrchovo-aktívnej látky sa nazývajú *hemimicely*. Miera adsorpcie v tejto oblasti závisí priamo od počtu atómov uhlíka prítomných v reťazci povrchovo-aktívnej látky. Adsorpcia je lokalizovaná v Sternovej rovine, pričom polárne funkčné skupiny povrchovo-aktívnej látky sú orientované smerom k povrchu (Fuerstenau 2002). Adsorbované množstvo povrchovo-aktívnej látky v oblasti III naďalej rastie, hoci menej ako v oblasti II, čo sa prejaví zmenšením sklonu krivky na

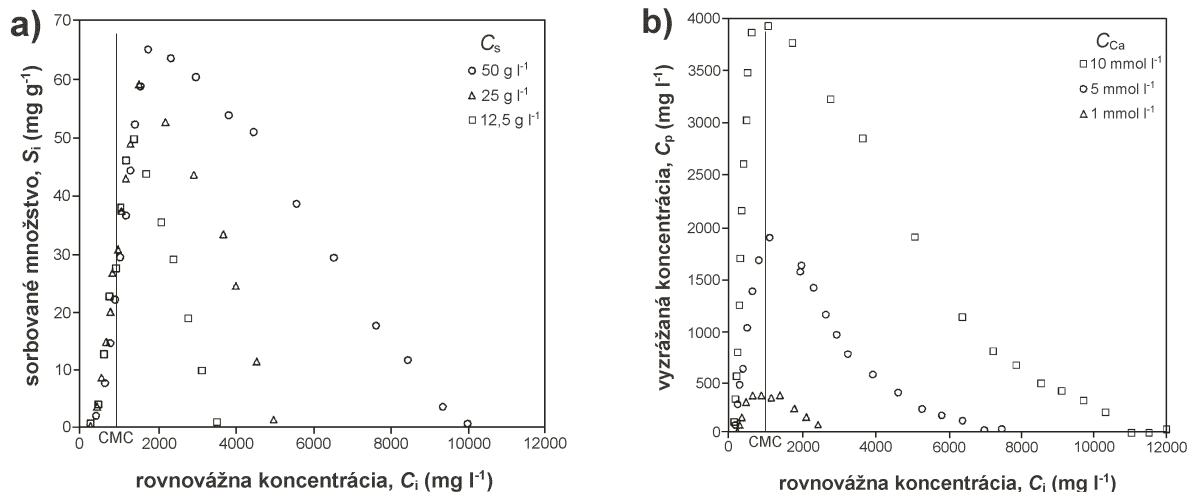
adsorpčnej izoterme. Je to spôsobené spomalením tvorby nových povrchových zhlukov. V ideálnom prípade zostáva nad hodnotou CMC povrchovo-aktívnej látky jej adsorbované množstvo nezmenené (oblasť IV), pretože koncentrácia monomérnych iónov sa nad CMC nezvyšuje a vzniknuté micely sa neadsorbujú na povrch sorbentu (Brinck et al. 1998). Niekedy sa však v oblasti IV môže vyskytnúť maximum adsorpcie, za ktorým dochádza k znižovaniu v miere adsorpcie povrchovo-aktívnej látky (Arnebrandt et al. 1989; Furst et al. 1996; Pagac et al. 1998; Lee et al. 2000; Torn et al. 2003). Maximum adsorpcie pozorované v oblasti IV nie je dodnes dobre objasnené a zostáva predmetom viacerých hypotéz. Výskyt maximálnej adsorpcie môže súvisieť s prítomnosťou stopových množstiev iných povrchovo-aktívnych látok v skúmanej povrchovo-aktívnej látke. Tieto stopové množstvá sa budú adsorbovať pod hodnotou CMC, avšak nad CMC sa budú akumulovať v micelách prostredníctvom micelárneho rozpúšťania (Furst et al. 1996; Pagac et al. 1998; Paria & Khilar 2004). Iné vysvetlenie tvrdí, že iónová sila roztoku znižuje elektrostatické odpudzovanie medzi adsorbovanými iónmi a odpudzovanie sa stáva menšie ako príťažlivé van der Waalove sily medzi parafinovými reťazcami, ktoré vedú ku vzniku povrchových micel. Pri zrážke micel v roztoku s povrchom adsorbentu prebieha desorpcia jednoduchých monomérnych iónov ako aj povrchových micel, pričom sa teda znižuje adsorbované množstvo povrchovo-aktívnej látky na povrchu (Paria & Khilar 2004).

Významný mechanizmus znižovania koncentrácie aniónových povrchovo-aktívnych látok vo vode môže byť ich zrážanie za vzniku málo rozpustných zlúčenín (Verge et al. 2001; Yang et al. 2007; Wang & Keller 2009b). Yang et al. (2007) sledovali adsorpciu dodecylbenzénsulfonátu sodného (SDBS) na Na- a Ca- nasýtený montmorillonit a zistili, že miera adsorpcie na Na-montmorillonit bola zanedbateľná, avšak v určitom rozpätí rovnovážnych koncentrácií vo vodnom roztoku sa SDBS veľmi účinne adsorboval na Ca-montmorillonit. Z adsorpčnej izotermy pre sústavu SDBS – Ca-montmorillonit (obr. 5.3a) je zrejmé, že adsorpcia SDBS sa prudko zvyšovala až do dosiahnutia maximálnej hodnoty pri jeho rovnovážnej koncentrácii približne  $1,5 \times \text{CMC}$  ( $\sim 1400 \text{ mg l}^{-1}$ ) a potom sa rýchlo znížila až na nulu. Tvar tejto adsorpčnej izotermy je analogický ku krivke, ktorá znázorňuje zrážanie SDBS s kationómom  $\text{Ca}^{2+}$  v roztoku chloridu vápenatého (obr. 5.3b), z čoho možno usúdiť, že zrážanie dodecylbenzénsulfonátu vápenatého  $[\text{Ca}(\text{DBS})_2]$  je pravdepodobne prevládajúci mechanizmus „sorpcie“ tejto aniónovej povrchovo-aktívnej látky (Yang et al. 2005b, 2007). Ako vyplynulo z meraní na roentgenovom difraktometri, SDBS nemôže vstupovať do medzivrstvového priestoru Ca-montmorillonitu, čo je podporným dôkazom pre zrážanie.

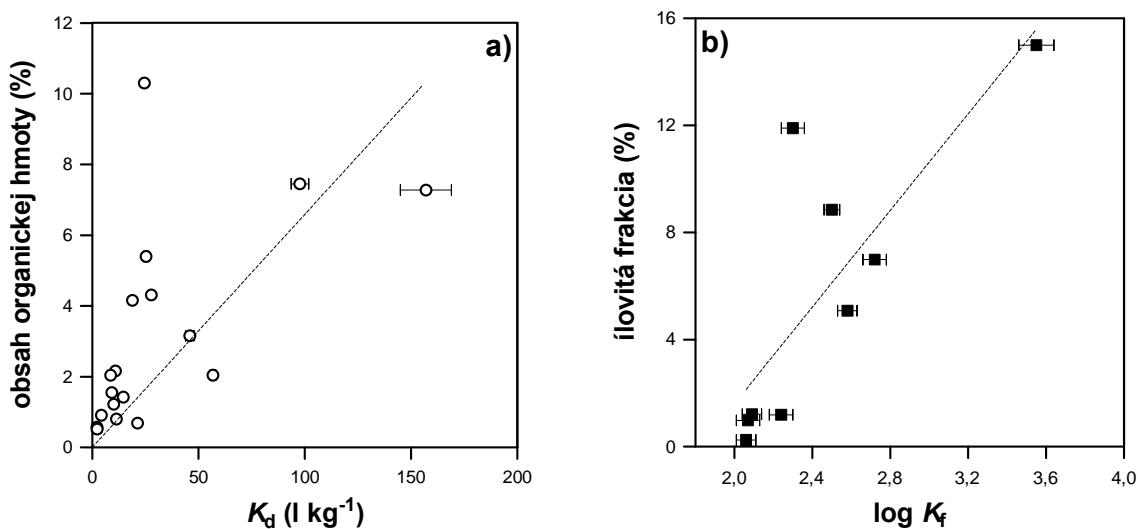
Tak ako v prípade iných organických látok aj sorpcia aniónových povrchovo-aktívnych látok v pôdach/sedimentoch je výrazne ovplyvnená obsahom organickej hmoty. Viaceré práce uvádzajú kladný a priamo-úmerný vzťah medzi mierou adsorpcie aniónových povrchovo-aktívnych látok v pôdach alebo sedimentoch a obsahom organickej hmoty (Fytianos et al. 1998; Paterson et al. 1999a; Rodríguez-Cruz et al. 2005; Rico-Rico et al. 2009) ako aj medzi mierou ich adsorpcie a obsahom ílovitej frakcie pôd/sedimentov (Cano & Dorn 1996; Brownawell et al. 1997; Shen 2000; Rico-Rico et al. 2009). Vybrané kladné vzťahy medzi mierou adsorpcie aniónových povrchovo-aktívnych látok v pôdach alebo sedimentoch a obsahom organickej hmoty a ílovitej frakcie sú uvedené na obr. 5.4. Aniónové povrchovo-aktívne látky ako je napr. dodecylsírán sodný (SDS) alebo lineárne alkybenzénsulfonáty (LABS) sa môžu pútať na organickú hmotu prostredníctvom hydrofóbnej absorpcie (Desphande et al. 1999; Rodríguez-Cruz et al. 2005) a na ílové minerály typu 1:1 pomocou ligandovej výmeny alebo nešpecifických príťažlivých síl medzi aniónmi povrchovo-aktívnej látky a kladne nabitými polohami na hranách ílových minerálov (Ou et al. 1996). García et al. (2005) sledovali adsorpciu LABS s rozdielnou dĺžkou alkylového reťazca v kaloch a našli priamo-úmerný vzťah medzi rozdeľovacími

## KAPITOLA 5

koeficientami a dĺžkou alkylového reťazca. Nárast hodnoty rozdeľovacieho koeficienta s rastúcou dĺžkou alkylového reťazca naznačuje, že hydrofóbná absorpcia je hlavný mechanizmus sorpcie LABS v kaloch, v ktorých organická hmota prevláda nad minerálnymi zložkami.



**Obr. 5.3 a)** Adsorpčné izotermý dodecylbenzénsulfonátu sodného (SDBS) na Ca–montmorillonite pri rôznych koncentráciách Ca–montmorillonitu v roztoku ( $C_s$ ) a **b)** priebeh zrážania medzi SDBS a CaCl<sub>2</sub> pri rozdielnych koncentráciách CaCl<sub>2</sub> v roztoku ( $C_{Ca}$ ). Prevzaté z práce Yang et al. (2007).



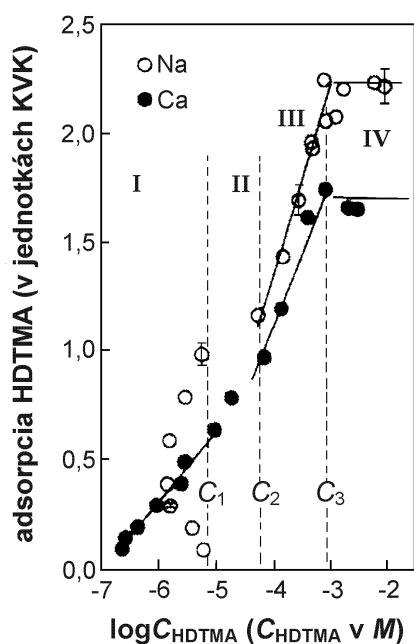
**Obr. 5.4 a)** Závislosť intenzity adsorpcie dodecylsiranu sodného v pôdach od obsahu organickej hmoty a **b)** závislosť miery adsorpcie 2-*n*-(*p*-sulfofenyl)dodekánú (lineárny alkybenzén sulfonát) v sedimentoch od obsahu ílovitej frakcie (< 2  $\mu$ m). Diagramy sú zostrojené z výsledkov uverejnených v prácach Rodríguez-Cruz et al. (2005) a Rico-Rico et al. (2009).

Adsorpcia kationových povrchovo–aktívnych látok na rozhraní pevná fáza – kvapalná fáza má široké uplatnenie v čistiacich technológiách, zmäkčovaní textílií, zmáčaní, pri flotačnej úprave rúd, inhibícii korózie, atď. Kationové povrchovo–aktívne látky sa javia tiež ako vhodné prostriedky pri remediácii znečistených pôd a kolektorov podzemných vôd (Boyd et al. 1988a; Lee et al. 1989). Kationové povrchovo–aktívne látky sa účinne viažu na



povrchy pôd a sedimentov, pretože elektrostatické interakcie s prevažne záporne nabitými povrchmi minerálov a organickej hmoty majú silný väzbový charakter. Po adsorpcii kationových povrchovo-aktívnych látok sa môžu vlastnosti povrchov pevných fáz meniť, pričom sa väčšinou zväčšuje ich hydrofóbny charakter. Je niekoľko prác zaoberajúcich sa adsorpciou kationových povrchovo-aktívnych látok na povrchoch amorfného  $\text{SiO}_2$  (Wängnerud et al. 1995; Zajac et al. 1996; Atkin et al. 2001, 2003; Paria & Yuet 2006), na pôdy, ílové i ďalšie pôdne minerály (Boyd et al. 1988a, 1988b; Lee et al. 1989; Peker et al. 1995; Xu & Boyd 1995a, 1995b, 1995c; Fan et al. 1997; Wang et al. 1999; Atay et al. 2002; Rodríguez-Cruz et al. 2007; Sánchez-Martín et al. 2008).

Adsorpcia kationových povrchovo-aktívnych látok na pevné povrchy má v závislosti od ich koncentrácie vo vodnom roztoku veľmi rozdielny priebeh. Ako znázorňuje obr. 5.5, priebeh adsorpcie hexadecyltrimetylamónium chloridu (HDTMA) na pôdu sa dá rozdeliť do štyroch rozdielnych oblastí. V oblasti I môže byť tvar izotermy odlišný, čo dosť závisí od druhu kationov, ktorými je na začiatku nasýtená pôda. Pôda nasýtená s vápnikom má v oblasti I lineárny tvar izotermy, zatiaľ čo izoterma v oblasti I pre pôdu nasýtenú so sodíkom má nepravidelný tvar. Tvar adsorpčnej izotermy závisí výrazne od stupňa disperzie pôdnych ílov. Pôdne íly nasýtené s Na sa vo vode veľmi dobre rozptyľujú, takže HDTMA môže mať prístup ku všetkým výmenným polohám. Hlavným dôsledkom je, že kationy HDTMA sú potom nerovnomerne distribuované na týchto povrchoch. Prevládajúcim mechanizmom adsorpcie v tejto oblasti je kationová výmena, pretože adsorbované množstvo HDTMA na povrchu je úplne rovnaké ako množstvo kationov  $\text{Na}^+$  uvoľnených do vodného roztoku. V pôdnej suspenzii nasýtenej s Ca sa ílové častice viac združujú do zhlukov a preto je výmena kationov  $\text{Ca}^{2+}$  za kationy HDTMA obmedzená len na vonkajšie povrchy.

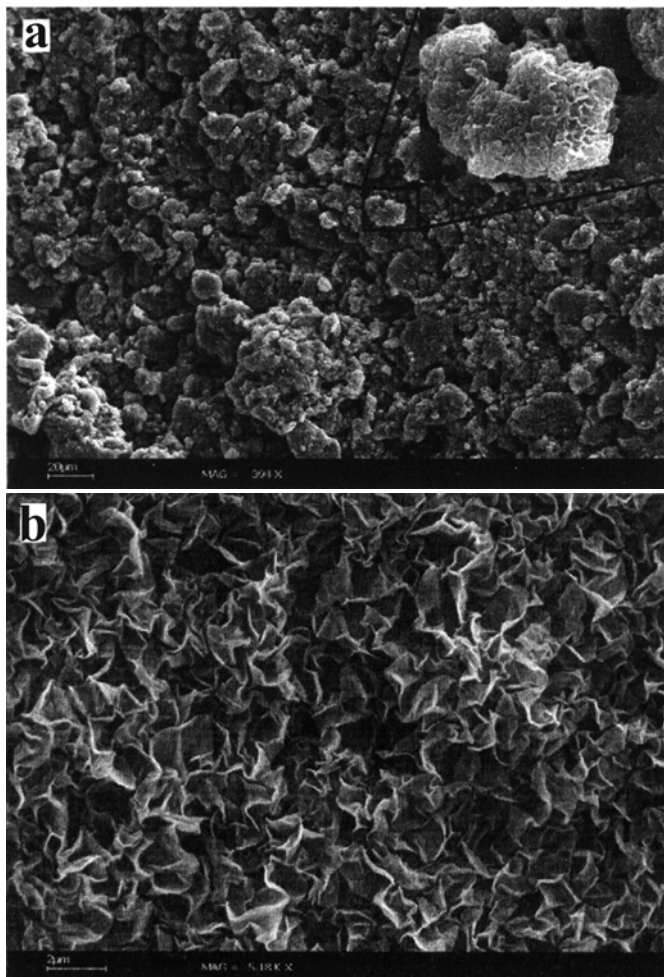


Obr. 5.5 Adsorpčné izotermy hexadecyltrimetylamónium chloridu (HDTMA) v pôde nasýtenej kationmi Na a Ca.  $C_1$ ,  $C_2$  a  $C_3$  reprezentujú kritické koncentrácie, pri ktorých dochádza k zmene tvaru adsorpčnej izotermy. Upravené podľa práce Xu & Boyd (1995a).

Toto potvrdzujú aj mikrosnímky urobené pod skenovacím elektrónovým mikroskopom (obr. 5.6a,b), z ktorých je vidieť, že Na-montmorillonit po interakcii s HDTMA nadobúda štruktúru podobnú kukuričným lupienkom, zatiaľ čo Ca-montmorillonit si zachováva

## KAPITOLA 5

zhlukové usporiadanie vrstiev alebo častíc. Navyše, snímky z transmisnej elektrónovej mikroskopie ukazujú, že vrstvy komplexu HDTMA – Na–montmorillonit sú orientované rovnobežne alebo takmer rovnobežne k susediacim vrstvám a majú vlnkovité okraje, pričom vrstvy HDTMA – Ca–montmorillonitu sú vo veľkej miere prerušované a nepravidelné pozdĺž vrstevnatých rovín vo forme zhlukovej štruktúry.



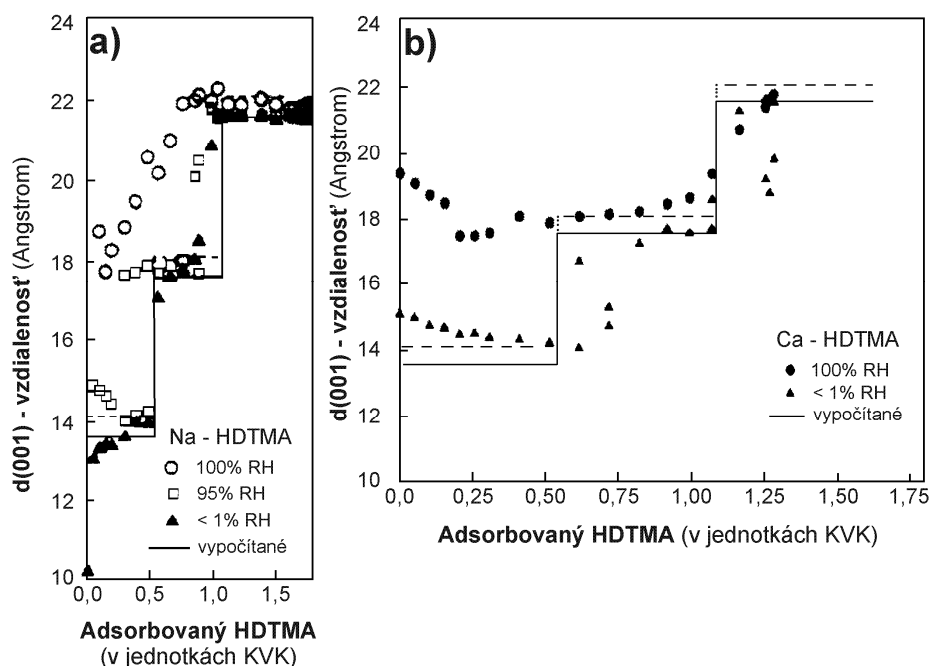
**Obr. 5.6** Mikrosnímky získané skenovacou elektrónovou mikroskopiou pre sústavy **a)** HDTMA – Ca–montmorillonit a **b)** HDTMA – Na–montmorillonit. Prevzaté zo štúdie Lee et al. (2005a).

Vrstvy Na–montmorillonitu s HDTMA v medzivrstvách prejavili približne rovnakú expanziu ( $\sim 18 \text{ \AA}$ , t.j.  $\sim 1,8 \text{ nm}$ ) medzi silikátovými vrstvami s výnimkou niektorých ( $\sim 15 \text{ \AA}$ , t.j.  $\sim 1,5 \text{ nm}$ ). Hoci aj v prípade Ca–montmorillonitu sa v určitom rozsahu preukázal vstup molekúl HDTMA do medzivrstvových priestorov, medzivrstvy Ca–montmorillonitu nedostatočne reagovali na adsorpciu tejto povrchovo–aktívnej látky, pretože mnohé vrstvy neexpandovali vôbec. Toto zistenie ukazuje, že dostupnosť medzivrstvového priestoru a vnikanie HDTMA je oveľa aktívnejšie pri Na–montmorillonite ako Ca–montmorillonite (Lee et al. 2005a). V oblasti III má adsorpčná izoterma pre obidve formy pôd lineárny tvar. V tejto oblasti sú množstvá HDTMA adsorbované na povrchoch oveľa vyššie ako koncentrácie kationov  $\text{Na}^+$  a  $\text{Ca}^{2+}$ , ktoré sa uvoľnia do roztoku, z čoho vyplýva, že hydrofóbne viazanie je jediný mechanizmus podieľajúci sa na adsorpcii HDTMA. Oblasť II je prechodom medzi oblasťami I a III, v ktorej sa uplatňujú obidva adsorpčné mechanizmy,

katiónová výmena ako aj hydrofóbná adsorpcia. Pri ďalšom náraste koncentrácie HDTMA vo vodnom roztoku už adsorpcia nepokračuje a dosiahne svoje maximum. Veľmi dôležitý parameter, ktorý má vplyv na adsorpciu katiónových povrchovo-aktívnych látok je typ ílového minerálu. Adsorpcia katiónových povrchovo-aktívnych látok zo skupiny kvartérnych alkyl amóniových solí na ílových mineráloch závisí od druhu ílových minerálov, typu katiónov sýtiacich ílový minerál a iónovej sily vodného roztoku (Xu & Boyd 1995c; Lee et al. 2005a). Adsorpcia katiónových povrchovo-aktívnych látok na expandujúce ílové minerály (napr. montmorillonit) je zložitejší proces ako na neexpandujúce íly (napr. kaolinit). Adsorpcia povrchovo-aktívnych látok vyvoláva zmeny v medzirovinnej vzdialenosti ílových vrstiev, ktorá sa najčastejšie meria pomocou röntgenovej difrakcie. Obr. 5.7a znázorňuje zmenu v medzirovinnej vzdialenosti (d-parameter) Na-montmorillonitu v závislosti od adsorbovaného množstva HDTMA. Medzirovinná vzdialenosť vyjadrená d-parametrom vodou nasýtených (100% relatívna vlhkosť), čiastočne odvodnených (95% relatívna vlhkosť) a bezvodných ( $\leq 1\%$  relatívna vlhkosť) ílových minerálov bola takmer rovnaká pri vysokých adsorbovaných množstvách HDTMA, avšak rozdielna pri nízkych adsorbovaných množstvách HDTMA (pri množstvách nižších ako je hodnota KVK týchto ílových minerálov). Medzirovinná vzdialenosť vodou nasýteného Na-montmorillonitu sa zvýšila zo 17,6 Å na 22,1 Å s nárastom adsorbovaného množstva HDTMA z  $0,1 \times \text{KVK}$  na  $0,75 \times \text{KVK}$ . Čiastočne odvodnený Na-montmorillonit má pri adsorbovanom množstve HDTMA  $\leq 0,3 \times \text{KVK}$  medzirovinnú vzdialenosť v rozpätí  $\sim 14,1\text{--}15$  Å a výslednú schodovitú závislosť d-parametra od adsorbovaného množstva HDTMA. Samotná hrúbka vrstvičky montmorillonitu je 9,6 Å a výška alkylového reťazca v medzivrstve môže byť 4 alebo 4,5 Å, čo závisí od orientácie molekuly povrchovo-aktívnej látky. Molekuly HDTMA vytvárajú jednu vrstvu v medzivrstvom priestore (13,6 Å alebo 14,1 Å) pri adsorbovanej dávke  $\leq 0,54 \times \text{KVK}$  a keď sa adsorbovaná dávka zvýši nad  $0,55 \times \text{KVK}$ , vzniká dvojvrstvé usporiadanie a d-parameter sa zvýši na 17,6 Å alebo 18,1 Å. Pri zvýšení adsorbovanej dávky HDTMA nad  $1,05 \times \text{KVK}$  môžu molekuly HDTMA v medzivrstvom priestore vytvoriť dokonca aj tri vrstvy. Medzirovinné vzdialenosti v Ca-montmorillonite sú však rozdielne od tých v Na-montmorillonite (obr. 5.7b). Napr. pri adsorbovanej dávke HDTMA v rozpätí  $0,2\text{--}0,95 \times \text{KVK}$  je medzirovinná vzdialenosť vo vode nasýtenom Ca-montmorillonite (17,6 Å až 18,1 Å) o niekoľko angstromov menšia ako vo vode nasýtenom Na-montmorillonite pri rovnakej dávke HDTMA. Okrem toho nemá nárast v medzirovinnej vzdialenosti taký skokovitý charakter ako v prípade Na-montmorillonitu. Tieto rozdiely potvrdzujú, že štruktúrne vlastnosti adsorpčnej vrstvy katiónových povrchovo-aktívnych látok v medzivrstve sú variabilné a závisia najmä od typu ílového minerálu (expandujúci alebo neexpandujúci), od druhu sýtiaceho katiónu (napr. ílový minerál nasýtený katiónom Na alebo Ca) a od typu aniónu (napr.  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , atď) prítomného vo vodnom roztoku.

Neiónogénne povrchovo-aktívne látky sa často využívajú pri sanáciách založených na extrakcii (vymývaní) cieľových organických polutantov z kontaminovaných zemín prostredníctvom micelárneho rozpúšťania, pretože majú nižšie hodnoty CMC ako iónogénne povrchovo-aktívne látky, vyššiu schopnosť znižovať povrchové napätie a pomerne nemenné vlastnosti pri zmene chemického zloženia prostredia. Celkovo majú lepšiu účinnosť a netreba ich aplikovať vo vysokých koncentráciách. Ukazuje sa, že neiónogénne povrchovo-aktívne látky zo skupiny etoxylátov sú vhodné na odstraňovanie organických polutantov zo zemín a to vďaka ich vysokej účinnosti pri extrakcii a dobrej schopnosti odbúravať sa. Veľmi dôležitý faktor pri výbere vhodných povrchovo-aktívnych látok pre sanáciu je ich retencia a v neposlednom rade aj ich dopad na životné prostredie (West & Harwell 1992). Povrchovo-aktívne látky, ktoré zostávajú po aplikácii sanačnej techniky akumulované v sanovaných zeminách môžu pôsobiť ako environmentálne polutanty. Keďže proces akumulácie povrchovo-aktívnej látky je najmä adsorpčný proces na pevné častice

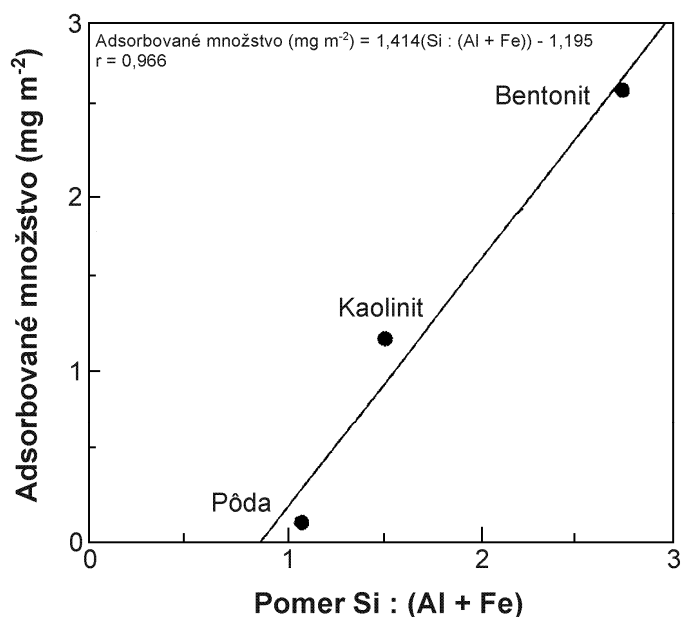
zemín, tak poznanie adsorpčných charakteristík neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok je veľmi dôležitou súčasťou pri výbere vhodnej sanačnej extrakčnej techniky v záujmovom území. Nakoľko táto skupina povrchovo–aktívnych látok má veľký význam v sanačných technikách, ich adsorpcii v pôdach a sedimentoch sa venuje veľká pozornosť (Urano et al. 1984; Abdul & Gibson 1991; Liu et al. 1992; Shiao et al. 1995; Kiewiet et al. 1996; Smith et al. 1997; Kibbey & Hayes 1998; Paterson et al. 1999a; Lee et al. 2000; Shen 2000; Park & Bielefeldt 2003; Zhu et al. 2003a, 2003b; Rodríguez-Cruz et al. 2005; Yang et al. 2005b; Paria & Yuet 2006; Rao & He 2006 a ďalší).



**Obr. 5.7** Medzirovinná vzdialenosť pre sústavy **a)** HDTMA – Na–montmorillonit a **b)** HDTMA – Ca–montmorillonit pri rôznych obsahoch vody (RH) a pri rozdielnych adsorbovaných množstvách HDTMA normalizovaných na hodnoty KVK príslušných ílových minerálov. Upravené podľa práce Xu & Boyd (1995c).

Miera sorpcie neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok a teda sorpčná kapacita pôd alebo sedimentov voči týmto látkam je podmienená samotnými vlastnosťami pôd a sedimentov. Ako naznačujú výsledky viacerých prác, miera adsorpcie neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok sa zvyšuje s rastúcim obsahom organickej hmoty pôd a sedimentov (Urano et al. 1984; Rodríguez-Cruz et al. 2005; Ussawarujikulchai et al. 2008) a veľmi často sú zaznamenané aj priamo–úmerné vzťahy medzi mierou adsorpcie a obsahom ílovitej frakcie v pôdach a sedimentoch (Urano et al. 1984; Podoll et al. 1987; Brownawell et al. 1997; Shen 2000, 2001; Zhu et al. 2003a). Adsorpciu neiónogénnej povrchovo–aktívnej látky (Triton X-100) na 18 pôd s rozdielnym obsahom organickej hmoty a ílovitej frakcie skúmali Rodríguez-Cruz et al. (2005). V závislosti od zloženia pôd pozorovali odlišný tvar adsorpčných izoteriem. Adsorpčné izotermy pre pôdy s veľmi vysokým obsahom organickej hmoty (> 5%) mali tvar „S“ (pozri podkapitulu 3.3 pre bližšie vysvetlenie), takže s rastúcou koncentráciou povrchovo–aktívnej látky vo vodnom roztoku sa zvyšuje relatívna miera adsorpcie. Adsorpčné izotermy pre pôdy so stredným až nízkym obsahom organickej hmoty mali tvar „L“. Adsorpčné izotermy tvaru „H“ boli zaznamenané pre pôdy s veľmi nízkym obsahom organickej hmoty, avšak súčasne s vysokým obsahom ílovitej frakcie, čo znamená vysokú afinitu medzi adsorbátom (Triton X-100) a adsorbentom (pôda), až takú, že všetky

molekuly povrchovo–aktívnej látky sa adsorbovali na pôdy z vodného roztoku. Adsorpčné izotermy až na tri prípady vyhovovali Freundlichovej adsorpčnej izoterme [rovnica (3.5)], pričom najvyššie hodnoty Freundlichovej konštanty zodpovedali pôdam s najvyššími obsahmi ílovitej frakcie a celkovo kladne korelovali s ílovitou frakciou pôd. V predchádzajúcej štúdiu, Zhu et al. (2003a) tiež zistili, že maximálna adsorpčná kapacita pôd/sedimentov voči Tritonu X-100 sa zvyšuje takmer proporčne s rastúcim obsahom ílovitej frakcie pôd a miera jeho adsorpcie na pôdne zložky sa zvyšuje v poradí: kaolinit < vermikulit + chlorit < illit < humínové kyseliny < montmorillonit. Okrem bežne zaznamenaných adsorpčných izoteriem tvaru „L“ a „S“ pre neiónogénne povrchovo–aktívne látky, boli zistené aj zložitejšie tvary adsorpčných izoteriem s troj– alebo štvor–fázovým priebehom, ktoré sú charakteristické pre adsorpciu aniónových povrchovo–aktívnych látok na kladne nabité povrchy adsorbentov (Zhu et al. 2003a; Rao & He 2006). Ukazuje sa, že aj chemické zloženie pôdných minerálov môže ovplyvňovať adsorpciu neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok. Mathur & Moudgil (1998) zistili, že polyetylén oxid sa účinne adsorbuje na  $\text{SiO}_2$  prostredníctvom tvorby vodíkových mostíkov, avšak jeho adsorpcia je zanedbateľná na oxidy ako sú  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Shen (2000) študoval adsorpciu  $\text{A}_9\text{PE}_{10}$  (polyetylénglykol mono-*p*-nonylfenyl éter) na pôdne komponenty a zistil, že množstvo adsorbované na jednotlivé komponenty sa priamo–úmerne zvýšilo s rastúcim atómovým pomerom prvkov  $\text{Si}:(\text{Al} + \text{Fe})$ . Adsorbované množstvo  $\text{A}_9\text{PE}_{10}$  na tieto tri pôdne komponenty sa zvyšovalo v poradí: lateritická pôda ( $0,13 \text{ mg m}^{-2}$ ) < kaolinit ( $1,18 \text{ mg m}^{-2}$ ) < bentonit ( $2,60 \text{ mg m}^{-2}$ ). Bentonit je ílová hornina, ktorá pozostáva z ílových minerálov typu 2:1, v ktorých je oktaedrická Al sieť (vrstva) uzavretá medzi dve tetraedické Si siete (vrstvy). Táto štruktúra naznačuje, že kremíkové polohy prevládajú nad hliníkovými polohami, takže bentonit má relatívne vysoký pomer  $\text{Si}:\text{Al}$ . Lateritické pôdy sú obohatené o Fe a Al, ktoré sa tvoria v oblastiach s dobrým premyvným režimom, s vysokým úhrnom zrážok a vysokou teplotou. Intenzívne vymývanie spôsobuje odnos rozpustného Si z pôd, pričom nerozpustný zvyšok tvorený najmä oxidmi Al a Fe zostáva, pôdy sa takto obohacujú o Fe a Al a nadobúdajú teda nízke hodnoty pomeru  $\text{Si}:(\text{Al} + \text{Fe})$ . Tento vzájomný vzťah medzi atómovým pomerom  $\text{Si}:(\text{Al} + \text{Fe})$  a adsorbovaným množstvom  $\text{A}_9\text{PE}_{10}$  je uvedený na obr. 5.8.



Obr. 5.8 Vzájomný vzťah medzi adsorbovaným množstvom polyetylénglykol mono-*p*-nonylfenyl éteru na pôdne komponenty a pomerom  $\text{Si} : (\text{Al} + \text{Fe})$  v týchto pôdných komponentoch. Upravené podľa práce Shen (2000).

## 5.2. Micelárne rozpúšťanie organických látok a jeho význam

Rozpúšťanie v micelárnom roztoku je veľmi vhodný spôsob ako zvýšiť účinnosť sanačných extrakčných techník zameraných na odstraňovanie znečisťujúcich organických látok napr. z podzemných vôd, ktoré sa tam vyskytujú buď vo forme bezvodnej kvapalnej fázy alebo sú viazané na sedimenty ako napr. polycyklické aromatické uhľovodíky (Butler & Hayes 1998). Polycyklické aromatické uhľovodíky sú hydrofóbne organické látky, ktoré sa často dostávajú do nasýtenej zóny zo závodov na spracovanie dreva, z uhoľných skladov, z koksární a z únikov uhoľného dechtu. Vďaka ich nízkej rozpustnosti vo vode sa akumulujú najmä v pôdach a sedimentoch, predstavujú tak dlhodobý zdroj kontaminácie a ich odstraňovanie z podzemných vôd prečerpávaním a následným čistením kontaminovaných podzemných vôd je veľmi problematické. V takomto prípade sa ukázalo, že sanačné techniky založené na vymývaní pomocou roztokov povrchovo–aktívnych látok sú účinné pre odstraňovanie málo rozpustných organických látok z kontaminovaných zemín rôzneho pôvodu (pôdy, kolektory podzemných vôd a pod.) (West & Harwell 1992; Pennell et al. 1993). Tieto techniky sa zakladajú na dvoch procesoch: (1) micelárne rozpúšťanie a (2) mobilizácia (desorpcia) sorbovaných organických látok v dôsledku zníženia povrchového napätia. Kvantifikácia rozpustnosti v prítomnosti micel povrchovo–aktívnej látky a mobilizácie z pevnej fázy organických látok je teda základný krok pri optimalizácii a zlepšovaní sanačných techník, ktoré využívajú extrakciu pomocou tenzidov a venujú sa jej nasledujúce podkapitoly.

Povrchovo–aktívne látky pod príslušnými hodnotami CMC vystupujú v roztoku ako jednoduché molekuly (monoméry) a vtedy nemajú vplyv na rozpustnosť organických látok vo vode (Edwards et al. 1991). K micelárnemu rozpúšťaniu dochádza, keď koncentrácia povrchovo–aktívnej látky prekročí hodnotu CMC a rozpustnosť organických látok sa zvýši, pretože sú inkorporované do vytvorených micel povrchovo–aktívnej látky (Kile & Chiou 1989). Miera micelárneho rozpúšťania závisí od mnohých faktorov, snáď najdôležitejšie sú štruktúra povrchovo–aktívnej látky, zhlukové číslo, geometria micel, hodnota HLB (hydrofilno–liofilná bilancia), iónová sila, teplota a vlastnosti rozpúšťanej organickej látky (Rosen 2004).

### 5.2.1. Micelárne rozpúšťanie

Na vyčíslenie účinnosti určitej povrchovo–aktívnej látky zvyšovať rozpustnosť inej organickej látky sa používa *mólový solubilizačný pomer* (MSR). Tento pomer sa definuje ako počet mólov organickej látky rozpustenej na 1 mól povrchovo–aktívnej látky nad príslušnou hodnotou CMC. Keď sú koncentrácie povrchovo–aktívnej látky a organickej látky vyjadrené v rovnakých jednotkách, MSR je bezrozmerná veličina. MSR sa dá vypočítať zo vzťahu (Edwards et al. 1991):

$$\text{MSR} = \frac{S^{\text{zd}} - S_{\text{CMC}}}{C_{\text{surf}} - \text{CMC}} \quad (5.1)$$

kde  $S^{\text{zd}}$  je celková zdanlivá rozpustnosť organickej látky v roztoku povrchovo–aktívnej látky pri jej určitej koncentrácii, ktorá je vyššia ako CMC,  $S_{\text{CMC}}$  je zdanlivá rozpustnosť organickej látky v roztoku povrchovo–aktívnej látky pri jej kritickej micelárnej koncentrácii a  $C_{\text{surf}}$  je koncentrácia povrchovo–aktívnej látky v roztoku, pri ktorej bola stanovená  $S^{\text{zd}}$ .

Hodnota MSR pre príslušnú kombináciu povrchovo–aktívnej látky s organickou látkou sa dá určiť zo smernice priamky, ktorá udáva lineárnu závislosť zdanlivej rozpustnosti organickej látky od koncentrácie povrchovo–aktívnej látky v roztoku nad jej CMC. Kvantifikovať rozpustnosť organických látok v micelárnom roztoku povrchovo–aktívnej látky sa dá aj prostredníctvom rozdeľovacieho koeficientu v sústave micely – monoméry ( $K_{mw}$ ), ktorý je definovaný ako pomer koncentrácie (vyjadrenej mólovým zlomkom) organickej látky v micelách ( $X_m$ ) k jej koncentrácii vo vodnom roztoku, ktorý obsahuje len monomérnu formu povrchovo–aktívnej látky ( $X_a$ ). Matematicky sa dá teda zapísať takto (Hurter & Hatton 1992; Butler & Hayes 1998):

$$K_{mw} = \frac{X_m}{X_a} = \frac{n_m/V_m}{n_a/V_a} \quad (5.2)$$

kde  $n_m$  je počet mólov organickej látky prítomných v micelách,  $n_a$  je počet mólov organickej látky vo vodnom roztoku,  $V_m$  je objem micel a  $V_a$  je objem vodného roztoku. Edwards et al. (1991) uvádzajú nasledujúci vzťah na výpočet mólového zlomku organickej látky v micelárnom roztoku:

$$X_m = (S^{zd} - S_{CMC}) / (C_{surf} - CMC + S^{zd} - S_{CMC}) \quad (5.3)$$

alebo prostredníctvom MSR:

$$X_m = MSR / (1 + MSR) \quad (5.4)$$

Mólový zlomok organickej látky vo vodnom roztoku pre zriedené roztoky sa dá približne určiť zo vzťahu:

$$X_a = S_{CMC} V_w \quad (5.5)$$

pričom  $V_w$  je mólový objem vody ( $0,001805 \text{ l mol}^{-1}$  pri  $25^\circ\text{C}$ ). Rozdeľovací koeficient  $K_{mw}$  sa dá teda vypočítať aj podľa rovnice v tvare:

$$K_{mw} = \frac{X_m}{X_a} = \frac{(S^{zd} - S_{CMC})}{[(C_{surf} - CMC + S^{zd} - S_{CMC})]} \quad (5.6)$$

Hodnoty MSR a  $K_{mw}$  rozdielnych organických látok v roztokoch odlišných povrchovo–aktívnych látok sú uvedené v tab. 5.2. Micelárne rozpúšťanie organických látok v roztokoch jednej povrchovo–aktívnej látky je často študovaný fenomén (Rehfeld 1970, 1971; Nagarajan et al. 1984; Kile & Chiou 1989; Edwards et al. 1991; Diallo et al. 1994; Grimberg et al. 1995; Yeom et al. 1995; Hayworth & Burris 1997; Pennell et al. 1997; Guha et al. 1998a, 1998b; Paterson et al. 1999a; Desphande et al. 2000; Prak et al. 2000; Huang & Lee 2001b; Chun et al. 2002; Hill & Ghoshal 2002; Todorov et al. 2002; Kabir-ud-Din et al. 2009), oveľa častejšie ako v roztokoch zmesí povrchovo–aktívnych látok (Treiner et al. 1987; Zhu & Feng 2003; Zhou & Zhu 2004, 2007b; Zhao et al. 2005; Paria & Yuet 2006; Zhao & Zhu 2006; Shen et al. 2007; Kabir-ud-Din et al. 2009).

### 5.2.1.1. Micelárne rozpúšťanie v roztokoch s jednou povrchovo–aktívnou látkou

V priebehu micelárneho rozpúšťania sa polárne organické látky hromadia k povrchu micel a nepolárne v hydrofóbnom jadre micely. Zdanlivá rozpustnosť organických látok sa vzťahuje k ich celkovej koncentrácii prítomnej vo vodnom roztoku a súčasne v micelách, pričom vo väčšine prípadov sa priamo–úmerne zvyšuje s rastúcou koncentráciou povrchovo–aktívnej látky v roztoku nad jej príslušnou CMC (Edwards et al. 1991; Butler & Hayes 1998; Deshpande et al. 2000; Zhu & Feng 2003). Nárast v rozpustnosti organických látok

## KAPITOLA 5

v prítomnosti micel je zapríčinený ich prestupom do micelárneho jadra. Napr. Moroi et al. (1995) preukázali nárast hodnôt asociačnej konštanty medzi organickou látkou a micelou s rastúcou hydrofóbnosťou molekúl organických látok, čo môže znamenať, že micelárne rozpúšťanie je určované najmä mierou hydrofóbnej interakcie medzi organickou látkou a micelami povrchovo-aktívnej látky. Predpokladá sa, že výmena hydrofóbných organických látok medzi micelami a vodným roztokom je rýchly proces.

**Tabuľka 5.2** Hodnoty MSR a  $K_{mw}$  niektorých organických látok v rozdielnych roztokoch povrchovo-aktívnych látok.

Organická látka	Povrchovo-aktívna látka	MSR	$\log K_{mw}$	Zdroj
<i>Acenaftén</i>	TX-100	$9,2 \times 10^{-2}$	4,61	Zhu & Feng (2003)
	TX-305	$2,4 \times 10^{-1}$	4,81	Zhu & Feng (2003)
	Brij-35	$9,8 \times 10^{-2}$	5,18	Zhu & Feng (2003)
	SDS-TX-100	$1,2 \times 10^{-1}$	5,24	Zhu & Feng (2003)
	SDS-TX-305	$2,5 \times 10^{-1}$	4,65	Zhu & Feng (2003)
	SDS-Brij-35	$1,3 \times 10^{-1}$	5,36	Zhu & Feng (2003)
<i>Antracén</i>	TX-100	$3,1 \times 10^{-3}$	5,33	Zhu & Feng (2003)
	TX-305	$3,0 \times 10^{-3}$	5,09	Zhu & Feng (2003)
	Brij-35	$2,8 \times 10^{-3}$	5,59	Zhu & Feng (2003)
	SDS-TX-100	$3,9 \times 10^{-3}$	5,61	Zhu & Feng (2003)
	SDS-TX-305	$4,1 \times 10^{-3}$	6,01	Zhu & Feng (2003)
	SDS-Brij-35	$4,3 \times 10^{-3}$	5,90	Zhu & Feng (2003)
<i>Fluorantén</i>	TX-100	$9,2 \times 10^{-2}$	6,60	Prak & Pritchard (2002)
	Brij-35	$9,1 \times 10^{-2}$	6,60	Prak & Pritchard (2002)
	Brij-58	$1,3 \times 10^{-1}$	6,70	Prak & Pritchard (2002)
	Tween-80	$1,3 \times 10^{-1}$	6,70	Prak & Pritchard (2002)
	Tween-20	$9,5 \times 10^{-2}$	6,60	Prak & Pritchard (2002)
	Tergitol 15-S-7	$2,9 \times 10^{-2}$	6,34	Swe et al. (2006)
	Tergitol 15-S-9	$3,5 \times 10^{-2}$	6,28	Swe et al. (2006)
	Neodol 25-7	$7,1 \times 10^{-2}$	6,49	Swe et al. (2006)
<i>Fenantrén</i>	TX-100	$4,1 \times 10^{-2}$	5,57	Zhu & Feng (2003)
	TX-305	$3,7 \times 10^{-2}$	5,09	Zhu & Feng (2003)
	Brij-35	$8,6 \times 10^{-2}$	5,60	Zhu & Feng (2003)
	Brij-30	$1,5 \times 10^{-1}$	5,57	Edwards et al. (1991)
	Brij-58	$1,8 \times 10^{-1}$	6,20	Prak & Pritchard (2002)
	Tween-80	$1,9 \times 10^{-1}$	6,20	Prak & Pritchard (2002)
	Tween-20	$1,4 \times 10^{-1}$	6,10	Prak & Pritchard (2002)
	SDS-TX-100	$4,7 \times 10^{-2}$	5,63	Zhu & Feng (2003)
	SDS-TX-305	$1,1 \times 10^{-1}$	6,05	Zhu & Feng (2003)
<i>p-NCB</i>	Tween-80	$2,2 \times 10^{-1}$	2,17 <sup>a</sup>	Guo et al. (2009)
	SDBS-Tween-80 (1:2)	$3,6 \times 10^{-1}$	2,37 <sup>a</sup>	Guo et al. (2009)
	SDBS-Tween-80 (1:1)	$4,1 \times 10^{-1}$	2,43 <sup>a</sup>	Guo et al. (2009)
	SDBS-Tween-80 (2:1)	$6,2 \times 10^{-1}$	2,61 <sup>a</sup>	Guo et al. (2009)
<i>4-NT</i>	Brij-35	$2,8 \times 10^{-1}$	3,67	Prak (2007)
	Tween-80	$4,1 \times 10^{-1}$	3,80	Prak (2007)
	Tergitol NP-10	$3,8 \times 10^{-1}$	3,77	Prak (2007)
	Tergitol NP-15	$3,7 \times 10^{-1}$	3,76	Prak (2007)
	Tergitol NP-40	$2,8 \times 10^{-1}$	3,67	Prak (2007)
<i>2,4-DNT</i>	Brij-35	$9,7 \times 10^{-2}$	3,77	Prak (2007)
	Tween-80	$1,2 \times 10^{-1}$	3,85	Prak (2007)
	Tergitol NP-10	$9,2 \times 10^{-2}$	3,75	Prak (2007)
	Tergitol NP-15	$8,7 \times 10^{-2}$	3,73	Prak (2007)
	Tergitol NP-40	$8,1 \times 10^{-2}$	3,70	Prak (2007)

<sup>a</sup> v jednotkách  $l \text{ kg}^{-1}$ ; *p-NCB* – *para*-nitrochlórbenzén; *4-NT* – 4-nitrotoluén; *2,4-DNT* – 2,4-dinitrotoluén



Doteraz nie je úplne zrejmé aký vplyv má dĺžka hydrofilného reťazca neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok na rozpustnosť organických látok vo vode. Niektoré práce uvádzajú, že tento vplyv je zanedbateľný, pretože hydrofóbne micelárne jadro je najdôležitejšia časť v procese micelárneho rozpúšťania. Paria & Yuet (2006) sledovali vplyv počtu etylén–oxidových (EO) skupín homologickej rady neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok na báze nonylfenolov a zistili, že zmena v počte EO skupín nevyvolala zmenu v rozpustnosti naftalénu. Podobné výsledky zistili aj iní autori. Tokiwa (1968) ukázal, že rozpustnosť naftalénamínu sa nezmenila v prítomnosti dodecyl polyoxyetylén éterov s meniacim sa počtom EO skupín v intervale 6 až 20. Na druhej strane však napr. autori Xiarchos & Doulia (2006) zaznamenali významný vplyv dĺžky hydrofilného reťazca homologickej rady neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok na rozpustnosť alachlóru, pričom rozpustnosť sa zvýšila s rastúcou dĺžkou hydrofilného reťazca. Použili dve homologické rady neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok: (1) oktylfenoletoxyláty Triton X-114 (EO = 8), Triton X-100 (EO = 10) a Triton X-102 (EO = 12) a (2) etoxylové decyl alkoholy Neodol 91-5E (EO = 5), Neodol 91-6E (EO = 6) a Neodol 91-8E (EO = 8). Schopnosť rozpúšťania alachlóru sa zvýšila nasledovne: Neodol 91-5E < Neodol 91-6E < Neodol 91-8E a Triton X-114 < Triton X-100 < Triton X-102. Iný významný faktor, ktorý má vplyv na mieru micelárneho rozpúšťania organických látok, je dĺžka hydrofóbného reťazca povrchovo–aktívnych látok, pretože táto určuje zase agregáčné číslo (= počet molekúl prítomných v micelle pri danej hodnote CMC) a veľkosť micely (Edwards et al. 1991; Paria & Yuet 2006; Xiarchos & Doulia 2006). Štúdium vplyvu dĺžky hydrofóbného reťazca na rozpúšťanie preukázalo, že hodnoty MSR i  $K_{mw}$  sa zvýšili s rastúcou dĺžkou reťazca homologickej rady katiónových tenzidov (alkylpyridinium bromidy). Platí to aj pre aniónové a neiónogénne povrchovo–aktívne látky. Miera micelárneho rozpúšťania benzénu, cyklohexánu a *n*-hexánu sa priamo–úmerne zvýšila s rastúcou dĺžkou reťazca rady aniónových povrchovo–aktívnych látok ( $C_nH_{2n+1}SO_4Na$ ) (Abu-Hamdiyyah & Rahman 1985, 1987). Povrchovo–aktívne látky s rozvetveným hydrofóbnym reťazcom majú nižšiu schopnosť rozpúšťať alifatické uhľovodíky ako povrchovo–aktívne látky s rovným reťazcom, pretože majú kratšiu účinnú dĺžku reťazca. Saito & Shinoda (1967) a Edwards et al. (1991) preukázali, že s rastúcou dĺžkou hydrofóbného reťazca neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok sa tiež zvyšuje ich schopnosť rozpúšťať alifatické a polycyklické aromatické uhľovodíky.

Schopnosť micelárneho rozpúšťania určitej povrchovo–aktívnej látky pre hydrofóbne organické látky závisí aj od jej čísla, ktoré vyjadruje pomer medzi hydrofilnými a hydrofóbnymi skupinami a označuje sa ako HLB. Použiteľné sú najmä pre neiónogénne povrchovo–aktívne látky, pričom ak je HLB <10, povrchovo–aktívna látka má lipofilnú povahu a ak je HLB >10, má skôr hydrofilnú povahu a afinitu k vode (Rosen 2004). Pre etoxylové neiónogénne povrchovo–aktívne látky sa dá toto číslo vyjadriť zo vzťahu:

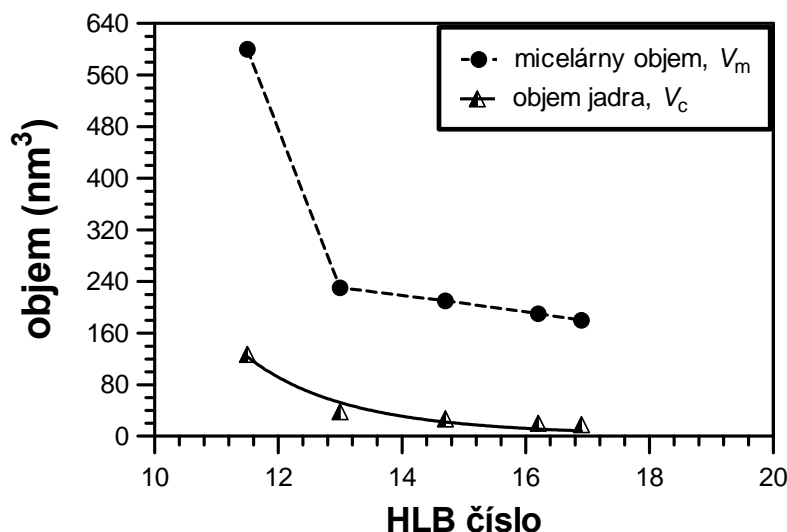
$$HLB = \frac{E}{5} \quad (5.7)$$

kde *E* je podiel EO skupín vyjadrený v hmot.% prítomný v povrchovo–aktívnej látke. Číslo HLB sa najčastejšie nachádza v rozpätí od 0 do 20. Samostatná hydrofóbná skupina má hodnotu čísla HLB = 0 a čelná EO skupina je charakterizovaná číslom HLB = 20. Pre rôzne priemyselné využitie sú najvhodnejšie povrchovo–aktívne látky s číslami HLB od 10 do 20 (Diallo et al. 1994). Niekoľko prác sa venuje micelárnemu rozpúšťaniu organických látok povrchovo–aktívnymi látkami v závislosti od veľkosti čísla HLB (Fountain et al. 1991; Diallo et al. 1994; Pennell et al. 1997; Zhou & Rhue 2000; Li & Chen 2002). Keď sa sleduje závislosť miery micelárneho rozpúšťania organických látok od veľkosti HLB, mnohokrát je na tejto závislosti pozorovaná maximálna hodnota rozpustnosti (Fountain et al. 1991; Diallo

et al. 1994; Pennell et al. 1997; Zhou & Rhue 2000). Zhou & Rhue (2000) skúmali rozpúšťanie perchlóretylénu v prítomnosti 42 rozdielnych povrchovo–aktívnych látok a zistili, že 12 povrchovo–aktívnych látok má vysokú schopnosť rozpúšťať tento polutant. Hodnoty HLB čísla týchto 12 povrchovo–aktívnych látok boli 10,8 až 13,2. Ak boli hodnoty čísla HLB vyššie ako 13,2 alebo nižšie ako 10,8, schopnosť rozpúšťania perchlóretylénu sa znížila, pričom zníženie bolo výraznejšie pre povrchovo–aktívne látky s hodnotami HLB čísla menej ako 10,8. Diallo et al. (1994) pozorovali podobný trend pri micelárnom rozpúšťaní dodekánu, dekánu, hexánu a cyklohexánu v prítomnosti povrchovo–aktívnych látok zo skupiny dodecyl alkohol etoxylátov. Objem jadra micely  $V_c$  ( $\text{Å}^3$ ) sa dá vypočítať zo vzťahu (Li & Chen 2002):

$$V_c = N_{ag}(27,4 + 26,9(N_c - 1)) \quad (5.8)$$

kde  $N_{ag}$  je agregáčnè číslo a  $N_c$  je celkový počet atómov uhlíka povrchovo–aktívnej látky. Na obr. 5.9 je znázornený vplyv veľkosti čísla HLB na objem jadra micely a celkový micelárny objem dodecyl alkohol etoxylátov v zriedenom roztoku pri 25°C. Podobný trend je pozorovaný aj pre zmenu MSR (pre dodekán, dekán, hexán a cyklohexán) voči číslu HLB. Zistilo sa tiež, že PAU s väčším mólovým objemom mali nižšiu hodnotu MSR, pretože PAU s väčším objemom zaberajú súčasne aj väčší priestor micely a teda micela danej povrchovo–aktívnej látky dokáže pojať menej molekúl PAU v porovnaní s PAU s menším mólovým objemom (Yeom et al. 1995). Vplyv veľkosti čísla HLB na rozdeľovací koeficient pre sústavu micely – vodný roztok ( $K_{mw}$ ) závisí od druhu povrchovo–aktívnej látky a organickej látky. V prípade alkánov sa hodnoty  $K_{mw}$  znížili s rastúcou hodnotou čísla HLB použitých povrchovo–aktívnych látok. Hydrofóbnejšie alkány (*pozn.* s vyššími hodnotami  $\log K_{ow}$ ) majú vyššie hodnoty  $K_{mw}$ . V prípade chlórovaných uhlíkovodíkov ako sú trichlóretylén a tetrachlóretylén, hodnoty ich  $K_{mw}$  tiež dosahujú maximum pri zvýšení hodnôt HLB čísla povrchovo–aktívnych látok.



Obr. 5.9 Vplyv HLB čísla na celkový micelárny objem a objem jadra micely dodecyl alkohol etoxylátov v zriedených roztokoch pri 25°C. Výsledky prevzaté z práce Diallo et al. (1994).

Teplota má tiež významný vplyv na micelárne rozpúšťanie organických látok povrchovo–aktívnymi látkami. Vo všeobecnosti je možné povedať, že nárast teploty vedie k nárastu v miere rozpustnosti polárnych a nepolárnych organických látok v prítomnosti tak

iónogénnych ako aj neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok. Ako typický príklad možno uviesť, že nárast teploty z 10 na 25°C vyvolal približne 30%-né zvýšenie v hmotnostných solubilizačných pomeroch dichlórbenzenu, perchlóretylénu a dodekánu v prítomnosti povrchovo–aktívnej látky Witconol 2722. Vplyv teploty súvisí: (a) so zmenami v rozpustnosti vo vode organických látok a (b) zmenami vo vlastnostiach micel povrchovo–aktívnej látky s teplotou (Yeom et al. 1995; Li & Chen 2002). Zmeny vo vlastnostiach micel s teplotou sú prevládajúci vplyv, pretože micelárne agregáčné číslo a veľkosť micel rastie s rastúcou teplotou sústavy (Diallo et al. 1994; Li & Chen 2002; Rosen 2004). Li & Chen (2002) skúmali vplyv teploty na rozpustnosť fenantrénu v roztoku neiónogénnej povrchovo–aktívnej látky Tergitol 15-S-7 a zaznamenali nárast v rozpustnosti fenantrénu ako aj veľkosti a objemu micel s teplotou. Zvýšenie rozpustnosti s teplotou súvisí práve s nárastom veľkosti a objemu micel Tergitolu 15-S-7, pretože väčšie micely pri zvýšenej teplote majú väčší priestor, aby pojali viac molekúl fenantrénu. Všeobecne pri náraste teploty dochádza k tomu, že micely sú čoraz väčšie, až tak veľké, že pri určitej teplote sa v roztoku objaví voľným okom viditeľný zákal, po ktorom dochádza k oddeleniu samostatnej fázy obohatenej o povrchovo–aktívnu látku. Teplota, pri ktorej sa objaví tento zákal, sa nazýva bod zákalu neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok. Pre danú sériu povrchovo–aktívnych látok platí, že čím vyšší je percentuálny obsah etylén oxidu v molekule povrchovo–aktívnej látky, tým vyššiu má hodnotu bodu zákalu.

Dodanie dobre rozpustných solí (elektrolytov) v nízkych dávkach do roztoku nemá vplyv na rozpustnosť organických látok v prítomnosti povrchovo–aktívnych látok, no pri vysokých koncentráciách elektrolytu sa môžu prejaviť určité zmeny v rozpustnosti (Yeom et al. 1995). Pri vysokých koncentráciách elektrolytu dochádza k zníženiu bodu zákalu a súčasne k nárastu agregáčného čísla neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok a to v dôsledku vplyvu vysolovania (tzv. „*salting out*“). Je známe, že aj v prípade iónogénnych povrchovo–aktívnych látok dochádza k zvýšeniu agregáčného čísla a súčasnému zníženiu CMC s rastúcou iónovou silou vodného roztoku, takže ich schopnosť zvyšovať rozpustnosť organických látok tiež rastie. Bolo zistené, že napr. zdanlivá rozpustnosť pyrénu v prítomnosti dodecylsírany sodného sa zvýšila približne o 16% pri náraste koncentrácie NaCl v roztoku z 0 na 10 mmol l<sup>-1</sup>. Takéto zvýšenie zdanlivej rozpustnosti bolo pozorované aj pre fenantrén v prítomnosti neiónogénnej povrchovo–aktívnej látky Tergitol 15-S-7, pričom nárast v rozpustnosti bol až 50% pri zvýšení koncentrácie NaCl v roztoku z 0 na 10000 mg l<sup>-1</sup>. Zvýšenie rozpustnosti fenantrénu v prítomnosti Tergitolu 15-S-7 a NaCl nesúviselo len s nárastom agregáčného čísla, veľkosti micel a znížením CMC tejto povrchovo–aktívnej látky, ale pravdepodobne aj so zmenou stavby Tergitolu 15-S-7 v dôsledku jeho interakcie s kationom Na<sup>+</sup>. Adsorpcia kationov Na<sup>+</sup> na éterické kyslíky etylénoxidov môže zmeniť stavbu prostredníctvom koordinácie 6 éterických atómov kyslíka okolo kationu Na<sup>+</sup> za vzniku tetragonálnej pyramídy. Vytvorí sa určitá usporiadaná štruktúra s mikroductinami, ktoré budú prednostne interagovať s rovinnými molekulami ako je napr. fenantrén.

Neiónogénne povrchovo–aktívne látky majú celkovo lepšiu schopnosť micelárneho rozpúšťania ako iónogénne, pretože majú nižšie hodnoty CMC. V prípade, že povrchovo–aktívne látky majú rovnakú dĺžku hydrofóbneho reťazca, schopnosť rozpúšťania sa znižuje v nasledujúcom poradí: neiónogénne > kationové > aniónové (McBain & Richards 1946; Abe et al. 1985). Paria & Yuet (2006) sledovali rozpustnosť naftalénu v prítomnosti kationových povrchovo–aktívnych látok s rozdielnou čelnou funkčnou skupinou, avšak s rovnakou dĺžkou hydrofóbneho reťazca. Ukázali, že nie je rozdiel v rozpustnosti naftalénu medzi dvomi kationovými povrchovo–aktívnymi látkami – tetradecylpyridium bromid (C<sub>14</sub>PB) a tetradecyltrimetylamónium bromid (C<sub>14</sub>TAB), pretože majú rovnakú dĺžku reťazca, podobný náboj a približne rovnakú plochu funkčných skupín. Porovnanie

rozpustnosti naftalénu medzi katiónovou ( $C_{12}PB$ ) a aniónovou (SDS) povrchovo–aktívnou látkou s rovnakou dĺžkou uhl'ovodíkového reťazca ( $C_{12}$ ) ukazuje, že hodnota MSR pre SDS je približne o polovicu nižšia ako pre  $C_{12}PB$ . Rozdiel v rozpustnosti bol pravdepodobne spôsobený adsorpciou naftalénu na povrchu micel prostredníctvom silnejších elektrostatických síl medzi  $\pi$ -elektrónmi naftalénu a micelami katiónovej povrchovo–aktívnej látky.

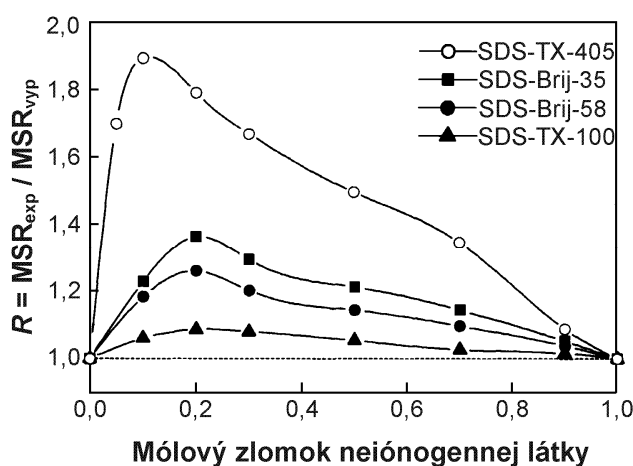
### 5.2.1.2. Micelárne rozpúšťanie v roztokoch zmesí povrchovo-aktívnych látok

Viacero prác ukazuje, že účinnosť zvýšenia rozpustnosti organických látok vo vode je lepšia v prítomnosti zmesi dvoch povrchovo–aktívnych látok (najčastejšie ide o zmesi jednej neiónogénnej a jednej iónogénnej povrchovo–aktívnej látky) ako v prítomnosti jednej povrchovo–aktívnej látky, pretože takéto zmesi majú všeobecne vyššie hodnoty bodu zákalu ako aj nižšie hodnoty Kraftovho bodu, teda teploty, pri ktorej sa rozpustnosť povrchovo–aktívnej látky rovná presne jej príslušnej CMC. Z tohto dôvodu sú zmesi povrchovo–aktívnych látok vhodnejšie pre sanačné extrakčné techniky za rôznych podmienok teploty, salinity a tvrdosti ako jednotlivé povrchovo–aktívne látky (Zhou & Zhu 2004; Zhao et al. 2005). Štúdie, ktoré sa venujú micelárnemu rozpúšťaniu organických látok v zmesi dvoch tenzidov, neiónogénneho – aniónového, poukazujú na vyššiu rozpustnosť organických látok v takejto zmesi ako v roztoku jednej povrchovo–aktívnej látky pri ich porovnateľných koncentráciách (Zhu & Feng 2003; Zhou & Zhu 2004; Guo et al. 2009; Kabir-ud-Din et al. 2009). Na ukážku možno uviesť štúdiu autorov Zhou & Zhu (2004), ktorí skúmali účinnosť rozpúšťania pyrénu v zmesi jedného aniónového tenzidu (dodecylsírán sodný; SDS) s viacerými druhmi neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok (Brij-35, Brij-58, Triton X-100 a Triton X-405), pričom kvantitatívne túto účinnosť vyjadrili pomocou veličiny  $R$ , ktorá je definovaná ako pomer medzi stanovenou hodnotou  $MSR_{exp}$  a vypočítanou hodnotou  $MSR_{vyp}$  ( $R = MSR_{exp}/MSR_{vyp}$ ). Ak je hodnota  $R$  väčšia ako 1, potom daná zmes povrchovo–aktívnych látok má lepšiu účinnosť rozpúšťania pyrénu ako jednotlivé povrchovo–aktívne látky. Títo autori zistili, že hodnoty  $R$  pre pyrén sú väčšie ako 1 pri akomkoľvek študovanom zložení roztoku a teda všetky štyri sledované zmesi majú kladný účinok na rozpúšťanie pyrénu vo vode (obr. 5.10). Kladná odchýlka hodnôt MSR od ideálneho miešania sa znížila v nasledujúcom poradí: SDS – Triton X-405 > SDS – Brij-35 > SDS – Brij-58 > SDS – Triton X-100 a súčasne sa zvyšovala s rastúcou hodnotou čísla HLB príslušných neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok v zmesiach. Z toho vyplýva, že čím vyššia hodnota čísla HLB neiónogénneho tenzidu v zmesi je, tým väčšie priťažlivé interakcie medzi zložkami v zmesi sa prejavujú, čo vedie k znižovaniu hodnoty CMC danej zmesi a k väčšej zápornej odchýlke CMC od ideálneho miešania a súčasne k vyššej schopnosti danej zmesi zvyšovať rozpustnosť pyrénu. Okrem toho sa vo všetkých štyroch zmesiach pri mólovom zlomku neiónogénneho tenzidu v rozsahu od 0,1 do 0,3 prejavilo maximum v kladnej odchýlke hodnôt MSR od ideálneho miešania. Podobné výsledky zistili aj ďalší autori (Nishikido 1977; Paria & Yuet 2006; Zhao & Zhu 2006; Guo et al. 2009). Mólový zlomok neiónogénneho tenzidu, pri ktorom sa objaví maximálna hodnota  $R$  výrazne závisí od štruktúry tohto tenzidu. Opačný účinok však pozorovali Paria & Yuet (2006), keď sledovali rozpustnosť naftalénu vo vode v prítomnosti zmesí neiónogénneho tenzidu zo skupiny nonylfenoletoxylátov (NP-9) s katiónovými tenzidmi s rozdielnou dĺžkou uhl'ovodíkového reťazca ( $C_{10}PB$ ,  $C_{12}PB$  a  $C_{14}PB$ ). V týchto prípadoch sa našla záporná odchýlka hodnôt  $R$  ( $R < 1$ ; obr. 5.11). Odchýlky sú väčšie pri nízkych mólových zlomkoch NP-9, pričom veľkosť odchýlky sa zvýšila v nasledujúcom poradí:  $C_{14}PB < C_{12}PB < C_{10}PB$ . Porovnaním medzi

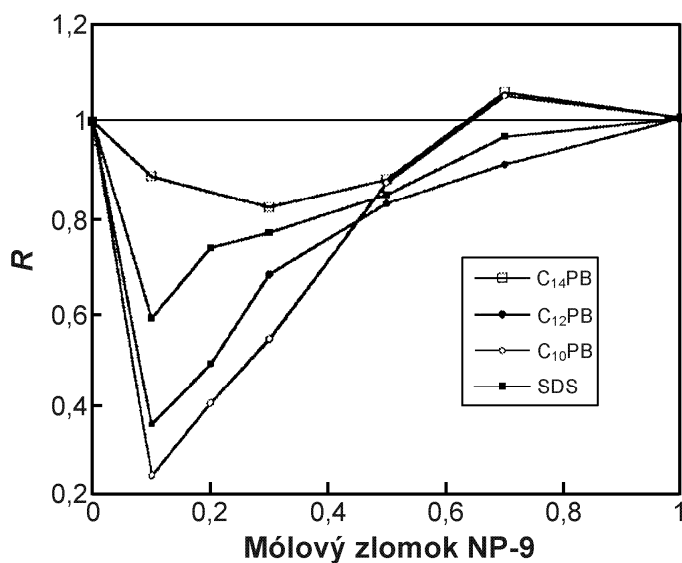
## KAPITOLA 5

kationovými a aniónovými tenzidmi s rovnakou dĺžkou uhl'ovodíkového reťazca, C<sub>12</sub>PB a SDS, sa ukázalo, že odchýlka je väčšia, keď bol v zmesi prítomný kationový tenzid. Táto záporná odchýlka v hodnotách  $R$  pozorovaná pre zmesi NP-9 s kationovými tenzidmi môže súvisieť (1) so znížením povrchovej adsorpcie molekúl naftalénu na micelách a (2) s tesným uložením molekúl v zmiešaných micelách v dôsledku zníženia elektrostatického odpudzovania medzi čelnými funkčnými skupinami povrchovo-aktívnych látok. K tesnému uloženiu molekúl povrchovo-aktívnych látok dochádza aj vtedy, keď sú dĺžky uhl'ovodíkového reťazca neiónogénneho a kationového tenzidu veľmi podobné, čo vysvetľuje aj najväčšiu zápornú odchýlku v hodnotách  $R$  pre zmes C<sub>10</sub>PB s NP-9.

Pridanie anorganických solí do zmesí iónogénnych a neiónogénnych povrchovo-aktívnych látok zvyšuje rozpustnosť organických látok a anorganické ióny s vyšším mocenstvom majú vyššiu účinnosť pri zvyšovaní rozpustnosti organických látok v prítomnosti zmesi tenzidov ako tie s nižším mocenstvom.



Obr. 5.10 Kladná odchýlka experimentálne stanovených hodnôt  $\text{MSR}_{\text{exp}}$  od vypočítaných hodnôt  $\text{MSR}_{\text{vyp}}$  podľa ideálneho miešania pre pyrén v závislosti od zloženia zmesi povrchovo-aktívnych látok. Upravené podľa štúdie Zhou & Zhu (2004).



Obr. 5.11 Odchýlka experimentálne stanovených hodnôt  $\text{MSR}_{\text{exp}}$  od vypočítaných hodnôt  $\text{MSR}_{\text{vyp}}$  podľa ideálneho miešania pre naftalén v závislosti od zloženia zmesi povrchovo-aktívnych látok. Prevzaté zo štúdie Paria & Yuet (2006).

### 5.3. Sorpcia organických látok v prítomnosti povrchovo–aktívnych látok

Ako bolo uvedené v predchádzajúcich podkapitolách, vodný roztok povrchovo–aktívnej látky je schopný zvýšiť rozpustnosť inak málo vo vode rozpustných organických látok, najmä vtedy, keď koncentrácia povrchovo–aktívnej látky vo vode je vyššia ako jej príslušná hodnota CMC (Kile & Chiou 1989). Táto schopnosť povrchovo–aktívnej látky sa využíva pri odstraňovaní škodlivých organických látok zo znečistených zemín rôznymi extrakčnými technikami. Avšak ich použitie v sanačných technikách môže byť skomplikované skutočnosťou, že aj samotné povrchovo–aktívne látky aplikované do znečistenej sústavy môžu mať vplyv na distribúciu prítomných organických látok, ktoré sa majú odstrániť. Z tohto dôvodu je pred aplikáciou povrchovo–aktívnej látky nesmierne dôležité poznať vplyv povrchovo–aktívnych látok na distribúciu prítomných organických látok medzi vodným roztokom a pôdou/sedimentom a to vo vzťahu k vlastnostiam povrchovo–aktívnych látok i cudzorodých organických látok.

Hoci sú povrchovo–aktívne látky veľmi účinné pri odstraňovaní cudzorodých organických látok, ktoré vytvárajú v danej sústave samostatnú oddelenú bezvodú fázu (tzv. NAPLs z anglického Nonaqueous Phase Liquids) (Kile & Chiou 1989; Chiou et al. 1991; Edwards et al. 1991; Jafvert et al. 1994; Knox et al. 1997; Chu et al. 2005, 2006), aplikácia povrchovo–aktívnych látok do takých sústav, v ktorých sú organické látky prítomné pri koncentráciách oveľa nižších ako je ich rozpustnosť, t.j. sú väčšinou sorpčnými väzbami akumulované v pôdach/sedimentoch, môže viesť k veľmi rozdielnym výsledkom (Deitsch & Smith 1995; Sun et al. 1995; Sahoo & Smith 1997; Lee et al. 2000). Ak sa organické látky vyskytujú v pôde/sedimente vo forme oddelenej bezvodovej fázy, ani pomerne nízke množstvo sorbovanej povrchovo–aktívnej látky nedokáže vyvolať výraznú zmenu v celkovej distribúcii týchto organických látok, pričom aplikovaná povrchovo–aktívna látka vo vode môže účinne zvýšiť rozpustnosť organických látok prítomných v nadbytku. To však neplatí v tých prípadoch, keď je koncentrácia organických látok vo vodnom roztoku i v pevnej fáze nízka, to znamená, že netvorí samostatnú fázu. Aplikácia povrchovo–aktívnej látky do takejto sústavy zapríčini dva protichodné účinky: (1) časť sorbovanej povrchovo–aktívnej látky, ktorá sa naviaže na pevnú fázu, zvyšuje mieru sorpcie prítomných organických látok a (2) časť povrchovo–aktívnej látky, ktorá zostáva vo vodnom roztoku podporuje rozpustnosť organických látok (Sun et al. 1995). Z toho vyplýva, že v závislosti od toho, ktorý z týchto dvoch účinkov prevláda, môže dôjsť buď k zníženiu alebo zvýšeniu hodnoty rozdeľovacieho koeficientu organickej látky v prítomnosti povrchovo–aktívnej látky ( $K_d^*$ ) v porovnaní k hodnote rozdeľovacieho koeficientu, keď v sústave nie je prítomná povrchovo–aktívna látka ( $K_d$ ). Vzťah medzi  $K_d^*$  a  $K_d$  pre danú organickú látku je daný nasledujúcou rovnicou:

$$\frac{K_d^*}{K_d} = \frac{1 + f_{sf} K_{sf} / K_d}{1 + X_{mn} K_{mn} + X_{mc} K_{mc}} \quad (5.9)$$

kde  $f_{sf}$  je hmotnostný podiel sorbovanej povrchovo–aktívnej látky v pevnej fáze,  $K_{sf}$  je rozdeľovací koeficient rozpustenej látky (polutantu) medzi sorbovanou povrchovo–aktívnou látkou a vodou,  $X_{mn}$  je koncentrácia povrchovo–aktívnej látky v monomérskej forme vo vode (bez rozmeru),  $X_{mc}$  je koncentrácia povrchovo–aktívnej látky vo forme micelí vo vode (bez rozmeru),  $K_{mn}$  je rozdeľovací koeficient organickej látky medzi monoméromi povrchovo–aktívnej látky a vodou a  $K_{mc}$  je rozdeľovací koeficient organickej látky medzi micelami a vodou. Pri danej teplote sú  $K_{mn}$  a  $K_{mc}$  konštanty. Hodnoty  $X_{mn}$  a  $X_{mc}$  sú označené

nasledovne: ak je koncentrácia povrchovo–aktívnej látky  $X \leq \text{CMC}$ , potom  $X_{\text{mn}} = X$  a ak  $X > \text{CMC}$ ,  $X_{\text{mn}} = \text{CMC}$  a  $X_{\text{mc}} = X - \text{CMC}$ . Rovnica (5.9) bola odvodená za predpokladu, že sorpcia povrchovo–aktívnej látky neovplyvňuje vlastnosti pôdnej alebo sedimentárnej organickej hmoty. Je potrebné poznamenať, že za absencie povrchovo–aktívnej látky je hodnota  $K_d$  pre nepolárne organické látky podmienená obsahom celkového organického uhlíka, pričom anorganické komponenty majú zanedbateľný vplyv na ich sorpciu, nakoľko voda má výrazne vyššiu afinitu k polárnym povrchom minerálov (Kile et al. 1995). Na rozdiel od väčšiny nepolárnych organických látok sa mnohé povrchovo–aktívne látky viažu na pôdu/sediment súčasne adsorpciou na minerály ako aj hydrofóbnou absorpciou v organickej hmote, pretože majú polárnu povahu a veľkú molekulovú hmotnosť (Sun et al. 1995; Sahoo & Smith 1997). Práve preto je hodnota  $f_{\text{sf}}$  určovaná týmito dvomi sorpčnými procesmi, pričom veľkosť parametra  $K_{\text{sf}}$  nezávisí ani tak od  $f_{\text{sf}}$ , ale skôr od agregáčného stavu sorbovaných molekúl povrchovo–aktívnej látky. Je dokázané, že iba povrchovo adsorbovaná povrchovo–aktívna látka môže tvoriť molekulový zhluk, ktorého veľkosť sa vzťahuje k adsorbovanému množstvu a vlastnostiam minerálnych povrchov (Gu et al. 1992; Rutland & Senden 1993; Nayyar et al. 1994). Povrchovo–aktívna látka, ktorá je hydrofóbnou absorbovaná v rámci pôdnej organickej hmoty, nepodlieha zhlukovaniu a v takom prípade je  $K_{\text{sf}} = 0$ . Vo vodnom roztoku je hodnota  $K_{\text{mn}}$  v porovnaní s hodnotou  $K_{\text{mc}}$  zanedbateľne nízka a hodnota  $K_{\text{mc}}$  pre danú organickú látku má približne rádovo rovnakú veľkosť ako zodpovedajúca hodnota  $K_{\text{ow}}$  (Kile & Chiou 1989). Z rovnice (5.9) jednoznačne vyplýva, že základnou podmienkou pre odstránenie organických látok z pevnej fázy ( $K_d^* < K_d$ ) je, aby bol člen  $1 + f_{\text{sf}}K_{\text{sf}}/K_d$  menší ako člen  $1 + X_{\text{mn}}K_{\text{mn}} + X_{\text{mc}}K_{\text{mc}}$ . Aj keď sa dá táto základná podmienka ľahko dodržať, keď sa do danej sústavy aplikuje vysoká dávka povrchovo–aktívnej látky ( $X \gg \text{CMC}$ ) (Deitsch & Smith 1995; Sun et al. 1995), oveľa vhodnejšie je nájsť také podmienky, pri ktorých stačí pre účinnú sanáciu znečistených zemín použiť menšie dávky povrchovo–aktívnych látok.

Veľmi zložitá rovnováha medzi vplyvmi sorbovanej a vo vode rozpustenej povrchovo–aktívnej látky na hodnotu  $K_d^*$  sa obyčajne objavuje pri koncentráciách povrchovo–aktívnych látok niekoľkokrát nižších ako je príslušná hodnota CMC. V tomto intervale koncentrácií povrchovo–aktívnych látok sa radikálne menia pomery  $K_d/K_d^*$  pre niektoré organické látky a to v závislosti na vlastnostiach pevnej fázy a uvažovanej organickej látky. Na kvantitatívny odhad  $K_d^*$  je potrebné porozumieť celej škále procesov, ktoré môžu prebiehať v sústave povrchovo–aktívna látka – organický polutant – pevná fáza – vodný roztok, najmä sorpcii povrchovo–aktívnej látky v pevnej fáze, zhlukovaniu sorbovanej povrchovo–aktívnej látky a vzájomným interakciám medzi povrchovo–aktívnou látkou a organickým polutantom v oboch fázach: vo vodnom roztoku a v pôde/sedimente. Aj keď už dnes sú vzájomné vzťahy medzi vo vode rozpustenými povrchovo–aktívnymi látkami a ďalšími organickými látkami pomerne dobre vysvetlené (Kile & Chiou 1989; Guha et al. 1998a; Zhang & Zhu 2010), otvorený problém zostáva zovšeobecnenie znalostí o vplyve povrchovo–aktívnych látok na distribúciu odlišných organických látok v rozdielnych pevných matriciach, čo znemožňuje robiť kvantitatívny odhad  $K_d^*$  z dostupných veličín charakterizujúcich danú sústavu. Univerzálnu platnosť má len poznanie, že kationové povrchovo–aktívne látky sa vo všeobecnosti účinnejšie sorbujú v pôdach a sedimentoch ako aniónové a neiónogénne povrchovo–aktívne látky a zároveň vyvolávajú aj zvýšenie miery sorpcie a teda zníženie mobility prítomných organických látok ( $K_d^* > K_d$ ) (Smith et al. 1990b; Wagner et al. 1994; Sánchez-Camazano et al. 1995; Sheng et al. 1996; Lee et al. 2004b; Karapanagioti et al. 2005; Rodríguez-Cruz et al. 2007). Z tohto dôvodu sa kationové povrchovo–aktívne látky prednostne využívajú ako adsorpčné bariéry v nasýtenej i nenasýtenej zóne horninového

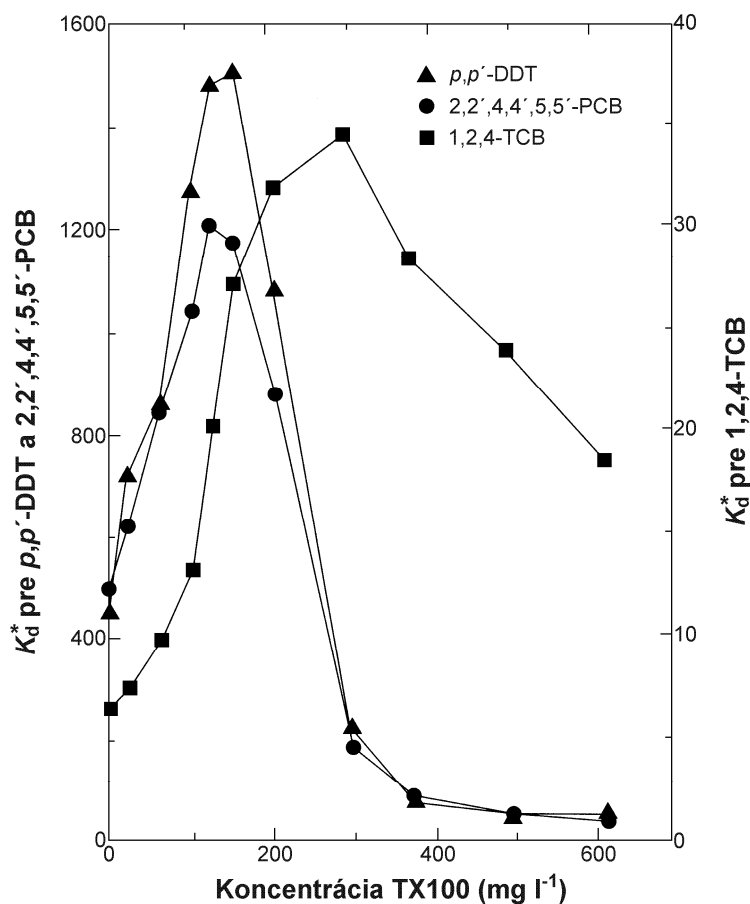
prostredia na zamedzenie šírenia znečistenia spôsobené organickými látkami. Ako už bolo uvedené v podkapitole 5.1, sorpcia kationových povrchovo-aktívnych látok v ílových mineráloch a pôdach, ktoré obsahujú veľký počet kationovo-výmenných polôh, prebieha najmä prostredníctvom kationovej výmeny (Theng et al. 1967; Lee et al. 1989; Xu & Boyd 1994). Včlenenie veľkého množstva alkylamóniových kationov s dlhým reťazcom do nabitých výmenných polôh buď ílových minerálov alebo pôd vytvára dodatočnú mikroskopickú nepolárnu fázu, do ktorej sa môžu absorbovať rozpustené organické látky (*pozn.* prejaví sa to zvýšením hodnoty člena  $f_{sf}K_{sf}$ ), pričom hlavným dôsledkom je, že  $K_d^* \gg K_d$ , zvlášť pre nepolárne organické látky (Boyd et al. 1988a, 1988b; Smith et al. 1990b). Takto sa to však vôbec nemusí prejavovať v prípade aniónových a neiónogénnych povrchovo-aktívnych látok, keď v ich prítomnosti má distribúcia organických látok v sústave pevná fáza – vodný roztok oveľa komplikovanejší priebeh.

Napr. v štúdiu Sun et al. (1995), autori zistili, že v prítomnosti neiónogénnej povrchovo-aktívnej látky Triton X-100 pri koncentráciách  $X \ll \text{CMC}$  najprv rastie pomer  $K_d^*/K_d$  pre 1,2,4-trichlórbenzén (TCB) ( $S_w = 18 \text{ mg l}^{-1}$ ) v pôde Oshtemo ( $f_{om} = 0,0017$ ), dosahuje maximum okolo 5 pri  $X \approx 2 \times \text{CMC}$  a potom už neustále klesá. Hodnoty pomeru  $K_d^*/K_d$  pre málo rozpustný polychlórovaný bifenyl 2,2',4,4',5,5'-PCB ( $S_w = 1,0 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ ) a DDT ( $S_w = 5,5 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ ) v tej istej pôde dosahujú maximum 2,4 a 3,3 pri  $X = \text{CMC}$  a potom s rastúcim  $X$  prudko klesajú, s hodnotou  $K_d^*/K_d \approx 0,5$  pri  $X \approx 2 \times \text{CMC}$  (obr. 5.12). V podobnej práci, Deitsch & Smith (1995) zistili, že v prítomnosti Tritonu X-100 sa hodnota  $K_d^*$  pre pomerne dobre rozpustný trichlóretylén (TCE) ( $S_w = 1100 \text{ mg l}^{-1}$ ) v pôde s vysokým obsahom organickej hmoty ( $f_{oc} = 0,24$ ) nemení vzhľadom ku  $K_d$  až do stredne vysokých koncentrácií  $X \approx 300 \text{ mg l}^{-1}$  a že v porovnaní s  $K_d$  sa hodnota  $K_d^*$  výrazne zníži iba pri koncentráciách Tritonu X-100 značne prevyšujúcich zodpovedajúcu CMC. Zrejmy dôsledok vzťahu medzi  $K_d^*$  a  $K_d$  je, že  $K_d^* < K_d$  pre všetky organické látky, keď koncentrácia Tritonu X-100 niekoľkokrát prevyšuje príslušnú CMC. Je to z toho dôvodu, že pri určitej koncentrácii dosiahne sorpcia povrchovo-aktívnej látky v pôde svoje maximum (stav nasýtenia), zatiaľ čo koncentrácia povrchovo-aktívnej látky vo vode ( $X$ ) kontinuálne narastá aj za CMC, čo spôsobí, že člen  $1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc}$  v rovnici (5.9) sa tiež stále zväčšuje a výrazne prevyšuje člen  $1 + f_{sf}K_{sf}/K_d$ . Lee et al. (2000, 2004b) podrobnejšie sledovali vplyv vlastností danej organickej látky, pridanej povrchovo-aktívnej látky a pevnej fázy na distribúciu viacerých organických látok v rozdielnych typoch sorbentov. V prvej štúdiu (Lee et al. 2000) sledovali distribúciu šiestich organických látok [BTEX: benzén, toluén, etylbenzén a *p*-xylén a lindán,  $\alpha$ -BHC a heptachlór epoxid (HPOX)], ktoré majú veľmi rozdielnu rozpustnosť vo vode, v bentonite, dvoch pôdach a rašelini za prítomnosti širokého rozpätia koncentrácií neiónogénnej povrchovo-aktívnej látky Triton X-100. Najvyššiu sorpčnú kapacitu pre Triton X-100 mal bentonit, potom približne rovnakú obidve pôdy a najnižšiu kapacitu vykazovala rašelina. Adsorpcia na bentonit je pravdepodobne hlavný mechanizmus viazania Tritonu X-100, pretože bentonit má veľmi nízky podiel organickej hmoty ( $f_{om} = 0,00031$ ) a veľký špecifický povrch. Na sorpcii Tritonu X-100 v rašelini, ktorá má vysoký podiel organickej hmoty ( $f_{om} = 0,864$ ) sa uplatňuje najmä hydrofóbna absorpcia do organickej hmoty. Pre pôdy je sorpcia určovaná kombináciou obidvoch sorpčných mechanizmov, pričom veľkosť ich príspevku k celkovej sorpcii Tritonu X-100 závisí od vlastností pôd. V neprítomnosti Tritonu X-100 sa zvýšila hodnota  $K_d$  pre všetky sledované organické látky s rastúcim obsahom organickej hmoty sorbentov, čo je charakteristické pre sorpciu nepolárnych organických látok v prírodných sorbentoch (pozri podkapitolu 3.5.1). Stanovené hodnoty  $K_d$  pre daný sorbent sa zvyšovali v nasledujúcom poradí: benzén < toluén



## KAPITOLA 5

< etylbenzén < *p*-xylén < lindán  $\cong$   $\alpha$ -BHC < HPOX a nepriamo–úmerne korelovali s rozpustnosťou vo vode jednotlivých polutantov ( $S_w$ ) a priamo–úmerne s ich hodnotami  $K_{ow}$ .



**Obr. 5.12** Hodnoty  $K_d^*$  pre tri hydrofóbne perzistentné organické látky *p,p'*-DDT, 2,2',4,4',5,5'-PCB a 1,2,4-trichlórbenzén v pôde v závislosti na koncentrácii Tritonu X-100 vo vodnom roztoku pri teplote 23°C. Upravené podľa práce Sun et al. (1995).

Pre rozpustnejšie organické látky zo skupiny BTEX, pri ktorých sa  $S_w$  pohybuje od 190 mg l<sup>-1</sup> pre *p*-xylén po 1780 mg l<sup>-1</sup> pre benzén, pomery  $K_d^*/K_d$  prevyšujú 1 vo všetkých pevných sorbentoch a rastú s rastúcou koncentráciou Tritonu X-100, dokonca aj keď dvoj– až trojnásobne prevýši jeho CMC. Ďalšie zaujímavé zistenie je, že pomery  $K_d^*/K_d$  pre BTEX rastú v poradí rašelina < pôda CM < pôda TC < bentonit, teda s klesajúcim podielom organickej hmoty. V porovnaní s BTEX sú pomery  $K_d^*/K_d$  pre menej rozpustný lindán ( $S_w = 7,8$  mg l<sup>-1</sup>),  $\alpha$ -BHC ( $S_w = 2,0$  mg l<sup>-1</sup>) a HPOX ( $S_w = 0,2$  mg l<sup>-1</sup>) oveľa premenlivejšie. V prípade bentonitu sú pomery  $K_d^*/K_d$  väčšie ako 1 a významne sa zvyšujú s rastúcou koncentráciou Tritonu X-100. Pre pôdu TC ( $f_{om} = 0,024$ ) sú hodnoty  $K_d^*$  približne rovnaké ako  $K_d$  pri koncentrácii Tritonu X-100 nižšej ako CMC pre všetky tri chlórované pesticídy, avšak pri  $X \approx 2 \times \text{CMC}$  sú pomery  $K_d^*/K_d$  pre lindán a  $\alpha$ -BHC väčšie ako 1 (~1,5), zatiaľ čo hodnota pomeru  $K_d^*/K_d$  pre HPOX sa zníži približne na 0,7. Pri pôde CM ( $f_{om} = 0,148$ )

a rašeliny ( $f_{om} = 0,864$ ) sú pomery  $K_d^*/K_d$  pre všetky tri pevné látky menšie ako 1 a neustále sa znižujú s rastúcou koncentráciou Tritonu X-100. Vzhľadom k členom vystupujúcim v rovnici (5.9) možno zo stanovených hodnôt pomeru  $K_d^*/K_d$  pozorovať nasledujúce tendencie: (1) člen  $1 + f_{sf}K_{sf}/K_d$  je väčší ako člen  $1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc}$  pre pomerne vo vode rozpustné BTEX vo všetkých sorbentoch pri nízkych až stredných  $X$ , v ktorých pomer  $(1 + f_{sf}K_{sf}/K_d)$  ku  $(1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc})$  rastie s klesajúcou hodnotou  $f_{om}$  a s rastúcou hodnotou  $S_w$  daného polutantu, (2) ak má sorbent veľmi nízku hodnotu  $f_{om}$ , potom  $1 + f_{sf}K_{sf}/K_d > 1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc}$  platí prakticky pre všetky rozpustné organické látky pri nízkych  $X$  ( $\ll$  CMC), (3) opačný vplyv, t.j.  $1 + f_{sf}K_{sf}/K_d < 1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc}$  sa objavuje pri nízkych  $X$  len pre látky s nízkou  $S_w$  (napr. lindán a HPOX) v pevných sorbentoch s vysokým  $f_{om}$  (napr. pôda CM) a (4) aromatické BTEX majú vyššie pomery  $K_d^*/K_d$  ako iné pomerne rozpustné nearomatické látky (napr. TCE) pri porovnateľnom  $X$ .

Rozmanitosť hodnôt  $K_d^*/K_d$  pre BTEX a chlórované pesticídy sa dá pochopiť na základe vplyvu vo vode rozpusteného Tritonu X-100 na rozpustnosť organických látok a vplyvu sorbovaného Tritonu X-100 na ich sorpciu. Vo vodnom roztoku povrchovo-aktívnej látky sa zvyšuje veľkosť člena  $1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc}$  s rastúcim  $K_{ow}$  alebo  $1/S_w$  rozpustenej látky, takže Triton X-100 nemá taký výrazný vplyv na rozpustnosť pomerne dobre vo vode rozpustných látok ako sú napr. BTEX (člen  $1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc}$  bude približne 1). Naopak, aplikovaná povrchovo-aktívna látka pri rovnakej koncentrácii bude významne vplývať na rozpustnosť menej vo vode rozpustných chlórovaných pesticídov, pričom napr. vypočítaná hodnota člena  $1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc}$  pre lindán pri  $X = 200$  až  $400$  mg l<sup>-1</sup> je približne 1,6 až 3,0 a ešte vyššia hodnota je pri HPOX (Lee et al. 2000). Vo vzťahu k pevnej fáze je možné očakávať, že vplyv sorbovanej povrchovo-aktívnej látky na sorpciu organickej látky ( $1 + f_{sf}K_{sf}/K_d$ ) bude približne rovnaký pre všetky rozpustné látky na danom sorbente, pretože  $K_{sf}$  sa zvyšuje úmerne s  $K_{om}$ . Výnimkou môžu byť určité organické látky, ktoré prejavujú osobitnú afinitu pre špecifický typ povrchovo-aktívnej látky.

Je tak zrejmé, že hodnoty pomeru  $K_d^*/K_d$  pre rôzne organické látky sú závislé od rozpustnosti vo vode, obsahu organickej hmoty a použitej koncentrácie povrchovo-aktívnej látky. Zistenie, že hodnoty  $K_d^*/K_d$  pre polutanty zo skupiny BTEX sú vo všetkých prípadoch vyššie ako 1 pri danej koncentrácii povrchovo-aktívnej látky súvisí s nízkymi hodnotami člena  $1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc}$ , pretože tieto látky majú vysokú rozpustnosť vo vode. Nárast hodnôt pomeru  $K_d^*/K_d$  s klesajúcim podielom organickej hmoty sa pripisuje k zvýšeniu v miere adsorpcie a zhlukovania Tritonu X-100 na povrchu minerálov. Toto je aj dôvod, prečo bol zistený iba malý nárast v pomere  $K_d^*/K_d$  pre BTEX v rašeliny. Nakoľko rašelina obsahuje len malý podiel minerálov a má vysoký podiel organickej hmoty, väčšina Tritonu X-100 sa viaže prostredníctvom hydrofóbnej absorpcie do organickej hmoty a výsledkom je veľmi nízka miera zhlukovania na povrchu. Nárast v pomere  $K_d^*/K_d$  od *p*-xylénu až po benzén na všetkých pevných fázach je v súlade s nárastom v  $S_w$ .

Pre menej rozpustné chlórované pesticídy je rozmanitosť v pomeroch  $K_d^*/K_d$  v podstate taká istá ako pre BTEX, kedy pomer  $K_d^*/K_d$  klesá s rastúcim podielom organickej hmoty (alebo rastúcim  $K_d$ ), hoci v prípade sorbentov s vysokým podielom organickej hmoty (pôda CM a rašelina) sú tieto pomery nižšie ako 1. Pozorovaný prechod pomeru  $K_d^*/K_d$ , ktorý je odrazom zmeny vo veľkosti členov  $1 + f_{sf}K_{sf}/K_d$  a  $1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc}$ , zistený buď pre rozdielne rozpustené organické látky na danej pevnej fáze alebo pre danú rozpustenú látku na rozdielnych pevných fázach, nebol v predchádzajúcich prácach zaznamenaný (napr. Deitsch & Smith 1995; Sun et al. 1995), pretože tieto systémy pozostávali najmä z buď

pevných fáz s nízkym  $f_{om}$  alebo z pomerne vo vode dobre rozpustných organických látok. Spomenutý rozdiel v pomere  $K_d^*/K_d$  medzi lindánom v pôde TC ( $f_{om} = 0,024$ ) a TCB v pôde Oshtemo ( $f_{om} = 0,0017$ ) s podobnými hodnotami  $\log K_{ow}$  poukazuje na osobitý vplyv podielu organickej hmoty v pevnej fáze na  $K_d^*$  rozpustenej organickej látky, keď sa aplikuje Triton X-100. Vplyv  $f_{om}$  pevnej fázy na relatívnu veľkosť členov  $1 + f_{sf}K_{sf}/K_d$  a  $1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc}$  pre rozdielne rozpustené látky sa dá ľahšie určiť vtedy, keď má pevná fáza vysoký podiel organickej hmoty. V druhej štúdií autorov Lee et al. (2004b) bol sledovaný vplyv troch rozdielnych druhov povrchovo–aktívnych látok na distribúciu BTEX v troch prírodných sorbentoch s rozdielnym podielom organickej hmoty. Výsledky tejto štúdie ukázali, že k najväčšiemu zníženiu pomeru  $K_d^*/K_d$  pre všetky BTEX dochádza v prítomnosti aniónovej povrchovo–aktívnej látky (dodecylbenzén sulfonát sodný, SDBS). Treba však podotknúť, že podmienky vhodné pre ich odstraňovanie zo sledovaných pôd (keď  $K_d^*/K_d < 1$ ) boli dosiahnuté len pri vysokých koncentráciách SDBS, keď aplikovaná dávka prekročila 4– až 5–krát príslušnú hodnotu CMC (522 mg l<sup>-1</sup>). Prítomnosť kationovej povrchovo–aktívnej látky (domifén bromid) v celom rozpätí sledovaných koncentrácií výrazne zvýšila mieru sorpcie všetkých BTEX v pôdach, z čoho vyplýva, že nie je vhodným tenzidom pre sanačné techniky založené na extrakcii organických látok prostredníctvom zvýšenia ich rozpustnosti.

Z vyššie prezentovaných výsledkov možno stanoviť určité závery o účinnosti sanačnej techniky, ktorá využíva na odstraňovanie nepolárnych organických látok zo znečistených zemín neiónogénne povrchovo–aktívne látky ako je Triton X-100. Zo závislosti pomerov  $K_d^*/K_d$  od rozpustnosti vo vode vyplýva, že odstraňovanie pomerne vo vode vysoko rozpustných organických látok, napr. BTEX a príbuzných zlúčenín pomocou nízkych dávok Tritonu X-100 a podobných povrchovo–aktívnych látok bude všeobecne neúčinné, pretože miera ich sorpcie rastie v prítomnosti Tritonu X-100 viazaného v pevnej fáze. Účinnosť nízkych až stredných dávok Tritonu X-100 pri odstraňovaní vo vode slabo rozpustných organických látok z pevných fáz, ktoré majú stredný až vysoký podiel organickej hmoty, bude výrazne závisieť od vlastností celej sústavy, pretože veľkosť členov  $1 + f_{sf}K_{sf}/K_d$  a  $1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc}$  sa veľmi citlivo mení s podielom organickej hmoty a rozpustnosťou organickej látky. S určitosťou sa dá povedať, že Triton X-100 a podobné povrchovo–aktívne látky pri nízkych až stredných dávkach môžu byť použité na odstránenie vo vode málo rozpustných nepolárnych organických látok zo zemín s vyšším podielom organickej hmoty. Je to z toho dôvodu, že v takýchto sústavách je eliminovaný vplyv sorbovaných povrchovo–aktívnych látok v zemine na dodatočnú sorpciu prítomných organických látok a teda  $1 + f_{sf}K_{sf}/K_d \ll 1 + X_{mn}K_{mn} + X_{mc}K_{mc}$ .

#### 5.4. Odstraňovanie organických látok pomocou tenzidov

Stanovenie miery desorpcie organických látok z pevnej fázy v prítomnosti povrchovo–aktívnej látky je jedným z najdôležitejších krokov pre optimalizáciu podmienok, pri ktorých bude mať použitá sanačná technika najvyššiu účinnosť odstránenia škodlivých organických látok zo znečistených zemín. Odstránenie organických látok z pevnej fázy v prítomnosti povrchovo–aktívnych látok je zložitý proces, pretože povrchovo–aktívne látky nielen odstraňujú organické látky z pevnej fázy, ale zároveň sa ich určitá časť viaže s pevnou fázou, následne dochádza k zmenám v sorpčných vlastnostiach pevnej matrice, niekedy takým spôsobom, že časť odstránených organických látok sa môže späťne viazať na povrchu pevnej

fázy (pozri bližšie podkapitulu 5.3). Väčšina výskumov v tejto oblasti sa uskutočňuje v laboratórnych podmienkach pomocou nádobkových a kolónových experimentov, menej už v reálnych prírodných podmienkach na konkrétnych znečistených lokalitách buď *in situ* alebo *ex situ*.

### 5.4.1. Laboratórny výskum

Veľmi dôležitým hľadiskom, ktorý môže ovplyvniť účinnosť odstraňovania organických látok zo znečistených zemín pomocou povrchovo–aktívnych látok, je časové hľadisko, teda ako dlho zostáva daná organická látka v kontakte s pevnou fázou. Hoci je vplyv času kontaktu na účinnosť odstraňovania organických látok ojedinele študovaný, dostupná literatúra zaznamenáva, že je to významné hľadisko. Yeom et al. (1995) uvádzajú, že v porovnaní s dlhodobo znečistenými zeminami je miera desorpcie nepolárnych organických látok s krátkym časom kontaktu s pevnou fázou obyčajne veľmi vysoká, ťažko dosiahnuteľná pri dlhodobo znečistených zeminách. K takémuto záveru na základe laboratórnych výsledkov dospeli Rodríguez-Cruz et al. (2006). V laboratórnych podmienkach sledovali účinnosť desorpcie dvoch herbicídov z pôdy, ktoré nechali s pôdou inkubovať 1, 90 a 270 dní, pričom zistili, že sa znížil odstránený podiel herbicídov z pôdy bez ohľadu na použitú povrchovo–aktívnu látku s rastúcim inkubačným časom.

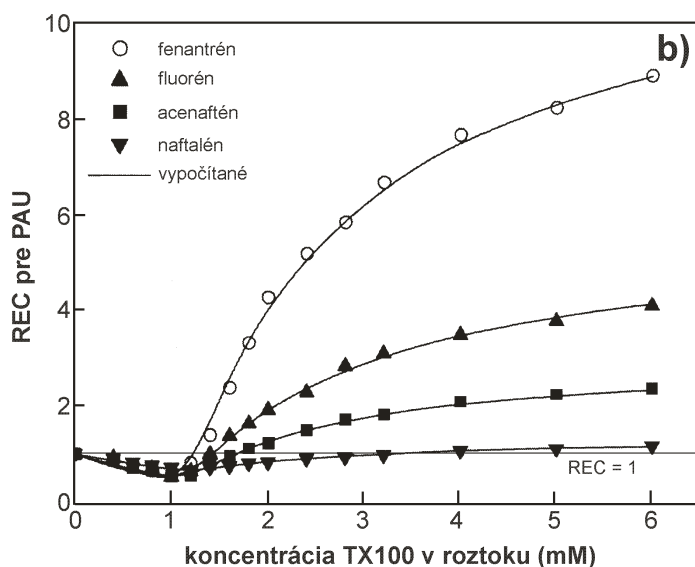
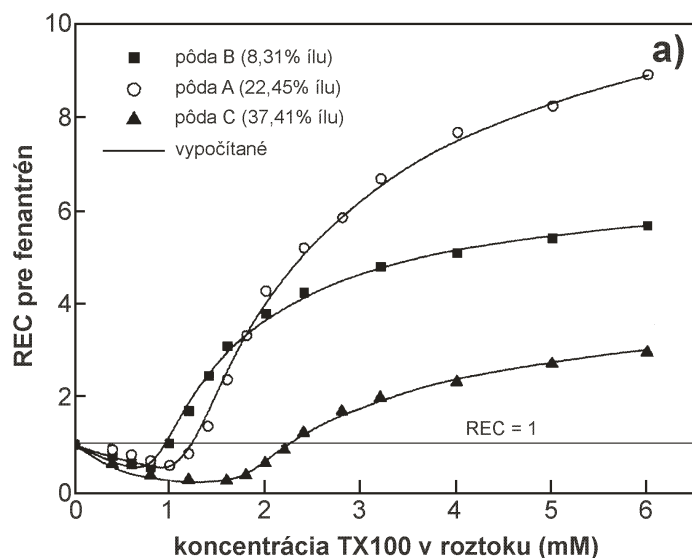
Účinnosť odstraňovania organických látok pomocou tenzidov výrazne závisí od textúry pevnej fázy, pretože táto vplýva aj na mieru adsorpcie samotných tenzidov, ktoré v adsorbovanom stave tvoria nové prostredie pre ďalšiu sorpciu odstraňovaných organických látok (Lee et al. 2000; Zhu et al. 2005b; Zhou & Zhu 2007a; Wang & Keller 2008). Veľmi dôležité závery o vplyve viacerých faktorov na mieru odstraňovania nepolárnych organických látok pomocou neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok zistili Zhou & Zhu (2007a). Títo autori zhodnotili účinnosť odstraňovania polycyklických aromatických uhl'ovodíkov (PAU) z pôd pomocou koeficientu relatívnej účinnosti desorpcie (REC), ktorý je definovaný takto:

$$REC = \frac{R_d^*}{R_d} \quad (5.10)$$

pričom  $R_d$  je percentuálny podiel PAU uvoľnených z pôdy vodou bez povrchovo–aktívnej látky a  $R_d^*$  predstavuje percentuálny podiel PAU, ktoré sa uvoľnia z pôdy vodným roztokom povrchovo–aktívnej látky. Je zrejmé, že ak  $REC > 1$  ( $R_d^* > R_d$ ), desorpcia prítomnou povrchovo–aktívnou látkou je vyššia ako desorpcia vodou. Definuje sa aj tzv. kritická koncentrácia zosilnenej desorpcie (CEDC) povrchovo–aktívnej látky, ktorej hodnota sa dá stanoviť zo závislosti REC od koncentrácie povrchovo–aktívnej látky v roztoku (obr. 5.13a) a je daná koncentráciou, keď  $REC = 1$ . Ak je teda koncentrácia povrchovo–aktívnej látky v roztoku buď pod alebo nad príslušnou hodnotou CEDC pre sledovanú sústavu, tak potom povrchovo–aktívna látka bude buď zvyšovať mieru sorpcie alebo mieru desorpcie organických látok z pôdy. Z ich štúdie vyplývajú nasledujúce zistenia: (1) účinnosť odstraňovania PAU z pôd pomocou Tritonu X-100 klesala s rastúcim obsahom ílovitej frakcie pôd, pretože miera adsorpcie Tritonu X-100 sa tiež zvyšovala v rovnakom smere. Táto zvýšená miera adsorpcie zníži účinnú koncentráciu povrchovo–aktívnej látky v roztoku a dôsledkom je zvýšenie miery sorpcie PAU v pôde s asociovanou povrchovo–aktívnou látkou a teda aj zvýšenie dávky povrchovo–aktívnej látky potrebnej na odstraňovanie PAU z pôdy. Tieto výsledky sú v zhode so zisteniami ďalších tímov (Lee et al. 2000; Wang & Keller 2008; Ahn et al. 2010); (2) V súlade s výsledkami predchádzajúcich štúdií (Deitsch &

## KAPITOLA 5

Smith 1995; Lee et al. 2000), účinnosť odstraňovania PAU bola najvyššia pre fenantrén s najnižšou rozpustnosťou vo vode ( $1 \text{ mg l}^{-1}$ ) spomedzi sledovaných PAU, zatiaľ čo najnižšia účinnosť desorpcie bola zistená pre naftalén s najvyššou rozpustnosťou vo vode ( $33,6 \text{ mg l}^{-1}$ ) (obr. 5.13b). Takýto trend súvisí s tým, že vo vode málo rozpustné organické látky majú vyššiu schopnosť prechádzať do vznikajúcich micel povrchovo-aktívnej látky v roztoku (vysoké hodnoty  $K_{mw}$  a  $K_{mc}$ ) ako viac rozpustné organické látky. Wang & Keller (2008) tiež pozorovali, že hydrofóbnejší diurón má lepšiu rozpustnosť v micelárnom roztoku Tritonu X-100 a vyššiu pohyblivosť v pôde za prítomnosti tohto neiónogénneho tenzidu ako menej hydrofóbny atrazín.

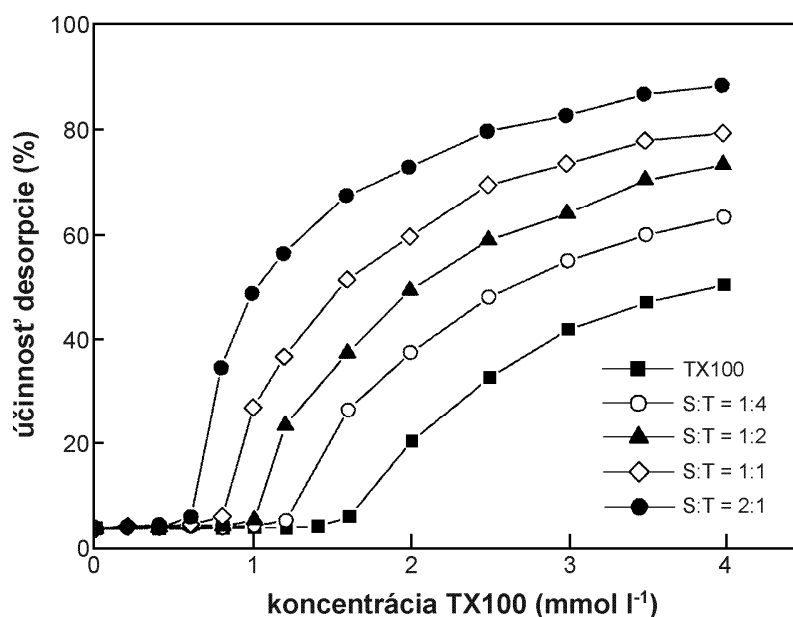


Obr. 5.13 Zmeny v hodnotách REC a) pre fenantrén v troch rozdielnych pôdach a b) pre štyri polycyklické aromatické uhľovodíky v jednej pôde s meniacou sa koncentráciou povrchovo-aktívnej látky – Tritonu X-100 vo vodnom roztoku. Upravené podľa štúdie Zhou & Zhu (2007a).

Účinnosť odstraňovania organických látok z pôd/sedimentov je vo veľkej miere podmienená aj vlastnosťami aplikovaných povrchovo–aktívnych látok. Paterson et al. (1999b) študovali vplyv troch blokových kopolymérnych povrchovo–aktívnych látok pozostávajúcich z rovnakého počtu polypropylén–oxidových skupín (PO), ale z odlišného počtu etylén–oxidových skupín (EO) na účinnosť odstraňovania PAU z pôdy. Zistili, že účinnosť odstraňovania PAU z pôdy sa znížila s rastúcim pomerom EO/PO. Na základe teórií publikovaných v predchádzajúcich štúdiách to vysvetľujú tak, že veľkosť micelí sa znižuje s rastúcim počtom EO skupín, čo sa experimentálne prejavuje zmenšením veľkosti jadra micelí a agregáčného čísla. Nakoľko molekuly PAU prechádzajú najmä do hydrofóbneho jadra micelí, tak so znižujúcou sa veľkosťou micelárnych jadier sa znižuje počet molekúl PAU, ktoré sa môžu včleniť do micelí. Okrem toho je v menších micelách aj vyšší tzv. vnútorný Laplaceov tlak. Zvýšený tlak, ktorý pôsobí na molekuly PAU, vedie k nárastu ich fugacity a keďže ich fugacita vo vodnom roztoku sa nemení, výsledkom tohto javu je zníženie počtu molekúl v micelách tvoriacich sa vo vodnom roztoku. Aplikácia štyroch neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok z homologickej rady Tween-20, -40, -60 a -80 s rozdielnym číslom HLB a CMC na odstránenie toluénu z nespevnených sedimentov ukázala, že najvyššiu schopnosť micelárneho rozpúšťania toluénu vo vode (98%) a jeho odstraňovania zo sedimentov (77,5–92%) prejavuje Tween-60, ktorý má spomedzi použitých povrchovo–aktívnych látok najnižšiu hodnotu CMC a čísla HLB (Lee et al. 2005b). Yuan et al. (2007) sledovali desorpciu hexachlórbenzenu (HCB) z kaolínovej pôdy použitím troch rozdielných povrchovo–aktívnych látok. Účinnosť desorpcie HCB z pôdy pri rovnakej aplikovanej dávke povrchovo–aktívnej látky vo vodnom roztoku sa znížila v poradí: Tween-80 (neiónogénna) > SDBS (aniónová) > MPB (katiónová), pretože uvedená katiónová povrchovo–aktívna látka mala najvyššiu hodnotu CMC a zároveň vykazovala aj najvyššiu mieru adsorpcie na pôdu spomedzi použitých povrchovo–aktívnych látok.

V laboratórnom výskume sa v súčasnosti venuje pozornosť aj aplikácii zmesí dvoch a niekedy viacerých rozdielných povrchovo–aktívnych látok. Zhou & Zhu (2007b) sledovali účinnosť desorpcie fenantrénu z pôdy aplikáciou vodného roztoku dvoch povrchovo–aktívnych látok, Tritonu X-100 (TX100) a dodecylsírany sodného (SDS), ktorý obsahoval rôzny mólový pomer SDS:TX100. Z tejto štúdie vyplynulo, že s rastúcim mólovým pomerom SDS:TX100 od 0:1 až po 2:1 vo vodnom roztoku sa zvýšila účinnosť desorpcie fenantrénu z pôdy z približne 50% na 88% pri koncentrácii Tritonu X-100 v roztoku 4 mmol l<sup>-1</sup>. Účinnosť desorpcie fenantrénu z pôdy v závislosti od mólového pomeru SDS:TX100 je graficky znázornená na obr. 5.14. Nárast účinnosti desorpcie fenantrénu z pôdy bol zároveň sprevádzaný znížením hodnoty CEDC a CMC Tritonu X-100 v roztokoch s rastúcim mólovým pomerom SDS:TX100. V podobnej štúdii zase Zhang & Zhu (2010) skúmali vplyv rôzneho pomeru dodecylbenzén sulfonátu sodného (SDBS) a neiónogénneho tenzidu Tween-80 vo vodnom roztoku na účinnosť desorpcie fenantrénu a pyrénu z pôdy. Ukázali, že v porovnaní s jednotlivými tenzidmi je ich zmes v pomere 1:9 (SDBS:Tween 80) účinnejšia pre odstraňovanie týchto dvoch polycyklických aromatických uhl'ovodíkov z pôdy. Takéto zistenia platia aj pre odstraňovanie ďalších organických látok z pôd. Guo et al. (2009) zistili, že účinnosť odstraňovania *p*-nitrochlórobenzenu z pôdy sa výrazne zvýšila, keď sa do vodného roztoku neiónogénnej povrchovo–aktívnej látky Tween-80 pridal v pomere 1:1 dodecylbenzén sulfonát sodný, čo je aniónová povrchovo–aktívna látka. Pri koncentrácii 10000 mg l<sup>-1</sup> tenzidu Tween-80 vo vodnom roztoku sa z pôdy uvoľnilo približne 74% *p*-nitrochlórobenzenu z jeho celkového množstva v pôde, avšak po pridaní SDBS sa desorpcia tejto organickej látky zvýšila o viac ako 20%, na 96%. Aj zmes dvoch veľmi podobných povrchovo–aktívnych látok môže zvýšiť účinnosť odstraňovania organických látok z pôd alebo sedimentov. Bolo zistené, že zmes dvoch neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok na báze nonylfenylov s rozdielnym počtom etylén–oxidových skupín (NP-9 a NP-40) mala

vyššiu účinnosť pri odstraňovaní naftalénu z piesčitej pôdy ako roztoky s jednotlivými povrchovo–aktívnymi látkami, pretože v porovnaní s jednotlivými povrchovo–aktívnymi látkami bola miera adsorpcie takejto zmesi na pôdu o niečo nižšia (Paria & Yuet 2007). Z uvedených príkladov vyplýva, že aplikácia zmesi v sanáciách môže byť výhodnejšia ako použitie jednej povrchovo–aktívnej látky, nakoľko dochádza k znižovaniu strát povrchovo–aktívnych látok v dôsledku ich adsorpcie na povrchy a zvyšovaniu účinnosti odstraňovania cieľových organických látok.



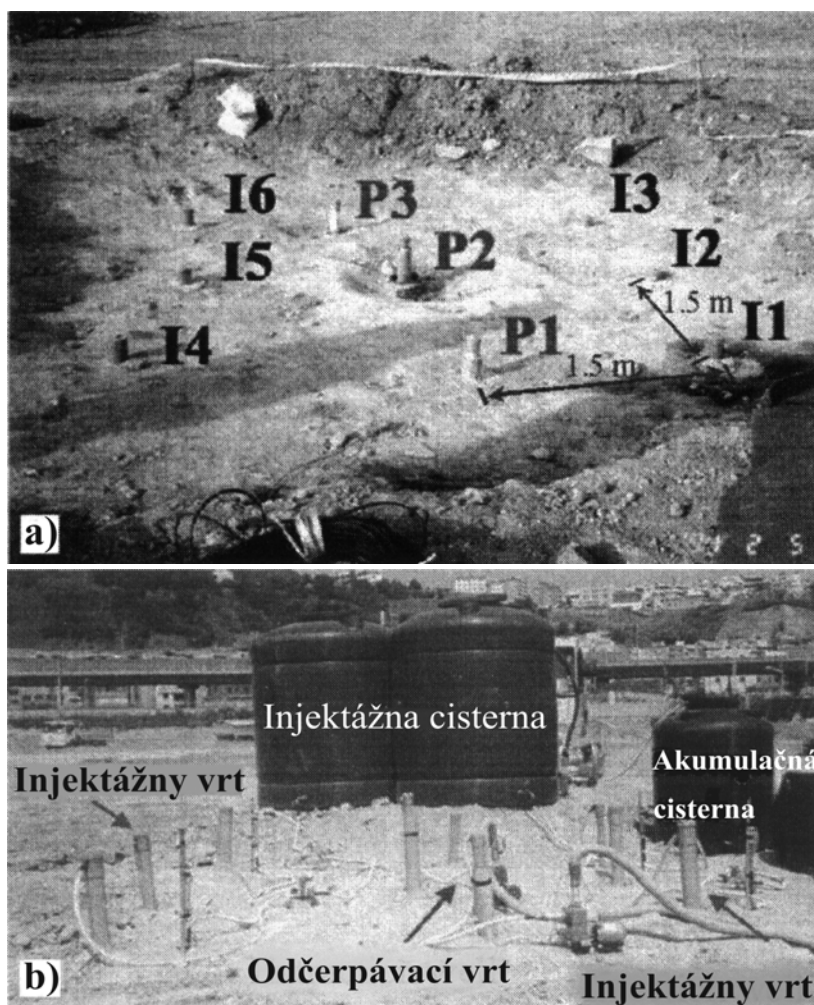
Obr. 5.14 Percentuálny desorbovaný podiel fenantrénu z pôdy po aplikácii rozdielnych mólových pomerov povrchovo–aktívnych látok, Tritonu X-100 (T) a dodecylsíraru sodného (S). Prevzaté z a upravené podľa práce Zhou & Zhu (2007b).

### 5.4.2. Terénny výskum

Sanácie znečistených území, ktoré využívajú na odstraňovanie cudzorodých organických látok z horninového prostredia povrchovo–aktívne látky, boli zrealizované aj vo viacerých pilotných štúdiách.

Childs et al. (2006) vo svojej štúdiu uverejnili výsledky z odstraňovania tetrachlóretylénu (PCE) zo znečistených zemín na leteckej základni Dover v štáte Delaware (USA) pomocou roztoku povrchovo–aktívnej látky dihexyl sulfosukcinát sodný (AerosolMAR). Po injektáži 10 pórových objemov roztoku bola celková účinnosť odstránenia PCE približne 68%, pričom koncentrácia PCE v podzemnej vode sa znížila z 37–190 mg l<sup>-1</sup> pred vymývaním na 7,3 mg l<sup>-1</sup>. Navrhnutá hydraulická sústava bola schopná zregenerovať až 90% z pôvodne aplikovanej dávky povrchovo–aktívnej látky, čím sa výrazne znížila cena a množstvo odpadu tejto sanácie.

Lee et al. (2005c) uskutočnili terénny experiment, v ktorom použili na odstránenie naftou, petrolejom a mazacím olejom znečistených zemín v južnej Kórei neiónogénnu povrchovo–aktívnu látku sorbitan monooleát (POE-20). Pilotné územie s rozmermi 4 m × 4 m × 4 m, na ktorom sa robila uvedená štúdia je znázornený na obr. 5.15a,b.



Obr. 5.15 a) Pilotné územie, na ktorom sa realizovala štúdia; I – injektážne vrty a P – odčerpávacie vrty; b) Pohľad na celý testovací systém. Upravené podľa práce Lee et al. (2005c).

Vodný roztok povrchovo–aktívnej látky bol do horninového prostredia pumpovaný pomocou injektážnych vrty pri rýchlosti prúdenia  $0,2\text{--}0,5\text{ l min}^{-1}$  a následne v určitých časových intervaloch odčerpávaný z čerpacích vrty. Pri tomto usporiadaní a po prečerpaní troch pórových objemov (38400 l) 2% vodného roztoku POE-20 sa im podarilo odstrániť zo zemín 48 kg všetkých ropných uhl'ovodíkov (približne 88% z celkového množstva), pričom odstránené množstvo pomocou tohto roztoku bolo 75–krát väčšie ako množstvo ropných uhl'ovodíkov odstránených použitím neznečistenej podzemnej vody.

Abriola et al. (2005) a Ramsburg et al. (2005) študovali prostredníctvom pilotného experimentu vymývanie tetrachlóretylénu z nasýtenej zóny horninového prostredia vodným roztokom povrchovo–aktívnej látky v štáte Michigan, USA. Do horninového prostredia aplikovali 68400 l vodného roztoku neiónogénnej povrchovo–aktívnej látky Tween-80 s koncentráciou 6 hmot.%. Celkovo sa im podarilo odstrániť 19 l tetrachlóretylénu a naspäť získali až 95% povrchovo–aktívnej látky pôvodne injektovanej do horninového prostredia. Následný monitoring územia ukázal, že koncentrácie tetrachlóretylénu sa na mnohých sanovaných miestach znížili až o 2 rády v porovnaní s koncentraciami pred sanáciou a ani po 450 dňoch od sanácie sa nevrátili na pôvodné hodnoty.

Sahoo et al. (1998) skúmali transport trichlóretylénu v nasýtenej zóne na kontaminovanej lokalite v Picatinny Arsenal, NJ. K vymývaniu trichlóretylénu použili Triton X-100. Podľa výsledkov získaných z pozorovacích vrty a transportných modelov



## KAPITOLA 5

zistili, že miera desorpcie trichlóretylénu v prítomnosti Tritonu X-100 v roztoku je približne o 30% vyššia ako keď sa na vymývanie použila len čistá voda. Ďalšie príklady takýchto výskumov sú uvedené v tab. 5.3.

Aplikácia sanačných techník založených na vymývaní vodnými roztokmi povrchovo–aktívnych látok je vhodná predovšetkým pre horninové prostredie s vysokou priepustnosťou, pretože injektované roztoky ľahko migrujú cez znečistenú oblasť. Menej vhodné sú tieto techniky pre vrstevnaté prostredie, kde sa striedajú viac priepustné vrstvy s málo priepustnými, pretože injektovaný roztok má len obmedzenú možnosť prenikať cez málo priepustné vrstvy znečistených zemín.

**Tabuľka 5.3** Vybrané ukážky terénnych testov zameraných na odstraňovanie cudzorodých organických látok zo znečistených zemín pomocou vodných roztokov povrchovo–aktívnych látok.

Oblasť	Extrakčný roztok	Odstránené polutanty	Zdroj
znečistené pôdy	0,75%–ný vodný roztok povrchovo–aktívnej látky Witconol aplikovaný do znečistených zemín v objeme 77 gal deň <sup>-1</sup>	odstránilo sa 1,6 kg polychlórovaných bifenylov a 16,9 kg olejov (10% z celkového množstva) počas 70 dní trvania testu	Abdul et al. (1992)
základňa kanadských leteckých síl v Bordene	vodný roztok povrchovo–aktívnej látky (2 hmot.%) aplikovaný do piesčitých sedimentov nasýtenej zóny	až 80%–ný úbytok tetrachlóretylénu (PCE)	Fountain & Hodges (1992)
Eckenfelder, Inc.	injektáž 7 pórových objemov vodného roztoku dodecylsírany sodného do znečistených pôd	Účinnosť odstránenia bifenyly bola 99% a toluénu 98%	Clarke et al. (1993)
základňa leteckých síl v Utahu	zmes vodného roztoku povrchovo–aktívnej látky (3 hmot.%) a 1-pentanolu (2,5 hmot.%) sa injektovala do zemín v množstve 9 pórových objemov	odstránilo sa približne 90% hlavných organických látok prítomných v zeminách vo forme bezvodnej kvapalnej fázy	Jawitz et al. (1998)
stredné Čechy – pôdy z okolia spaľovne odpadu	vodný roztok aniónovej povrchovo–aktívnej látky Spolapon AOS 146 (40 g l <sup>-1</sup> )	odstránilo sa 56% z celkového množstva prítomných polychlórovaných bifenylov počas 75 dní trvania testu	Svab et al. (2009)

## Použitá literatúra

- Abdul AS & Gibson TL (1986): Equilibrium batch experiments with six polycyclic aromatic hydrocarbons and two aquifer materials. *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 3: 125-137.
- Abdul AS & Gibson TL (1991): Laboratory studies of surfactant-enhanced washing of polychlorinated biphenyl from sandy material. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 665-671.
- Abdul AS, Gibson TL, Rai DN (1987): Statistical correlations for predicting the partition coefficient for nonpolar organic contaminants between aquifer organic carbon and water. *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 4: 211-222.
- Abdul AS, Gibson TL, Ang CC, Smith JC, Sobczynski RE (1992): In situ surfactant washing of polychlorinated biphenyls and oils from a contaminated site. *Ground Water*, 30: 219-231.
- Abe M, Ohsato M, Kawamura T, Ogino K (1985): Interaction between anionic surfactants and oil dyes in the aqueous solutions: V. The effects of the oxyethylene chain length and/or the alkyl chain length in surfactant molecule on the tautomerism of an azo dye. *J. Colloid Interface Sci.*, 104: 228-233.
- Abelmann K, Kleineidam S, Knicker H, Grathwohl P, Kögel-Knaber I (2005): Sorption of HOCs in soils with carbonaceous contamination: influence of organic-matter composition. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 168: 293-306.
- Abriola LM, Drummond CD, Hahn EJ, Hayes KF, Kibbey TCG, Lemke LD, Pennell KD, Petrovskis EA, Ramsburg CA, Rathfelder KM (2005): Pilot-scale demonstration of surfactant-enhanced PCE solubilization at the Bachman road site. 1. Site characterization and test design. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 1778-1790.
- Abu-Hamdiyyah M & Rahman IA (1985): Strengthening of hydrophobic bonding and the increase in the degree of micellar ionization by amphiphiles and the micelle-water distribution coefficient as a function of the surfactant chain length in sodium alkyl sulfates. *J. Phys. Chem.*, 89: 2377-2384.
- Abu-Hamdiyyah M & Rahman IA (1987): Distribution coefficients of nonpolar additives and factors determining the solubilization tendency as a function of surfactant chain length in aqueous solutions of sodium alkyl sulfates. *J. Phys. Chem.*, 91: 1530-1535.
- Accardi-Dey A & Gschwend PM (2003): Reinterpreting literature sorption data considering both absorption into and adsorption onto black carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 99-106.
- Adamson AW (1976): *The Physical Chemistry of Surfaces*, 3<sup>rd</sup> edition. John Wiley & Sons, New York, 372 pp.
- Adriano DC (2001): *Trace Elements in Terrestrial Environments*, 2<sup>nd</sup> edition. Springer-Verlag, New York/Berlin/Heidelberg, 867 pp.
- Ahangar AG, Smernik RJ, Kookana RS, Chittleborough DJ (2008): Clear effects of soil organic matter chemistry, as determined by NMR spectroscopy, on the sorption of diuron. *Chemosphere*, 70: 1153-1160.
- Ahel M, Schaffner C, Giger W (1996): Behaviour of alkylphenol polyethoxylate surfactants in the aquatic environment - III. Occurrence and elimination of their persistent metabolites during infiltration of river water to groundwater. *Water Res.*, 30: 37-46.
- Ahmad N, Jones RL, Beavers AH (1966): Genesis, mineralogy and related properties of west Indian soils: I. Bauxitic soils of Jamaica. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 30: 719-722.
- Ahmad R, Kookana RS, Alston AM, Skjemstad JO (2001): The nature of soil organic matter affects sorption of pesticides. 1. Relationships with carbon chemistry as determined by <sup>13</sup>C CPMAS NMR spectroscopy. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 878-884.
- Ahmad R, Nelson PN, Kookana RS (2006): The molecular composition of soil organic matter as determined by <sup>13</sup>C NMR and elemental analyses and correlation with pesticide sorption. *Eur. J. Soil Sci.*, 57: 883-893.
- Ahn CK, Woo SH, Park JM (2010): Surface solubilization of phenanthrene by surfactant sorbed on soils with different organic matter contents. *J. Hazard. Mater.*, 177: 799-806.
- Ainsworth SJ (1996): Soaps and detergents. *Chem. Eng. News*, 84: 32-54.
- Akkanen J, Vogt RD, Kukkonen VK (2004): Essential characteristics of natural dissolved organic matter affecting the sorption of hydrophobic organic contaminants. *Aquat. Sci.*, 66: 171-177.
- Al-Bashir B, Hawari J, Leduc R, Samson R (1994): Behavior of nitrogen-substituted naphthalenes in flooded soil – Part I. Sorption/desorption and biodegradation. *Water Res.*, 28: 1817-1825.
- Albergaria JT, Alvim-Ferraz MCM, Delerue-Matos MCF (2010): Estimation of pollutant partition in sandy soils with different water contents. *Environ. Monit. Assess.*, 171: 171-180.
- Alcock RE & Jones KC (1996): Dioxins in the environment: A review of trend data. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 3133-3143.
- Alexander M (1995): How toxic are toxic chemicals in soil? *Environ. Sci. Technol.*, 29: 2713-2717.

- Alexander M (2000): Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 4259-4265.
- Ali MA & Dzombak DA (1996): Effects of simple organic acids on sorption of Cu<sup>2+</sup> and Ca<sup>2+</sup> on goethite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 291-304.
- Allan IJ, Semple KT, Hare R, Reid BJ (2006): Prediction of mono- and polycyclic aromatic hydrocarbon degradation in spiked soils using cyclodextrin extraction. *Environ. Pollut.*, 144: 562-571.
- Allen-King RM, Grathwohl P, Ball WP (2002): New modeling paradigms for the sorption of hydrophobic organic chemicals to heterogeneous carbonaceous matter in soils, sediments, and rocks. *Adv. Water Resour.*, 25: 985-1016.
- Aller RC (1982): The effects of macrobenthos on chemical properties of marine sediment and overlying water. In: *Animal-sediment relations: the biogenic alteration of sediments* (McCall PL & Tevesz MJS, eds.). Plenum Press, New York, pp. 53-89.
- Alvarez-Cohen L, McCarthy PL, Roberts PV (1993): Sorption of trichloroethylene onto a zeolite accompanied by methanotrophic biotransformation. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 2141-2148.
- Amidon GL, Yalkowsky SH, Leung S (1974): Solubility of nonelectrolytes in polar solvents II: Solubility of aliphatic alcohols in water. *J. Pharm. Sci.*, 63: 1858-1866.
- Amiri F, Börnick H, Worch E (2005): Sorption of phenols onto sandy aquifer material: the effect of dissolved organic matter (DOM). *Water Res.*, 39: 933-941.
- Amiri F, Rahman MdM, Börnick H, Worch E (2004): Sorption behaviour of phenols on natural sandy aquifer material during flow-through column experiments: The effects of pH. *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, 32: 214-224.
- Appelo CAJ & Postma D (1994): *Geochemistry, Groundwater and Pollution*. A.A.Balkema, Rotterdam, 536 pp.
- Appleman MC & Sears OH (1946): Effects of DDT on modulation of legumes. *J. Am. Soc. Agron.*, 38: 545-556.
- Apte SC & Rogers HR (1993): Speciation and partitioning of atrazine and gamma-hexachlorocyclohexane in estuarine waters. *Sci. Total Environ.*, 132: 313-325.
- Arcand Y, Hawari J, Guiot SR (1995): Solubility of pentachlorophenol in aqueous solutions: The pH effect. *Water Res.*, 29: 131-136.
- Arnebrant T, Bäckström K, Jönsson B, Nylander T (1989): An ellipsometry study of ionic surfactant adsorption on chromium surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 128: 303-312.
- Arnold CG, Ciani A, Müller SR, Amirbahman A, Schwarzenbach RP (1998): Association of triorganotin compounds with dissolved humic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2976-2983.
- Arnold CG, Weidenhaupt A, David MM, Müller SR, Haderlein SB, Schwarzenbach RP (1997): Aqueous speciation and 1-octanol-water partitioning of tributyl- and triphenyltin: Effect of pH and ion composition. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2596-2602.
- Atay NZ, Yenigün O, Asutay M (2002): Sorption of anionic surfactants SDS, AOT and cationic surfactant Hyamine 1622 on natural soils. *Water Air Soil Pollut.*, 136: 55-68.
- Atkin R, Craig VSJ, Biggs S (2001): Adsorption kinetics and structural arrangements of cetylpyridinium bromide at the silica-aqueous interface. *Langmuir*, 17: 6155-6163.
- Atkin R, Craig VSJ, Wanless EJ, Biggs S (2003): The influence of chain length and electrolyte on the adsorption kinetics of cationic surfactants at the silica-aqueous solution interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 266: 236-244.
- Atkinson R (2000): Atmospheric chemistry of VOCs and NO<sub>x</sub>. *Atmos. Environ.*, 34: 2063-2101.
- Autenrieth RL & DePinto JV (1991): Desorption of chlorinated hydrocarbons from phytoplankton. *Environ. Toxicol. Chem.*, 10: 857-872.
- Backhus DA (1990): Colloids in groundwater: Laboratory and field studies of their influence on hydrophobic organic contaminants. Ph.D. thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA.
- Bailey GW, White JL, Rothberg T (1968): Adsorption of organic herbicides by montmorillonite: Role of pH and chemical character of adsorbate. *Soil. Sci. Soc. Am. Proc.*, 32: 222-234.
- Ball WP, Euehler E, Harmon TC, Mackay DM, Roberts PV (1990): Characterization of a sandy aquifer materials at the grain scale. *J. Contam. Hydrol.*, 5: 253-295.
- Ball WP & Roberts PV (1991a): Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 2. Intraparticle diffusion. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 1237-1249.
- Ball WP & Roberts PV (1991b): Long-term sorption of halogenated organic chemicals by aquifer material. 1. Equilibrium. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 1223-1236.
- Barriuso E, Feller Ch, Calvet R, Cerri C (1992): Sorption of atrazine, terbutryn and 2,4-D herbicides in two Brazilian Oxisols. *Geoderma*, 53: 155-167.
- Barton AFM (1975): Solubility parameters. *Chem. Rev.*, 75: 731-753.

- Baskaran S, Bolan NS, Rahman A, Tillman RW (1996): Pesticide sorption by allophanic and non-allophanic soils of New Zealand. *New Zeal. J. Agric. Res.*, 39: 297-310.
- Bärning H, Bucheli TD, Broman D, Gustafsson Ö (2002): Soot-water distribution coefficients for polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polybrominated diphenyl ethers determined with the soot cosolvency-column method. *Chemosphere*, 49: 515-523.
- Beck W, Donahue DJ, Jull AJT, Burr G (1998): Ambiguities in direct dating of rock surfaces using radiocarbon measurements. *Science*, 280: 2132-2135.
- Beckett R & Le NP (1990): The role of organic matter and ionic composition in determining the surface charge of suspended particles in natural waters. *Colloid. Surf.*, 44: 35-49.
- Bekbölet M, Yenigün O, Yücel I (1999): Sorption studies of 2,4-D on selected soils. *Water Air Soil Pollut.*, 111: 75-88.
- Ben-Hur M, Letey J, Farmer WJ, Williams CF, Nelson SD (2003): Soluble and solid organic matter effects on atrazine adsorption in cultivated soils. *Soil Sci. Am. J.*, 67: 1140-1146.
- Benner BA Jr, Wise SA, Currie LA, Klouda GA, Klinedinst DB, Zweidinger RB, Stevens RK, Lewis CW (1995): Distinguishing the contributions of residential wood combustion and mobile source emissions using relative concentrations of dimethylphenanthrene isomers. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 2382-2389.
- Bennett B & Larter SR (1997): Partition behavior of alkylphenols in crude oil brine systems under subsurface conditions. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 4393-4402.
- Bennett P & Siegel DI (1987): Increased solubility of quartz in water due to complexing by organic compounds. *Nature*, 326: 684-686.
- Berens AR (1989): Transport of organic vapors and liquids in poly(vinylchloride). *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 29: 95-108.
- Berg M, Müller SR, Mühlemann J, Wiedmer A, Schwarzenbach RP (2000): Concentrations and mass fluxes of chloroacetic acids and trifluoroacetic acid in rain and natural waters in Switzerland. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2675-2683.
- Berg M, Arnold CG, Müller SR, Schärer M, Schwarzenbach RP (2001): Sorption/desorption behavior of organotin compounds in sediment-pore water systems. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 3151-3157.
- Berry DF & Boyd SA (1985): Reaction rates of phenolic humus constituents and anilines during cross-coupling. *Soil Biol. Biochem.*, 17: 631-636.
- Beulke S, Brown CD, Fryer CJ, van Beinum W (2004): Influence of kinetic sorption and diffusion on pesticide movement through aggregated soils. *Chemosphere*, 57: 481-490.
- Biggar JW & Cheung MW (1973): Adsorption of picloram (4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid) on Panoche, Ephrata, and Palouse soils: a thermodynamic approach to the adsorption mechanism. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 37: 963-868.
- Bigham JM, Golden DC, Bowen LH, Buol SW, Weed SB (1978): Iron oxide mineralogy of well-drained ultisols and oxisols: I. Characterization of iron oxides in soil clays by Mössbauer spectroscopy, X-ray diffractometry, and selected chemical techniques. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42: 816-825.
- Bintein S & Devillers J (1994) QSAR for organic sorption in soils and sediments. *Chemosphere*, 28: 1171-1188.
- Bird MJ & Cali JA (1998): A million year record of fire in sub-Saharan Africa. *Nature*, 394: 767-769.
- Birdwell J, Cook RL, Thibodeaux LJ (2007): Desorption kinetics of hydrophobic organic chemicals from sediment to water: A review of data and models. *Environ. Toxicol. Chem.*, 26: 424-434.
- Birrell KS & Fieldes M (1952): Allophane in volcanic ash soils. *J. Soil Sci.*, 3: 156-166.
- Blatt H, Middleton G, Murray R (1980): *Origin of Sedimentary Rocks*, 2<sup>nd</sup> edition. Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, 782 pp.
- Bohn LH, McNeal LB, O'Connor AG (1979): *Soil Chemistry*. John Wiley & Sons, New York, 329 pp.
- Boivin A, Cherrier R, Schiavon M (2005): A comparison of five pesticides adsorption and desorption processes in thirteen contrasting field soils. *Chemosphere*, 61: 668-676.
- Bolick JJ Jr & Wilson DJ (1994): Soil clean up by *in-situ* aeration. XIV. Effects of random permeability variations on soil vapor extraction clean-up times. *Sep. Sci. Technol.*, 29: 701-725.
- Bollag JM, Liu SY, Minard RD (1980): Cross-coupling of phenolic humus constituents and 2,4-dichlorophenol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44: 52-56.
- Bollag JM, Minard RD, Liu SY (1983): Cross-linkage between anilines and phenolic humus constituents. *Environ. Sci. Technol.*, 17: 72-80.
- Bonaccorsi A, di Domenico R, Fanelli F, Merli R, Mota R, Vanzate R, Zapponi GA (1984): The influence of soil particle adsorption on 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin biologic uptake in the rabbit. *Arch. Toxicol. Suppl.*, 7: 431-434.
- Borchardt G (1989): Smectites. In: *Minerals in soil environments* (Dixon JB, Weed SB, eds.). Madison, WI, Soil Science Society of America, pp. 675-727.

- Borggaard OK (1983): Effect of surface area and mineralogy of iron oxides on their surface charge and anion-adsorption properties. *Clays Clay Miner.*, 31: 230-232.
- Bornemann LC, Kookana RS, Welp G (2007): Differential sorption behaviour of aromatic hydrocarbons on charcoals prepared at different temperatures from grass and wood. *Chemosphere*, 67: 1033-1042.
- Bouchard DC (2003): Cosolvent effects of phenanthrene sorption-desorption on a freshwater sediment. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22: 736-740.
- Boyd SA, Lee J-F, Mortland MM (1988a): Attenuating organic contaminant mobility by soil modification. *Nature*, 333: 345-347.
- Boyd SA, Mortland MM, Chiou CT (1988b): Sorption characteristics of organic compounds on hexadecyltrimethylammonium-smectite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 52: 652-657.
- Boyd SA, Sheng G, Teppen BJ, Johnston CT (2001): Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 4227-4234.
- Braida WJ, Pignatello JJ, Lu Y, Ravikovitch PI, Neimark AV, Xing B (2003): Sorption hysteresis of benzene in charcoal particles. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 409-417.
- Brändli RC, Hartnik T, Henriksen T, Cornelissen G (2008): Sorption of native polyaromatic hydrocarbons (PAH) to black carbon and amended activated carbon in soil. *Chemosphere*, 73: 1805-1810.
- Breeuwmsma A, Wösten JHM, Vleeshouwer JJ, Van Slobbe AM, Bouma J (1986): Derivation of land qualities to assess environmental problems from soil surveys. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50: 186-190.
- Brigante M, Zanini G, Avena M (2010): Effect of humic acids on the adsorption of paraquat by goethite. *J. Hazard. Mater.*, 184: 241-247.
- Briggs GG (1969): Molecular structure of herbicides and their sorption by soils. *Nature*, 223: 1288.
- Briggs GG (1981): Theoretical and experimental relationships between soil adsorption, octanol-water partition coefficients, water solubilities, bioconcentration factors and parachor. *J. Agric. Food Chem.*, 29: 1050-1059.
- Brinck J, Jönsson B, Tiberg F (1998): Kinetics of nonionic surfactant adsorption and desorption at the silica-water interface: Binary systems. *Langmuir*, 14: 5863-5876.
- Brindley GW, Oughton BM, Robinson K (1950): Polymorphism of the chlorites. I. Ordered structures. *Acta Crystallogr.*, 3: 408-416.
- Brindley GW, Bailey SW, Faust GT, Forman SA, Rich CI (1968): Report of the Nomenclature Committee (1966-67) of the Clay Minerals Society. *Clays Clay Miner.*, 16: 322-324.
- Brown DS & Flagg EW (1981): Empirical prediction of organic pollutant sorption in natural sediments. *J. Environ. Qual.*, 10: 382-386.
- Brownawell BJ, Chen H, Zhang W, Westall JC (1997): Sorption of nonionic surfactants on sediment materials. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 1735-1741.
- Brunk BK, Jirka GH, Lion LW (1997): Effects of salinity changes and the formation of dissolved organic matter coatings on the sorption of phenanthrene: implications for pollutant trapping in estuaries. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 119-125.
- Brusseau ML & Rao PSC (1991): Influence of sorbate structure on nonequilibrium sorption of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 1501-1506.
- Brusseau ML, Jessup RE, Rao PSC (1991a): Nonequilibrium sorption of organic chemicals: Elucidation of rate-limiting processes. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 134-142.
- Brusseau ML, Wood AL, Rao PSC (1991b): Influence of organic cosolvents on the sorption kinetics of hydrophobic organic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 903-910.
- Brydon JE & Schimoda S (1972): Allophane and other amorphous constituents in a Podzol from Nova Scotia. *Can. J. Soil Sci.*, 52: 465-475.
- Bucheli TD, Blum F, Desaulles A, Gustafsson Ö (2004): Polycyclic aromatic hydrocarbons, black carbon, and molecular markers in soils of Switzerland. *Chemosphere*, 56: 1061-1076.
- Bucheli TD & Gustafsson Ö (2000): Quantification of the soot-water distribution coefficient of PAHs provides mechanistic basis for enhanced sorption observations. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 5144-5151.
- Bucheli TD & Gustafsson Ö (2003): Soot sorption of *non-ortho* and *ortho*-substituted PCBs. *Chemosphere*, 53: 515-522.
- Bucheli TD, Müller SR, Heberle S, Schwarzenbach RP (1998a): Occurrence and behavior of pesticides in rainwater roof runoff, and artificial stormwater infiltration. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 3457-3464.
- Bucheli TD, Müller SR, Voegelin A, Schwarzenbach RP (1998b): Bituminous roof sealing membranes as major source of the herbicide (R,S)-mecoprop in roof runoff waters: Potential contamination of groundwater and surface waters. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 3465-3471.
- Buckley DR, Rockne KJ, Li A, Mills WJ (2004): Soot deposition in the Great Lakes: Implications for semi-volatile hydrophobic organic pollutant deposition. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 1732-1739.

- Burgess RM, Perron MM, Friedman CL, Suuberg EM, Pennell KG, Cantwell MG, Pelletier MC, Ho KT, Serbst JR, Ryba SA (2009): Evaluation of the effects of coal fly ash amendments on the toxicity of a contaminated marine sediment. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28: 26-35.
- Burnison KB (1994): Solubility enhancement of fenvalerate by isolated DOC lakewater fractions. In: *Humic substances in the global environment and implications in human health* (Senesi N & Miano TM, eds.). Elsevier, Amsterdam, pp. 811-818.
- Burns IG, Hayes MHB, Stacey M (1973a): Some physico-chemical interactions of paraquat with soil organic materials and model compounds: II. Adsorption and desorption equilibria in aqueous suspensions. *Weed Res.*, 13: 79-90.
- Burns IG, Hayes MHB, Stacey M (1973b): Spectroscopic studies on the mechanisms of adsorption of paraquat by humic acid and model compounds. *Pest. Sci.*, 4: 201-209.
- Burton ED, Phillips IR, Hawker DW (2006): Tributyltin partitioning in sediments: Effect of aging. *Chemosphere*, 63: 73-81.
- Butler EC & Hayes KF (1998): Micellar solubilization of nonaqueous phase liquid contaminants by nonionic surfactant mixtures: Effects of sorption, partitioning and mixing. *Water Res.*, 32: 1345-1354.
- Call F (1957): The mechanism of sorption of ethylene dibromide on moist soils. *J. Sci. Food Agric.*, 8: 630-639.
- Cameron RS, Thornton BK, Swift RS, Posner AM (1972): Molecular weight and shape of humic acid from sedimentation and diffusion measurements on fractionated extracts. *J. Soil Sci.*, 23: 394-408.
- Cano ML & Dorn PB (1996): Sorption of an alcohol ethoxylate surfactant to natural sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15: 684-690.
- Cao J, Guo H, Zhu HM, Jiang L, Yang H (2008): Effects of SOM, surfactant and pH on the sorption-desorption and mobility of prometryne in soils. *Chemosphere*, 70: 2127-2134.
- Carlsson H, Nilsson U, Becker G, Ostman C (1997): Organophosphate ester flame retardants and plasticizers in the indoor environment: Analytical methodology and occurrence. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2931-2936.
- Carpentier S, Moilleron R, Beltran C, Hervé D, Thévenot D (2002): Quality of dredged material in the river Seine basin (France). II. Micropollutants. *Sci. Total Environ.*, 299: 57-72.
- Carringer RD, Weber JB, Monaco TJ (1975): Adsorption-desorption of selected pesticides by organic matter and montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.*, 23: 568-572.
- Carroll KM, Harkness MR, Bracco AA, Balcarcel RR (1994): Application of a permeant/polymer diffusional model to the desorption of polychlorinated biphenyls from Hudson River sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 253-258.
- Carson CD & Dixon JB (1983): Mineralogy and acidity of an inland acid sulfate soil of Texas. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47: 828-833.
- Chai Y, Qiu X, Davis JW, Budinsky RA Jr, Bartels MJ, Saghir SA (2007): Effects of black carbon and montmorillonite clay on multiphasic hexachlorobenzene desorption from sediments. *Chemosphere*, 69: 1204-1212.
- Chai Y, Davis JW, Saghir SA, Qiu X, Budinsky RA Jr, Bartels MJ (2008): Effects of aging and sediment composition on hexachlorobenzene desorption resistance compared to oral bioavailability in rats. *Chemosphere*, 72: 432-441.
- Chang P-H, Li Z, Jiang W-T, Jean J-S (2009): Adsorption and intercalation of tetracycline by swelling clay minerals. *Appl. Clay Sci.*, 46: 27-36.
- Chapman PM (1989): Current approaches to developing sediment quality criteria. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8: 589-599.
- Charles S, Teppen BJ, Li H, Laird DA, Boyd SA (2006): Exchangeable cation hydration properties strongly influence soil sorption of nitroaromatic compounds. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 70: 1470-1479.
- Cheah U-B, Kirkwood RC, Lum K-Y (1997): Adsorption, desorption and mobility of four commonly used pesticides in Malaysian agricultural soils. *Pestic. Sci.*, 50: 53-63.
- Chefetz B (2003): Sorption of phenanthrene and atrazine by plant cuticular fractions. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22: 2492-2498.
- Chefetz B, Hatcher PG, Hadar Y, Chen Y (1998): Characterization of dissolved organic matter extracted from and properties of humic substances originating from composted municipal solid waste. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62: 326-332.
- Chefetz B, Deshmukh PA, Hatcher PG, Guthrie EA (2000): Pyrene sorption by natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2925-2930.
- Chefetz B & Xing B (2009): Relative role of aliphatic and aromatic moieties as sorption domains for organic compounds: a review. *Environ. Sci. Technol.*, 43: 1680-1688.
- Chen G, Lin C, Chen L, Yang H (2011): Effect of polar-dissolved organic matter fractions on the mobility of prometryne in soil. *J. Soils Sediments*, 11: 395-405.

- Chen G, Lin C, Chen L, Yang H (2010): Effect of size-fractionation dissolved organic matter on the mobility of prometryne in soil. *Chemosphere*, 79: 1046-1055.
- Chen BL & Huang WH (2009): Effect of background electrolytes on the adsorption of nitroaromatic compounds onto bentonite. *J. Environ. Sci.*, 21: 1044-1052.
- Chen W, Kan AT, Newell CJ, Moore E, Tomson MB (2002): More realistic soil cleanup standards with dual-equilibrium desorption. *Ground Water*, 40: 153-164.
- Chen W, Kan AT, Tomson MB (2000): Irreversible adsorption of chlorinated benzenes to natural sediment: implications for sediment quality criteria. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 385-392.
- Chen BL & Li YG (2007): Sorption of 1-naphthol by plant cuticular fractions. *J. Environ. Sci.*, 19: 1214-1220.
- Chen SJ, Luo XJ, Mai BX, Sheng GY, Fu JM, Zeng EY (2006): Distribution and mass inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in sediments of the Pearl River estuary and the Northern South China Sea. *Environ. Sci. Technol.*, 40: 709-714.
- Chen S & Nyman MC (2007): Sorption and desorption behavior of benzidine in different solvent-sediment systems. *Chemosphere*, 66: 1523-1534.
- Chen Y & Schnitzer M (1976): Viscosity measurements on soil humic substances. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40: 866-875.
- Chen D, Xing B, Xie W (2007): Sorption of phenanthrene, naphthalene and *o*-xylene by soil organic matter fractions. *Geoderma*, 139: 329-335.
- Chen BL, Zhu LZ, Zhu JX (2005): Configurations of the bentonite-sorbed myristylpyridinium cation and their influences on the uptake of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 6093-6100.
- Childs J, Acosta E, Annable MD, Brooks MC, Enfield CG, Harwell JH, Hasegawa M, Knox RC, Rao PSC, Sabatini DA, Shiau B, Szekeres E, Wood AL (2006): Field demonstration of surfactant-enhanced solubilization of DNAPL at Dover Air Force Base, Delaware. *J. Contam. Hydrol.*, 82: 1-22.
- Chilom G, Kohl SD, Rice JA (2005): The influence of lipids on the energetics of uptake of polycyclic aromatic hydrocarbons by natural organic matter. *J. Environ. Qual.*, 34: 1055-1062.
- Chin Y-P, Aiken GR, Danielsen KM (1997): Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: The role of molecular weight and aromaticity. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 1630-1635.
- Chiou CT (2002): *Partition and Adsorption of Organic Contaminants in Environmental Systems*. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 257 pp.
- Chiou CT & Kile DE (1994): Effects of polar and nonpolar groups on the solubility of organic compounds in soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1139-1144.
- Chiou CT & Kile DE (1998): Deviations from sorption linearity on soils of polar and nonpolar organic compounds at low relative concentrations. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 338-343.
- Chiou CT, Kile DE, Rutherford DW (1991): The neutral oil in commercial linear alkylbenzenesulfonate and its effect on organic solute solubility in water. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 660-665.
- Chiou CT, Lee J-F, Boyd SA (1990): The surface area of soil organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1164-1166.
- Chiou CT, Malcolm RL, Brinton TI, Kile DE (1986): Water solubility enhancement of some organic pollutants and pesticides by dissolved humic and fulvic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 502-508.
- Chiou CT, McGroddy SE, Kile DE (1998): Partition characteristics of polycyclic aromatic hydrocarbons on soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 264-269.
- Chiou CT, Peters LJ, Freed VH (1979): A physical concept of soil-water equilibria for nonionic organic compounds. *Science*, 206: 831-832.
- Chiou CT, Porter PE, Schmedding DW (1983): Partition equilibria of nonionic organic compounds between soil organic matter and water. *Environ. Sci. Technol.*, 17: 227-231.
- Chiou CT & Rutherford DW (1997): Effects of exchanged cation and layer charge on the sorption of water and EGME vapors on montmorillonite clays. *Clays Clay Miner.*, 45: 867-880.
- Chiou CT & Shoup TD (1985): Soil sorption of organic vapors and effects of humidity on sorptive mechanism and capacity. *Environ. Sci. Technol.*, 19: 1196-1200.
- Chiou CT, Shoup TD, Porter PE (1985): Mechanistic roles of soil humus and minerals in the sorption of nonionic organic compounds from aqueous and organic solutions. *Org. Geochem.*, 8: 9-14.
- Choi H & Al-Abed SR (2009): PCB congener sorption to carbonaceous sediment components: Macroscopic comparison and characterization of sorption kinetics and mechanism. *J. Hazard. Mater.*, 165: 860-866.
- Chu W & Chan KH (2000): The prediction of partitioning coefficients for chemicals causing environmental concern. *Sci. Total Environ.*, 248: 1-10.
- Chu W, Chan KH, Choy WK (2006): The partitioning and modelling of pesticide parathion in a surfactant-assisted soil-washing system. *Chemosphere*, 64: 711-716.
- Chu W, Choy WK, Hunt JR (2005): Effects of nonaqueous phase liquids on the washing of soil in the presence of nonionic surfactants. *Water Res.*, 39: 340-348.

- Chukhrov FV & Gorshkov AI (1981): Iron and manganese oxide minerals in soils. *Trans. R. Soc. Edinburgh: Earth Sci.*, 72: 195-200.
- Chun CL, Lee J-J, Park J-W (2002): Solubilization of PAH mixtures by three different anionic surfactants. *Environ. Pollut.*, 118: 307-313.
- Chun Y, Sheng G, Chiou CT, Xing B (2004a): Compositions and sorptive properties of crop residue-derived chars. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4649-4655.
- Chun Y, Sheng G, Chiou CT (2004b): Evaluation of current techniques for isolation of chars as natural adsorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4227-4232.
- Celis R, de Jonge H, de Jonge LW, Real M, Hermosín MC, Cornejo J (2006): The role of mineral and organic components in phenanthrene and dibenzofuran sorption by soil. *Eur. J. Soil Sci.*, 57: 308-319.
- Clarke AN, Oma KH, Megehee MM, Wilson DJ (1993): Soil clean-up by surfactant washing. II. Design and evaluation of the components of the pilot-scale surfactant recycle system. *Sep. Sci. Technol.*, 28: 2103-2135.
- Clausen L & Fabricius I (2001): Atrazine, isoproturon, mecoprop, 2,4-D, and bentazone adsorption onto iron oxides. *J. Environ. Qual.*, 30: 858-869.
- Clausen L, Fabricius I, Madsen L (2001): Adsorption of pesticides onto quartz, calcite, kaolinite, and  $\alpha$ -alumina. *J. Environ. Qual.*, 30: 846-857.
- Cleuvers M (2003): Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicol. Lett.*, 142: 185-194.
- Cochrane MA (2003): Fire science for rainforests. *Nature*, 421: 913-919.
- Cooper ER, Siewicki TC, Phillips K (2008): Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment. *Sci. Total Environ.*, 398: 26-33.
- Cooper EM & Vasudevan D (2009): Hydroxynaphthoic acid isomer sorption onto goethite. *J. Colloid Interface Sci.*, 333: 85-96.
- Cope MJ (1981): Products of natural burning as a component of the dispersed organic matter of sedimentary rocks. In: *Organic maturation studies and fossil fuel exploration* (Brooks J, ed.). Academic Press, London, pp. 441.
- Coquet Y (2002): Variation of pesticide sorption isotherm in soil at the catchment scale. *Pest. Manag. Sci.*, 58: 69-78.
- Coquet Y (2003): Sorption of pesticides atrazine, isoproturon, and metamitron in the vadose zone. *Vadose Zone J.*, 2: 40-51.
- Coquet Y & Barriuso E (2002): Spatial variability of pesticide adsorption within the topsoil of a small agricultural catchment. *Agronomie*, 22: 389-398.
- Cornelissen G, Cousins IT, Wiberg K, Tysklind M, Holmström H, Broman D (2008): Black carbon-dominated PCDD/Fs sorption to soils at a former wood impregnation site. *Chemosphere*, 72: 1455-1461.
- Cornelissen G & Gustafsson Ö (2004): Sorption of phenanthrene to environmental black carbon in sediment with and without organic matter and native sorbates. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 148-155.
- Cornelissen G & Gustafsson Ö (2005a): The importance of unburned coal carbon, black carbon and amorphous organic carbon to phenanthrene sorption in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 764-769.
- Cornelissen G & Gustafsson Ö (2005b): Prediction of large variation in BSAFs due to concentration-dependent black carbon adsorption of planar hydrophobic organic compounds. *Environ. Toxicol. Chem.*, 24: 495-498.
- Cornelissen G, Gustafsson Ö, Bucheli TD, Jonker MTO, Koelmans AA, van Noort PCM (2005a): Extensive sorption of organic compounds to black carbon, coal, and kerogen in sediments and soils: Mechanisms and consequences for distribution, bioaccumulation, and biodegradation. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 6881-6895.
- Cornelissen G, Haftka J, Parsons J, Gustafsson Ö (2005b): Sorption to black carbon of organic compounds with varying polarity and planarity. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 3688-3694.
- Cornelissen G, Hassell KA, van Noort PCM, Kraaij R, van Ekeren PJ, Dijkema C, de Jager PA, Govers HAJ (2000): Slow desorption of PCBs and chlorobenzenes from soils and sediments: Relations with sorbent and sorbate characteristics. *Environ. Pollut.*, 108: 69-80.
- Cornelissen G, Kukulka Z, Kalaitzidis S, Christanis K, Gustafsson Ö (2004a): Relations between environmental black carbon sorption and geochemical sorbent characteristics. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 3632-3640.
- Cornelissen G, Elmquist M, Groth I, Gustafsson Ö (2004b): Effect of sorbate planarity on environmental black carbon sorption. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 3574-3580.
- Cornelissen G, Rigterink H, Ferdinandy MMA, van Noort PCM (1998): Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 966-970.



- Cornelissen G, Riegerink H, Vrind BA, ten Hulscher ThEM, Ferdinandy MMA, van Noort PCM (1997a): Two-stage desorption kinetics and *in situ* partitioning of hexachlorobenzene and dichlorobenzenes in a contaminated sediment. *Chemosphere*, 35: 2405-2416.
- Cornelissen G, van Noort PCM, Parsons JR, Govers HAJ (1997b): Temperature dependence of slow adsorption and desorption kinetics of organic compounds in sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 454-460.
- Cornelissen G, van Noort PCM, Govers HAJ (1997c): Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: Sediment extraction with Tenax<sup>®</sup> and effects of contact time and solute hydrophobicity. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16: 1351-1357.
- Cornelissen G, van Zuilen H, van Noort PCM (1999): Particle size dependence of slow desorption of *in situ* PAHs from sediments. *Chemosphere*, 38: 2369-2380.
- Cornell RM & Schwertmann U (2003): *The Iron Oxides. Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, 2<sup>nd</sup> edition. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, Germany, 664 pp.
- Cowan CT & White D (1958): The mechanism of exchange reactions occurring between sodium montmorillonite and various *n*-primary aliphatic amine salts. *Trans. Faraday Soc.*, 54: 691-697.
- Cox L, Cecchi A, Celis R, Hermosín MC, Koskinen WC, Cornejo J (2001): Effect of exogenous carbon on movement of simazine and 2,4-D in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65: 1688-1695.
- Crank J (1975): *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, Oxford, United Kingdom, 424 pp.
- Cretney W & Yunker MB (2000): Concentration dependency of biota-sediment accumulation factors for chlorinated dibenzo-*p*-dioxins and dibenzofurans in dungeness crab (*Cancer Magister*) at marine pulp mill sites in British Columbia, Canada. *Environ. Toxicol. Chem.*, 12: 3012-3023.
- Criddle CS, Alvarez LM, McCarty PL (1991): Microbiological processes in porous media. In: *Transport processes in porous media* (Bear J, Corapcioglu MY, eds.). Kluwer Academic Publishing Co., Dordrecht, The Netherlands, pp. 639-691.
- Cui X, Wang H, Lou L, Chen Y, Yu Y, Shi J, Xu L, Khan MI (2009): Sorption and genotoxicity of sediment-associated pentachlorophenol and pyrene influenced by crop residue ash. *J. Soil Sediments*, 9: 604-612.
- Cuypers C, Grotenhuis T, Joziassé J, Rulkens W (2000): Rapid persulphate oxidation predicts PAH bioavailability in soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 2057-2063.
- Cuypers C, Clemens R, Grotenhuis T, Rulkens W (2001): Prediction of petroleum hydrocarbon bioavailability in contaminated soils and sediments. *Soil Sed. Contam.*, 10: 459-482.
- Cuypers C, Pancras T, Grotenhuis T, Rulkens W (2002): The estimation of PAH bioavailability in contaminated sediments using hydroxypropyl-beta-cyclodextrin and Triton X-100 extraction techniques. *Chemosphere*, 46: 1235-1245.
- Dachs H (1963): Neutron- und Röntgenuntersuchungen am Manganit. *Z. Kristallogr. Mineral.*, 118: 303-326.
- Dai J, Sun C, Han S, Wang L (1999): QSAR for polychlorinated organic compounds (PCOCs). I. Prediction of partition properties for PCOCs using quantum chemical parameters. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 62: 530-538.
- Dai J, Xu M, Wang L (2000): Prediction of octanol/water partitioning coefficient and sediment sorption coefficient for benzaldehydes by various molecular descriptors. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 65: 190-199.
- Daniels WL, Zelazny LW, Everett CJ (1987): Virgin hardwood forest soils of the southern Appalachian Mountains. II. Weathering, mineralogy, and chemical properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 730-738.
- Davis JA (1982): Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 2381-2393.
- Davis JA & Kent DB (1990): Surface complexation modeling in aqueous geochemistry. In: *Mineral-water interface geochemistry* (Hochella MF, White AF, eds.). Mineral. Soc. Am. *Rev. Mineral.*, 23: 177-260.
- de Boer J, de Boer K, Boon JP (2000): Polybrominated biphenyls and diphenylethers. In: *The handbook of environmental chemistry*, Vol. 3 (Part K, Paasivirta J., eds.). Springer, Berlin, pp. 61-95.
- De Bruyn WJ & Saltzman ES (1997): The solubility of methyl bromide in pure water, 35‰ sodium chloride and seawater. *Mar. Chem.*, 56: 51-57.
- De Paolis F & Kukkonen J (1997): Binding of organic contaminants to humic and fulvic acids: Influence of pH and the structure of humic material. *Chemosphere*, 34: 1693-1704.
- de Wolf W & Feijtel T (1998): Terrestrial risk assessment for linear alkyl benzene sulfonate (LAS) in sludge-amended soils. *Chemosphere*, 36: 1319-1343.
- Deutsch JJ & Smith JA (1995): Effect of Triton X-100 on the rate of trichloroethene desorption from soil to water. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1069-1080.
- Desphande S, Shiao BJ, Wade D, Sabatini DA, Harwell JH (1999): Surfactant selection for enhancing ex situ soil washing. *Water Res.*, 33: 351-360.
- Desphande S, Wesson L, Wade D, Sabatini DA, Harwell JH (2000): DOWFAX surfactant components for enhancing contaminant solubilization. *Water Res.*, 34: 1030-1036.

- Dew NM, Paton GI, Semple KT (2005): Prediction of [ $^{14}\text{C}$ ] phenyldodecane biodegradation in cable insulating oil-spiked soil using selected extraction techniques. *Environ. Pollut.*, 138: 316-323.
- Diallo MS, Abriola LM, Weber WJ Jr (1994): Solubilization of nonaqueous phase liquid hydrocarbons in micellar solutions of dodecyl alcohol ethoxylates. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1829-1837.
- Di Corcia A (1998): Characterisation of surfactants and their biointermediates by liquid chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, 794: 165-185.
- Dixon JB (1989): Kaolin and serpentine group minerals. In: *Minerals in soil environments* (Dixon JB, Weed SB, eds.). Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 467-525.
- Dixon JB & McKee TR (1974): Internal and external morphology of tubular and spheroidal halloysite particles. *Clays Clay Miner.*, 22: 127-137.
- Doick KJ, Dew NM, Semple KT (2005): Linking catabolism to cyclodextrin extractability: determination of the microbial availability of PAHs in soil. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 8858-8864.
- Doick KJ, Clasper PJ, Urmann K, Semple KT (2006): Further validation of the HPCD-technique for the evaluation of PAH microbial availability in soil. *Environ. Pollut.*, 144: 345-354.
- Doucette WJ (2003): Quantitative structure-activity relationships for predicting soil-sediment sorption coefficients for organic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22, 1771-1788.
- Doughlas LW (1989): Vermiculites. In: *Minerals in soil environments* (Dixon JB, Weed SB, eds.). Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 635-674.
- Dousset S, Mouvet C, Schiavon M (1994): Sorption of terbuthylazine and atrazine in relation to the physico-chemical properties of three soils. *Chemosphere*, 28: 467-476.
- Döring UM & Marschner B (1998): Water solubility enhancement of benzo(a)pyrene and 2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl by dissolved organic matter (DOM). *Phys. Chem. Earth*, 23: 193-197.
- Duan L, Zhang N, Wang Y, Zhang C, Zhu L, Chen W (2008): Release of hexachlorocyclohexanes from historically and freshly contaminated soils in China: Implications for fate and regulation. *Environ. Pollut.*, 156: 753-759.
- Durand B (1980): Sedimentary organic matter and kerogen. Definition and quantitative importance of kerogen. In: *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks* (Durand B, ed.). Editions Technip, Paris.
- Durand B & Monin JC (1980): Elemental analysis of kerogens (C, H, O, N, S, Fe). In: *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks* (Durand B, ed.). Editions Technip, Paris, pp. 113-142.
- Dyson JS, Beulke S, Brown CD, Lane MCG (2002): Adsorption and degradation of the weak acid mesotrione in soil and environmental fate implications. *J. Environ. Qual.*, 31: 613-618.
- Dzombak DA & Morel FMM (1990): *Surface Complexation Modeling*. Wiley-Interscience, New York, 393 pp.
- Edwards DA, Luthy RG, Liu Z (1991): Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in micellar nonionic surfactant solutions. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 127-133.
- Edwards DA, Adeel Z, Luthy RG (1994): Distribution of non-ionic surfactant and phenanthrene in a sediment/aqueous system. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1550-1560.
- Edwards CA, Beck SD, Lichtenstein EP (1957): Bioassay of aldrin and lindane in soil. *J. Econ. Entomol.*, 50: 622-626.
- Eganhouse RP & Calder JA (1976): The solubility of medium molecular weight aromatic hydrocarbons and the effects of hydrocarbon co-solutes and salinity. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 40: 555-561.
- Ehlers GAC & Loibner AP (2006): Linking organic pollutant (bio)availability with geosorbent properties and biomimetic methodology: A review of geosorbent characterisation and (bio)availability prediction. *Environ. Pollut.*, 141: 494-512.
- Enell A, Reichenberg F, Ewald G, Warfvinge P (2005): Desorption kinetics studies on PAH-contaminated soil under varying temperatures. *Chemosphere*, 61: 1529-1538.
- Engelbreton RR & von Wandruszka R (1998): Kinetic aspects of cation-enhanced aggregation in aqueous humic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 488-493.
- Erickson DC, Loehr RC, Neuhauser EF (1993): PAH loss during bioremediation of manufactured gas plant site soils. *Water Res.*, 27: 911-919.
- Esumi K, Goino M, Koide Y (1996): Adsorption and adsolubilization by monomeric, dimeric, or trimeric quaternary ammonium surfactant at silica/water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 183: 539-545.
- Evangelou VP (1998): *Environmental Soil and Water Chemistry: Principles and Applications*. John Wiley & Sons, New York.
- Evanko CR & Dzombak DA (1998): Influence of structural features on sorption of NOM-analogue organic acids to goethite. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2846-2855.
- Fabrega JR, Jafvert CT, Li H, Lee LS (1998): Modeling short-term soil-water distribution of aromatic amines. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2788-2794.
- Fan A, Somasundaran P, Turro NJ (1997): Adsorption of alkyltrimethylammonium bromides on negatively charged alumina. *Langmuir*, 13: 506-510.

- Fanning DS, Keramidas VZ, El-Desoky MA (1989): Micas. In: *Minerals in soil environments* (Dixon JB, Weed SB, eds.). Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 551-634.
- Farenhorst A, McQueen DAR, Saiyed I, Hilderbrand C, Li S, Lobb DA, Messing P, Schumacher TE, Papiernik SK, Lindstrom MJ (2009): Variations in soil properties and herbicide sorption coefficients with depth in relation to PRZM (pesticide root zone model) calculations. *Geoderma*, 150: 267-277.
- Farmer VC, Russell JD, Berrow ML (1980): Imogolite and proto-imogolite allophane in spodic horizons: Evidence for a mobile aluminium silicate complex in Podzol formation. *J. Soil Sci.*, 31: 673-684.
- Farrell J & Reinhard M (1994): Desorption of halogenated organics from model solids, sediments, and soil under unsaturated conditions. 1. Isotherms. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 53-62.
- Feng Y, Park J-H, Voice TC, Boyd SA (2000): Bioavailability of soil-sorbed biphenyl to bacteria. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1977-1984.
- Fent K (1996): Ecotoxicology of organotin compounds. *Crit. Rev. Toxicol.*, 26: 3-117.
- Fent K, Weston AA, Caminada D (2006): Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicol.*, 76: 122-159.
- Fernandes MC, Cox L, Hermosin MC, Cornejo J (2006): Organic amendments affecting sorption, leaching and dissipation of fungicides in soils. *Pest. Manag. Sci.*, 62: 1207-1215.
- Fernandes MB, Skjemstad JO, Johnson BB, Wells JD, Brooks P (2003): Characterization of carbonaceous combustion residues. Morphological, elemental and spectroscopic features. *Chemosphere*, 51: 785-795.
- Figge K & Schöberl P (1989): LAS and the application of sewage sludge in agriculture. *Tenside Surfactants Deterg.*, 26: 122-128.
- Finizio A & DiGuardo A (2001): Estimating temperature dependence of solubility and octanol-water partition coefficient for organic compounds using RP-HPLC. *Chemosphere*, 45: 1063-1070.
- Fleck GM (1966): *Equilibria in Solution*. Holt, Rinehart, and Winston, New York.
- Flores C, Morgante V, González M, Navia R, Seeger M (2009): Adsorption studies of the herbicide simazine in agricultural soils of the Aconcagua valley, central Chile. *Chemosphere*, 74: 1544-1549.
- Flores-Céspedes F, Fernández-Pérez M, Villafranca-Sánchez M, González-Pradas E (2006): Cosorption study of organic pollutants and dissolved organic matter in a soil. *Environ. Pollut.*, 142: 449-456.
- Fontaine DD, Lehman RG, Miller JR (1991): Soil adsorption of neutral and anionic forms of sulfonamide herbicide, flumetsulam. *J. Environ. Qual.*, 20: 759-762.
- Fontes MPF & Weed SB (1991): Iron oxides in selected Brazilian oxisols: I. Mineralogy. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 55: 1143-1149.
- Fountain JC & Hodges D (1992): Project summary: Extraction of organic pollutants using enhanced surfactant flushing: Initial field test (part 1). NY State Center for Hazardous Waste Management, February, 1992.
- Fountain JC, Klimek A, Beikirch MG, Middleton TM (1991): The use of surfactants for in situ extraction of organic pollutants from a contaminated aquifer. *J. Hazard. Mater.*, 28: 295-311.
- Fowkes FM (1964): Attractive forces at interfaces. *Ind. Eng. Chem.*, 56: 40-52.
- Franco A & Trapp S (2008): Estimation of the soil-water partition coefficient normalized to organic carbon for ionizable organic chemicals. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27: 1995-2004.
- Frankki S, Persson Y, Shchukarev A, Tysklind M, Skyllberg U (2007): Partitioning of chloroaromatic compounds between the aqueous phase and dissolved and particulate soil organic matter at chlorophenol contaminated sites. *Environ. Pollut.*, 148: 182-190.
- Freeman DH & Cheung LS (1981): A gel partition model for organic desorption from a pond sediment. *Science*, 214: 790-792.
- Frissel MJ (1961): The adsorption of some organic compounds, especially herbicides, on clay minerals. Verslagen van landbouwkundige onderzoekingen, Agr. Res. Rep., 76, 3, 54 pp.
- Froese KL, Wolanski A, Hruday SE (1999): Factors governing odorous aldehyde formation as disinfection by-products in drinking water. *Water Res.*, 33: 1355-1364.
- Fu G, Kan AT, Tomson MB (1994): Adsorption and desorption hysteresis of PAHs in surface sediment. *Environ. Toxicol. Chem.*, 13: 1559-1567.
- Fu J-K & Luthy RG (1986): Effect of organic solvent on sorption of aromatic solutes onto soils. *J. Environ. Eng.*, 112: 346-366.
- Fuerstenau DW (2002): Equilibrium and nonequilibrium phenomena associated with the adsorption of ionic surfactants at solid-water interfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, 256: 79-90.
- Furrer G, Zysset M, Schindler PW (1993): Weathering kinetics of montmorillonite: investigations in batch and mixed flow reactors. In: *Geochemistry of clay-pore fluid interactions* (Manning DAC, Hall PL, Hughes CR, eds.). Chapman & Hall, New York, USA, pp. 243-262.
- Furst EM, Pagac ES, Tilton RD (1996): Coadsorption of polylysine and the cationic surfactant cetyltrimethylammonium bromide on silica. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35: 1566-1574.
- Fytianos K, Voudrias E, Papamichali A (1998): Behavior and fate of linear alkylbenzene sulfonate in different soils. *Chemosphere*, 36: 2741-2746.

- Gaillardon P, Calvet R, Gaudry JC (1980): Adsorption de quelques phénylurées herbicides par des acides humiques. *Weed Res.*, 20: 201-204.
- Gallez A, Juo ASR, Herbillon AJ, Moormann FR (1975): Clay mineralogy of selected soils in southern Nigeria. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 39: 577-585.
- Gamst J, Moldrup P, Rolston DE, Scow KM, Henriksen K, Komatsu T (2004): Time-dependency of naphthalene sorption in soil: Simple rate-, diffusion-, and isotherm-parameter-based models. *Soil Sci.*, 169: 342-354.
- Gao H (2009): Bioaccumulation of hexachlorobenzene in *Eisenia foetida* at different aging stages. *J. Environ. Sci.*, 21: 948-953.
- Gao JP, Maguhn J, Spitzauer P, Kettrup A (1998): Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher pond (southern Germany). I: Equilibrium assessments, effect of organic carbon content and pH. *Water Res.*, 32: 1662-1672.
- Garbarini DR & Lion LW (1986): Influence of the nature of soil organics on the sorption of toluene and trichloroethylene. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 1263-1269.
- García MT, Campos E, Ribosa I, Latorre A, Sánchez-Leal J (2005): Anaerobic digestion of linear alkyl benzene sulfonates: Biodegradation kinetics and metabolite analysis. *Chemosphere*, 60: 1636-1643.
- García MT, Ribosa I, Guindulain T, Sánchez-Leal J, Vives-Rego J (2001): Fate and effect of monoalkyl quaternary ammonium surfactants in the aquatic environment. *Environ. Pollut.*, 111: 169-175.
- Gary M, McAfee RJr, Wolf CL (1974): *Glossary of Geology*. Washington DC, American Geological Institute.
- Gaultier J, Farenhorst A, Cathcart J, Goddard T (2008): Degradation of [carboxyl-<sup>14</sup>C] 2,4-D and [ring-U-<sup>14</sup>C] 2,4-D in 114 agricultural soils as affected by soil organic carbon content. *Soil Biol. Biochem.*, 40: 217-227.
- Gauthier TD, Seitz WR, Grant CL (1987): Effects of structural and compositional variations of dissolved humic materials on pyrene  $K_{oc}$  values. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 243-248.
- Gawlik BM, Sotiriou N, Feicht EA, Schulte-Hostede S, Kettrup A (1997): Alternatives for the determination of the soil adsorption coefficient,  $K_{oc}$ , of non-ionic organic compounds - a review. *Chemosphere*, 34: 2525-2551.
- Georgi A, Trommler U, Reichl A, Kopinke F-D (2008): Influence of sorption to dissolved humic substances on transformation reactions of hydrophobic organic compounds in water. Part II: Hydrolysis reactions. *Chemosphere*, 71: 1452-1460.
- Gerstl Z (1990): Estimation of organic chemical sorption by soils. *J. Contam. Hydrol.*, 6: 357-375.
- Ghosh U, Gillette JS, Luthy RG, Zare RN (2000): Microscale location, characterization, and association of polycyclic aromatic hydrocarbons on harbor sediment particles. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1729-1736.
- Ghosh U, Zimmerman JR, Luthy RG (2003): PCB and PAH speciation among particle types in contaminated harbor sediments and effects on PAH bioavailability. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 2209-2217.
- Giese RF (1988): Kaolin minerals: Structures and stabilities. In: *Hydrous Phyllosilicates* (Bailey SW, ed.). *Rev. Mineral.*, 19, pp. 29-66.
- Giger W, Brunner PH, Schaffner C (1984): 4-Nonylphenol in sewage sludge: Accumulation of toxic metabolites from nonionic surfactants. *Science*, 225: 623-625.
- Giles CH, Smith D, Huitson A (1974): A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J. Colloid Interf. Sci.*, 47: 755-765.
- Giovanoli R, Staehli E, Feitknecht W (1970): Über oxidhydroxide des vierwertigen Mangans nit Schichtengitter. 2. Mangan(III)-manganat(IV). *Helv. Chim. Acta*, 53: 453-464.
- Glaser B, Balashov E, Haumaier L, Guggenberger G, Zech W (2000): Black carbon in density fractions of anthropogenic soils of the Brazilian Amazon region. *Org. Geochem.*, 32: 669-678.
- Goldberg ED (1985): *Black Carbon in the Environment: Properties and Distribution*. John Wiley & Sons, New York, 198 pp.
- Gomez-Lahoz C & Ortega-Calvo JJ (2005): Effect of slow desorption on the kinetics of biodegradation of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 8776-8783.
- González-Dávila M, Santana-Casiano JM, Pérez-Peña J (1995): Partitioning of hydrochlorinated pesticides to chitin in seawater: Use of a radial-diffusion model to describe apparent desorption hysteresis. *Chemosphere*, 30: 1477-1487.
- González-Pradas E, Villafranca-Sánchez M, Pérez-Cano V, Socias-Viciana M, Valverde-García A (1992): Soil adsorption of diuron: influence of NH<sub>4</sub>Cl and organic matter additions. *Sci. Total Environ.*, 123/124: 551-560.
- Goyne KW, Chorover J, Zimmerman AR, Komarneni S, Brantley SL (2004): Influence of mesoporosity on the sorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto alumina and silica. *J. Colloid Interface Sci.*, 272: 10-20.
- Graham JS & Conn JS (1992): Sorption of metribuzin and metolachlor in Alaskan subarctic agricultural soil. *Weed Sci.*, 40: 155-160.

- Grathwohl P (1990): Influence of organic matter from soils and sediments from various origins on the sorption of some chlorinated aliphatic hydrocarbons: Implications on  $K_{oc}$  correlations. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1687-1693.
- Grathwohl P. & Reinhard M (1993): Desorption of trichloroethylene in aquifer material: Rate limitation at the grain scale. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 2360-2366.
- Graveel JG, Sommers LE, Nelson DW (1985): Sites of benzidine,  $\alpha$ -naphthylamine and p-toluidine retention in soils. *Environ. Toxicol. Chem.*, 4: 607-613.
- Grey TL, Walker RH, Wehtje GR, Hancock HG (1997): Sulfentrazone adsorption and mobility as affected by soil and pH. *Weed Sci.*, 45: 733-738.
- Griffin JJ, Goldberg ED (1975): The fluxes of elemental carbon in coastal sediments. *Limnol. Oceanogr.*, 20: 456-463.
- Griffin JJ, Goldberg ED (1983): Impact of fossil fuel combustion on sediments of Lake Michigan: a reprise. *Environ. Sci. Technol.*, 17: 244-245.
- Grim RE (1968): *Clay Mineralogy*, 2<sup>nd</sup> edition. McGraw-Hill, New York, 596 pp.
- Grimberg SJ, Nagel J, Aitken MD (1995): Kinetics of phenanthrene dissolution into water in the presence of nonionic surfactants. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1480-1487.
- Groisman L, Rav-Acha C, Gerstl Z, Mingelgrin U (2004): Sorption of organic compounds of varying hydrophobicities from water and industrial wastewater by long- and short-chain organoclays. *Appl. Clay Sci.*, 24: 159-166.
- Grundl T & Small G (1993): Mineral contributions to atrazine and alachlor sorption in soil mixtures of variable organic carbon and clay content. *J. Contam. Hydrol.*, 14: 117-128.
- Gu T, Zhu B-Y, Rupprecht H (1992): Surfactant adsorption and surface micellization. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 88: 74-85.
- Guerin WF & Boyd SA (1997): Bioavailability of naphthalene associated with natural and synthetic sorbents. *Water Res.*, 31: 1504-1512.
- Guha S, Jaffé PR, Peters CA (1998a): Solubilization of PAH mixtures by a nonionic surfactant. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 930-935.
- Guha S, Jaffé PR, Peters CA (1998b): Bioavailability of mixtures of PAHs partitioned into the micellar phase of a nonionic surfactant. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 2317-2324.
- Gunasekara AS & Xing B (2003): Sorption and desorption of naphthalene by soil organic matter: Importance of aromatic and aliphatic components. *J. Environ. Qual.*, 32: 240-246.
- Guo CJ, De Kee D, Harrison BJ (1995): Free volume model and diffusion of organic solvents in natural rubber. *J. Appl. Polym. Sci.*, 56: 823-829.
- Guo H, Liu Z, Yang S, Sun C (2009): The feasibility of enhanced soil washing of p-nitrochlorobenzene (pNCB) with SDBS/Tween80 mixed surfactants. *J. Hazard. Mater.*, 170: 1236-1241.
- Guo L, Wagenet RJ, Jury WA (1999): Adsorption effects on kinetics of aldicarb degradation: equilibrium model and application to incubation and transport experiments. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 63: 1637-1644.
- Guo L, Jury WA, Wagenet RJ, Flury M (2000): Dependence of pesticide degradation on sorption: nonequilibrium model and application to soil reactors. *J. Contam. Hydrol.*, 43: 45-62.
- Gustafsson Ö, Bucheli TD, Kukulska Z, Anderson M, Largeau C, Rouzaud J-N, Reddy CM, Eglinton TI (2001): Evaluation of a protocol for the quantification of black carbon in sediments. *Global Biogeochem. Cycles*, 15: 881-890.
- Gustafsson Ö & Gschwend PM (1997): Soot as a strong partition medium for polycyclic aromatic hydrocarbons in aquatic systems. In: *Molecular Markers in Environmental Geochemistry* (Eganhouse RP, ed.). Washington DC, American Chemical Society, ACS Symposium Series 671, pp. 365-381.
- Gustafsson Ö & Gschwend PM (1998): The flux of black carbon to surface sediments on the New England continental shelf. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62: 465-472.
- Gustafsson Ö, Haghseta F, Chan C, MacFarlane J, Gschwend PM (1997): Quantification of the dilute sedimentary soot-phase: Implications for PAH speciation and bioavailability. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 203-209.
- Haberhauer G, Pfeiffer L, Gerzabek MH (2000): Influence of molecular structure on sorption of phenoxyalkanoic herbicides on soil and its particle size fractions. *J. Agric. Food Chem.*, 48: 3722-3727.
- Haberhauer G, Pfeiffer L, Gerzabek MH, Kirchmann H, Aquino AJA, Tunega D, Lischka H (2001): Response of sorption processes of MCPA to the amount and origin of organic matter in a long-term field experiment. *Eur. J. Soil Sci.*, 52: 279-286.
- Haberhauer G, Temmel B, Gerzabek MH (2002): Influence of dissolved humic substances on the leaching of MCPA in a soil column experiment. *Chemosphere*, 46: 495-499.
- Hadaway AB & Barlow F (1951): Sorption of solid insecticides by dried mud. *Nature*, 167: 854.

- Haderlein SB, Hofstetter TB, Schwarzenbach RP (2000): Subsurface chemistry of nitroaromatic compounds. In: *Biodegradation of nitroaromatic compounds and explosives* (Spain JC, Hughes JB, Knackmuss H-J, eds.). Lewis Publishers, Boca Raton, FL, USA, pp. 312-356.
- Haderlein SB & Schwarzenbach RP (1993): Adsorption of substituted nitrobenzenes to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 316-326.
- Haderlein SB, Weissmahr KW, Schwarzenbach RP (1996): Specific adsorption of nitroaromatic explosives and pesticides to clay minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 612-622.
- Haigh SD (1996): A review of the interaction of surfactants with organic contaminants in soil. *Sci. Total Environ.*, 185: 161-170.
- Halling-Sørensen B, Nielsen SN, Lanzky PF, Ingerslev F, Lützhøft HCH, Jørgensen SE (1998): Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- a review. *Chemosphere*, 36: 357-393.
- Hamaker JW & Thompson JM (1972): Adsorption. In: *Organic chemicals in the soil environment* (Goring CAI, Hamaker JW, eds.). Marcel Dekker Inc., New York, pp. 49-143.
- Hance RJ (1980): *Interactions Between Herbicides and the Soil*. Academic Press, New York, 349 pp.
- Hance RJ (1965a): The adsorption of urea and some of its derivatives by a variety of soils. *Weed Res.*, 5: 98-107.
- Hance RJ (1965b): Observations on the relationship between the adsorption of diuron and the nature of the adsorbent. *Weed Res.*, 5: 108-114.
- Hand VC & Williams GK (1987): Structure-activity relationships for sorption of linear alkylbenzenesulfonates. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 370-373.
- Hanna K (2007): Sorption of two aromatic acids onto iron oxides: Experimental study and modeling. *J. Colloid Interface Sci.*, 309: 419-428.
- Hanna K & Carteret C (2007): Sorption of 1-hydroxy-2-naphthoic acid to goethite, lepidocrocite and ferrihydrite: Batch experiments and infrared study. *Chemosphere*, 70: 178-186.
- Hansen BG, Paya-Perez AB, Rahman M, Larsen BR (1999): QSARs for  $K_{ow}$  and  $K_{oc}$  of PCB congeners: a critical examination of data, assumptions and statistical approaches. *Chemosphere*, 39: 2209-2228.
- Hanson WJ & Nex RW (1953): Diffusion of ethylene dibromide in soils. *Soil Sci.*, 76: 209-214.
- Harris CI (1966): Adsorption, movement, and phytotoxicity of monuron and *s*-triazines. *Weeds*, 14: 6-10.
- Hashimoto Y, Tokura K, Kishi H, Strachan WMJ (1984): Prediction of seawater solubility of aromatic compounds. *Chemosphere*, 13: 881-888.
- Hassett JP & Anderson MA (1982): Effects of dissolved organic matter on adsorption of hydrophobic organic compounds by river and sewage – borne particles. *Water Res.*, 16: 681-686.
- Hasset JJ & Banwart WL (1989): The sorption of nonpolar organics by soils and sediments. In: *Reactions and movements of organic chemicals in soils* (Sawhney BL, Brown K, eds.). SSSA Spec. Publ. 22. SSSA, Madison, WI, pp. 31-44.
- Hassett JJ, Means JC, Barnwart WL, Wood SG (1980): Sorption properties of sediments and energy-related pollutants. EPA 600/3-80-041, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC.
- Hassett JP & Millicic E (1985): Determination of equilibrium and rate constants for binding of a polychlorinated biphenyl congener by dissolved humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 19: 638-643.
- Hatzinger PB & Alexander M (1995): Effect of aging of chemicals in soil on their biodegradability and extractability. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 537-545.
- Hawker DW & Connell DW (1988): Octanol-water partition coefficients of polychlorinated biphenyl congeners. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 382-387.
- Hawthorne SB & Grabanski CB (2000): Correlating selective supercritical fluid extraction with bioremediation behavior of PAHs in a field treatment plot. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 4103-4110.
- Hawthorne SB, Poppendieck DG, Grabanski CB, Loehr RC (2001): PAH release during water desorption, supercritical carbon dioxide extraction, and field bioremediation. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 4577-4583.
- Hawthorne SB, Poppendieck DG, Grabanski CB, Loehr RC (2002): Comparing PAH availability from manufactured gas plant soils and sediments with chemical and biological tests. 1. PAH release during water desorption and supercritical carbon dioxide extraction. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 4795-4803.
- Hayes MHB & Himes FL (1986): Nature and properties of humus-mineral complexes. In: *Interactions of soil minerals with natural organics and microbes* (Huang PM, Schnitzer M, eds.). Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 103-158.
- Hays MD, Geron CD, Linna KJ, Smith ND, Schauer JJ (2002): Speciation of gas-phase and fine particle emissions from burning of foliar fuels. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 2281-2295.
- Hayworth JS & Burris DR (1997): Nonionic surfactant-enhanced solubilization and recovery of organic contaminants from within cationic surfactant-enhanced sorbent zones. 1. Experiments. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 1277-1283.
- He Y, Yediler A, Sun T, Kettrup A (1995): Adsorption of fluoranthene on soil and lava: Effects of the organic carbon contents of adsorbents and temperature. *Chemosphere*, 30: 141-150.

- Healy TW, Herring AP, Fuerstenau DW (1966): The effect of crystal structure on the surface properties of a series of manganese dioxides. *J. Colloid. Interface Sci.*, 21: 435-444.
- Hegeman WJM, van der Weijden CH, Loch JPG (1995): Sorption of benzo[a]pyrene and phenanthrene on suspended harbor sediment as a function of suspended sediment concentration and salinity: a laboratory study using the cosolvent partition coefficient. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 363-371.
- Herbert BE, Bertsch PM, Novak JM (1993): Pyrene sorption by water-soluble organic carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 398-403.
- Hilber I, Wyss GS, Mäder P, Bucheli TD, Meier I, Vogt L, Schulin R (2009): Influence of activated charcoal amendment to contaminated soil on dieldrin and nutrient uptake by cucumbers. *Environ. Pollut.*, 157: 2224-2230.
- Hill AJ & Ghoshal S (2002): Micellar solubilization of naphthalene and phenanthrene from nonaqueous-phase liquids. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3901-3907.
- Hiller E & Bartal' M (2005): Sorpčné správanie polycyklických aromatických uhlíkovdík (PAU) v pôdach. *J. Hydrol. Hydromech.*, 53: 113-127.
- Hiller E & Bartal' M (2006): Geochemical behaviour of naphthalene, phenanthrene and pyrene in soil: Kinetic and equilibrium sorption studies. *Slovak Geol. Mag.*, 12: 3-9.
- Hiller E, Bartal' M, Milička J, Čerňanský S (2009b): Environmental fate of the herbicide MCPA in two soils as affected by the presence of wheat ash. *Water Air Soil Pollut.*, 197: 395-402.
- Hiller E, Čerňanský S, Krascenits Z, Milička J (2009a): Effect of soil and sediment composition on acetochlor sorption and desorption. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 16: 546-554.
- Hiller E, Fargašová A, Zemanová L, Bartal' M (2007): Influence of wheat ash on the MCPA immobilization in agricultural soils. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 78: 345-348.
- Hiller E, Jurkovič L, Bartal' M (2008b): Effect of temperature on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil and sediment. *Soil Water Res.*, 3: 231-240.
- Hiller E, Khun M, Zemanová L, Jurkovič L, Bartal' M (2006): Laboratory study of retention and release of weak acid herbicide MCPA by soils and sediments and leaching potential of MCPA. *Plant Soil Environ.*, 52: 550-558.
- Hiller E, Krascenits Z, Čerňanský S (2008a): Sorption of acetochlor, atrazine, 2,4-D, chlorotoluron, MCPA, and trifluralin in six soils from Slovakia. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 80: 412-416.
- Hiller E, Sirotiak M, Tatarková V, Jurkovič L (2011a): Occurrence of selected organochlorine pesticide residues in surface sediments from the Velke Kozmalovce, Ruzin, and Zemplinska Sirava water reservoirs, Slovakia. *J. Hydrol. Hydromech.*, 59: 51-59.
- Hiller E, Zemanová L, Sirotiak M, Jurkovič L (2011b): Concentrations, distributions and sources of polychlorinated biphenyls and polycyclic aromatic hydrocarbons in bed sediments of the water reservoirs in Slovakia. *Environ. Monitor. Assess.*, 173: 883-897.
- Hiradate S, Furubayashi A, Uchida N, Fujii Y (2007): Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by an andosol. *J. Environ. Qual.*, 36: 101-109.
- Holmén BA & Gschwend PM (1997): Estimating sorption rates of hydrophobic organic compounds in iron oxide- and aluminosilicate clay-coated aquifer sands. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 105-113.
- Holoubek I, Dušek L, Sáňka M, Hofman J, Čupr P, Jarkovský J, Zbiral J, Klánová J (2009): Soil burdens of persistent organic pollutants – Their levels, fate and risk. Part I. Variation of concentration ranges according to different soil uses and locations. *Environ. Pollut.*, 157: 3207-3217.
- Holubec M (1994): Vplyv bentonitu na sorpciu organických látok v podzemných vodách. Práce a štúdie č. 128. Bratislava, VÚVH, 109 s.
- Hong L, Ghosh U, Mahajan T, Zare RN, Luthy RG (2003): PAH sorption mechanism and partitioning behavior in lampblack-impacted soils from former oil-gas plant sites. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 3625-3634.
- Hornsby AG, Wauchope RD, Herner AE (1996): *Pesticide Properties in the Environment*. Springer-Verlag, Inc., New York, 227 pp.
- Hsu TS & Bartha (1976): Hydrolyzable and nonhydrolyzable 3,4-dichloroaniline-humus complexes and their respective rates of biodegradation. *J. Agric. Food Chem.*, 24: 118-122.
- Hu W, Mao J, Xing B, Schmidt-Rohr K (2000): Poly(methylene) crystallites in humic substances detected by nuclear magnetic resonance. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 530-534.
- Hu L, Zhang G, Zheng B, Qin Y, Lin T, Guo Z (2009): Occurrence and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in surface sediments of the Bohai Sea, China. *Chemosphere*, 77: 663-672.
- Huang X & Lee LS (2001a): Organic compounds in the environment. Effect of dissolved organic matter from animal waste effluent on chlorpyrifos sorption by soils. *J. Environ. Qual.*, 30: 1258-1265.
- Huang H-L & Lee W-MG (2001b): Enhanced naphthalene solubility in the presence of sodium dodecyl sulfate: effect of critical micelle concentration. *Chemosphere*, 44: 963-972.

- Huang W, Schlautman MA, Weber WJ Jr (1996): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 5. The influence of near-surface characteristics in mineral domains. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2993-3000.
- Huang W & Weber WJ Jr (1997): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 10. Relationships between desorption, hysteresis, and the chemical characteristics of organic domains. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2562-2569.
- Huang W & Weber WJ Jr (1998): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 11. Slow concentration-dependent sorption rates. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 3549-3555.
- Huc AY (1980): Origin and formation of organic matter in recent sediments and its relation to kerogen. In: *Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks* (Durand B, ed.). Editions Technip, Paris, pp. 445-474.
- Hundal LS, Thompson ML, Laird DA, Carmo AM (2001): Sorption of phenanthrene by reference smectites. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 3456-3461.
- Hung C-C, Gong GC, Jiann K-T, Yeager KM, Santschi PH, Wade TL, Sericano JL, Hsieh H-L (2006): Relationship between carbonaceous materials and polychlorinated biphenyls (PCBs) in the sediments of the Danshui River and adjacent coastal areas, Taiwan. *Chemosphere*, 65: 1452-1461.
- Hung C-C, Gong GC, Chen HY, Hsieh HL, Santschi PH, Wade TL, Sericano JL (2007): Relationships between pesticides and organic carbon fractions in sediments of the Danshui River estuary and adjacent coastal areas of Taiwan. *Environ. Pollut.*, 148: 546-554.
- Hunt JM (1995): *Petroleum Geochemistry and Geology*, 2<sup>nd</sup> edition. W.H. Freeman, San Francisco, 743 pp.
- Hunter MA, Kan AT, Tomson MB (1996): Development of a surrogate sediment to study the mechanisms responsible for adsorption/desorption hysteresis. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 2278-2285.
- Hunter KA & Liss PS (1982): Organic matter and the surface charge of suspended particles in estuarine waters. *Limnol. Oceanogr.*, 27: 322-335.
- Hurle K (1977): Ein Vergleich von Biotests mit chemisch - analytischen Methoden zum Nachweis von Atrazin, 2,4-D, DNOC und Napropamid im Boden. *Weed Res.*, 17: 25-32.
- Hurter PN & Hatton TA (1992): Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by poly(ethylene oxide-propylene oxide) block copolymer micelles: effects of polymer structure. *Langmuir*, 8: 1291-1299.
- Hyun S & Lee LS (2004): Factors controlling sorption of prosulfuron by variable-charge soils and model sorbents. *J. Environ. Qual.*, 33: 1354-1361.
- Hyun S, Lee LS, Rao PSC (2003): Significance of anion exchange in pentachlorophenol sorption by variable-charge soils. *J. Environ. Qual.*, 32: 966-976.
- Iglesias A, López R, Gondar D, Antelo J, Fiol S, Arce F (2009): Effect of pH and ionic strength on the binding of paraquat and MCPA by soil fulvic and humic acids. *Chemosphere*, 76: 107-113.
- Iglesias A, López R, Gondar D, Antelo J, Fiol S, Arce F (2010a): Adsorption of MCPA on goethite and humic acid-coated goethite. *Chemosphere*, 78: 1403-1408.
- Iglesias A, López R, Gondar D, Antelo J, Fiol S, Arce F (2010b): Adsorption of paraquat on goethite and humic acid-coated goethite. *J. Hazard. Mater.*, 183: 664-668.
- Ishiguro T, Takatori Y, Akihama K (1997): Microstructure of diesel soot particles probed by electron microscopy: first observation of inner core and outer shell. *Combust. Flame*, 108: 231-234.
- Ishiwatari R (1985): Geochemistry of humic substances in lake sediments. In: *Humic substances in soil, sediment, and water* (Aiken GR, McKnight DM, Wershaw RL, MacCarthy P, eds.). John Wiley & Sons, New York, pp. 147-180.
- Jacobsen CS, van der Keur P, Iversen BV, Rosenberg P, Barlebo HC, Torp S, Vosgerau H, Juhler RK, Ernsten V, Rasmussen J, Brinch UC, Jacobsen OH (2008): Variation of MCPA, metribuzine, methyltriazine-amine and glyphosate degradation, sorption, mineralization and leaching in different soil horizons. *Environ. Pollut.*, 156: 794-802.
- Jackson ML (1964): Chemical composition of soils. In: *Chemistry of the soil* (Bear FE, ed.). Reinhold Publ. Corp., New York, pp. 71-141.
- Jafvert CT, Westall JC, Grieder E, Schwarzenbach RP (1990): Distribution of hydrophobic ionogenic organic compounds between octanol and water: Organic acids. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1795-1803.
- Jafvert CT, Van Hoof PL, Heath JK (1994): Solubilization of non-polar compounds by non-ionic surfactant micelles. *Water Res.*, 28: 1009-1017.
- James G, Sabatini DA, Chiou CT, Rutherford D, Scott AC, Karapanagioti HK (2005): Evaluating phenanthrene sorption on various wood chars. *Water Res.*, 39: 549-558.
- Jawitz JW, Annable MD, Rao PSC, Rhue RD (1998): Field implementation of a Winsor Type I surfactant/alcohol mixture for in situ solubilization of a complex LNAPL as a single-phase microemulsion. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 523-530.
- Jaynes WF & Boyd SA (1991): Hydrophobicity of siloxane surface in smectites as revealed by aromatic hydrocarbon adsorption from water. *Clays Clay Miner.*, 39: 428-436.



- Jensen J (1999): Fate and effects of linear alkylbenzene sulfonates (LAS) in the terrestrial environment. *Sci. Total Environ.*, 226: 93-111.
- Jensen PH, Hansen HCB, Rasmussen J, Jacobsen OS (2004): Sorption-controlled degradation kinetics of MCPA in soil. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 6662-6668.
- Johnson JA & Farmer WJ (1993): Batch versus column method for determining distribution of organics between soil and water. *Soil Sci.*, 155: 92-98.
- Johnson MD, Huang W, Weber WJ Jr (2001): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 13. Simulated diagenesis of natural sediment organic matter and its impact on sorption/desorption equilibria. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 1680-1687.
- Johnson RM & Sims JT (1998): Sorption of atrazine and dicamba in Delaware coastal plain soils: a comparison of soil thin layer and batch equilibrium results. *Pestic. Sci.*, 54: 91-98.
- Johnson MD & Weber WJ Jr (2001): Rapid prediction of long-term rates of contaminant desorption from soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 427-433.
- Johnson CA & Westall JC (1990): Effect of pH and KCl concentration on the octanol-water distribution of methyl anilines. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1869-1875.
- Johnston CT, de Oliveira MF, Teppen BJ, Sheng G, Boyd SA (2001): Spectroscopic study of nitroaromatic-smectite sorption mechanisms. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 4767-4772.
- Johnston CT, Sheng G, Teppen BJ, Boyd SA, de Oliveira MF (2002): Spectroscopic study of dinitrophenol herbicide sorption on smectite. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 5067-5074.
- Jones WL, Dockery JD, Vogel CR, Sturman PJ (1993): Diffusion and reaction within porous packing media: A phenomenological model. *Biotechnol. Bioeng.*, 41: 947-956.
- Jonker MTO (2008): Absorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to cellulose. *Chemosphere*, 70: 778-782.
- Jonker MTO, Hawthorne SB, Koelmans AA (2005): Extremely slowly desorbing polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and soot-like materials: Evidence by supercritical fluid extraction. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 7889-7895.
- Jonker MTO, Hoenderboom A, Koelmans AA (2004): Effects of sedimentary sootlike materials on bioaccumulation and sorption of polychlorinated biphenyls. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23: 2563-2570.
- Jonker MTO & Koelmans AA (2001): Polyoxymethylene solid phase extraction as a partitioning method for hydrophobic organic chemicals in sediment and soot. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 3742-3748.
- Jonker MTO & Koelmans AA (2002a): Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls to soot and soot-like materials in the aqueous environment. Mechanistic considerations. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3725-3734.
- Jonker MTO & Koelmans AA (2002b): Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons from soot and sediment: Solvent selection and implications for sorption mechanism. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 4107-4113.
- Jonker MTO & Smedes F (2000): Preferential sorption of planar contaminants in sediments from Lake Ketelmeer, the Netherlands. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1620-1626.
- Jota MAT & Hassett JP (1991): Effects of environmental variables on binding of a PCB congener by dissolved humic substances. *Environ. Toxicol. Chem.*, 10: 483-491.
- Jørgensen PR, McKay LD, Spliid NH (1998): Evaluation of chloride and pesticide transport in a fractured clayey till using large undisturbed columns and numerical modeling. *Water Resour. Res.*, 34: 539-553.
- Juhasz AL, Waller N, Stewart R (2005): Predicting the efficacy of polycyclic aromatic hydrocarbon bioremediation in creosote-contaminated soil using bioavailability assays. *Bioremed. J.*, 9: 99-114.
- Jurinak JJ (1957a): The effect of clay minerals and exchangeable cations on the adsorption of ethylene dibromide vapor. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 21: 599-602.
- Jurinak JJ (1957b): Adsorption of 1,2-dibromo-3-chloropropane vapor by soils. *J. Agric. Food Chem.*, 5: 598-601
- Jurinak JJ & Volman DH (1957): Application of the Brunauer, Emmet, and Teller equation to ethylene dibromide adsorption. *Soil Sci.*, 83: 487-496.
- Kabir-ud-Din, Shafi M, Bhat PA, Dar AA (2009): Solubilization capabilities of mixtures of cationic Gemini surfactant with conventional cationic, nonionic and anionic surfactants towards polycyclic aromatic hydrocarbons. *J. Hazard. Mater.*, 167: 575-581.
- Kalbitz K, Popp P, Geyer W, Hanschmann G (1997):  $\beta$ -HCH mobilization in polluted wetland soils as influenced by dissolved organic matter. *Sci. Total Environ.*, 204: 37-48.
- Kan AT, Fu G, Tomson MB (1994): Adsorption/desorption hysteresis in organic pollutant and soil/sediment interaction. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 859-867.
- Kan AT, Fu G, Hunter MA, Tomson MB (1997): Irreversible adsorption of naphthalene and tetrachlorobiphenyl to Lula and surrogate sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 2176-2185.
- Kan AT, Chen W, Tomson MB (2000): Desorption kinetics of neutral hydrophobic organic compounds from field-contaminated sediment. *Environ. Pollut.*, 108: 81-89.

- Kan AT, Fu G, Hunter M, Chen W, Ward CH, Tomson MB (1998): Irreversible sorption of neutral hydrocarbons to sediments: Experimental observations and model predictions. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 892-902.
- Kanazawa J (1989): Relationship between the soil sorption constants for pesticides and their physicochemical properties. *Environ. Toxicol. Chem.*, 8: 477-484.
- Kang S & Xing B (2005): Phenanthrene sorption to sequentially extracted soil humic acids and humins. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 134-140.
- Karthikeyan KG & Chorover J (2002): Humic acid complexation of basic and neutral polycyclic aromatic compounds. *Chemosphere*, 48: 955-964.
- Karapanagioti HK, Childs J, Sabatini DA (2001): Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: different soil and sediment samples. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 4684-4690.
- Karapanagioti HK, Sabatini DA, Bowman RS (2005): Partitioning of hydrophobic organic chemicals (HOC) into anionic and cationic surfactant-modified sorbents. *Water Res.*, 39: 699-709.
- Karapanagioti HK, Kleineidam S, Sabatini DA, Grathwohl P, Ligouis B (2000): Impacts of heterogeneous organic matter on phenanthrene sorption: equilibrium and kinetic studies with aquifer material. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 406-414.
- Karickhoff SW (1980): Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments. In: *Contaminants and Sediments*, Vol. 2 (Baker RA, ed.). Ann Arbor Science Publishers, Inc., Ann Arbor, Michigan, pp. 193-205.
- Karickhoff SW (1981): Semi-empirical estimation of sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments and soils. *Chemosphere*, 10: 833-846.
- Karickhoff SW (1982): Sorption kinetics of hydrophobic pollutants in natural sediments. *Contam. Sed.*, 2: 193-205.
- Karickhoff SW (1984): Organic pollutant sorption in aquatic systems. *J. Hydraul. Eng.*, 110: 707-735.
- Karickhoff SW & Brown DS (1978): Paraquat sorption as a function of particle size in natural sediments. *J. Environ. Qual.*, 7: 246-252.
- Karickhoff SW, Brown DS, Scott TA (1979): Sorption of hydrophobic pollutants on natural sediments. *Water Res.*, 13: 241-248.
- Karickhoff SW & Morris KR (1985): Sorption dynamics of hydrophobic pollutants in sediment suspensions. *Environ. Toxicol. Chem.*, 4: 469-479.
- Karimi-Lotfabad S, Pickard MA, Gray MR (1996): Reactions of polynuclear aromatic hydrocarbons on soil. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1145-1151.
- Karls JE & Christensen ER (1998): Carbon particles in dated sediments from Lake Michigan, Green Bay, and tributaries. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 225-231.
- Kenaga EE & Goring CAI (1980): Relationship between water solubility, soil sorption, octanol-water partitioning and concentration of chemicals in biota. In: *Aquatic toxicology* (Eaton JC, Parrish PR, Hendricks AC, eds.). American Society for Testing and Materials, Philadelphia, PA, pp. 78-115.
- Khan SU (1973a): Interaction of humic acid with chlorinated phenoxyacetic and benzoic acids. *Environ. Lett.*, 4: 141-148.
- Khan SU (1973b): Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of 2,4-D and picloram on humic acid. *Can. J. Soil Sci.*, 53: 429-434.
- Khan SU (1974a): Humic substances reactions involving bipyridylum herbicides in soil and aquatic environments. *Residue Rev.*, 52: 1-52.
- Khan SU (1974b): Adsorption of bipyridylum herbicides by humic acid. *J. Environ. Qual.*, 3: 202-206.
- Khan SU (1980a): Determining the role of humic substances in the fate of pesticides in the environment. *J. Environ. Sci. Health, Part B*, 15: 1071-1090.
- Khan SU (1980b): *Pesticides in the Soil Environment*. Elsevier, Amsterdam.
- Khan SU & Mazurkewich R (1974): Adsorption of linuron on humic acid. *Soil Sci.*, 118: 339-344.
- Khan SU & Schnitzer M (1972): The retention of hydrophobic organic compounds by humic acid. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 36: 745-754.
- Kibey TCG & Hayes KF (1998): A predictive numerical thermodynamic model of mixed nonionic surfactant sorption in natural systems: 1. Model formulation and sensitivity analysis. *J. Colloid Interface Sci.*, 197: 198-209.
- Kiewiet AT, de Beer KGM, Parsons JR, Govers HAJ (1996): Sorption of linear alcohol ethoxylates on suspended sediment. *Chemosphere*, 32: 675-680.
- Kile DE & Chiou CT (1989): Water solubility enhancements of DDT and trichlorobenzene by some surfactants below and above the critical micelle concentration. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 832-838.
- Kile DE, Chiou CT, Zhou H, Li H, Xu O (1995): Partition of nonpolar organic pollutants from water to soil and sediment organic matters. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1401-1406.

- Kile DE, Wershaw RL, Chiou CT (1999): Correlation of soil and sediment organic matter polarity to aqueous sorption of nonionic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 2053-2056.
- Kinniburgh DG & Jackson ML (1981): Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay. In: *Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces* (Anderson MA, Rubin AJ, eds.). Ann Arbor Science Press, Ann Arbor, MI, pp. 91-160.
- Kishino T & Kobayashi K (1994): Relation between the chemical structures of chlorophenols and their dissociation constants and partition coefficients in several solvent water systems. *Wat. Res.*, 28: 1547-1552.
- Kleineidam S, Rügner H, Ligouis B, Grathwohl P (1999): Organic matter facies and equilibrium sorption of phenanthrene. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 1637-1644.
- Kleineidam S, Schüth C, Grathwohl P (2002): Solubility-normalized combined adsorption-partitioning sorption isotherms for organic pollutants. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 4689-4697.
- Knaebel DB, Vestal RJ, Federle TW, McAvoy DC (1996): Microbial mineralization of organic compounds in an acidic agricultural soil: Effects of preadsorption to various soil constituents. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15: 1865-1875.
- Knauer K, Sobek A, Bucheli TD (2007): Reduced toxicity of diuron to the freshwater green alga *Pseudokirchneriella subcapitata* in the presence of black carbon. *Aquatic Toxicol.*, 83: 143-148.
- Knox RC, Sabatini DA, Harwell JH, Brown RE, West CC, Blaha F, Griffin C (1997): Surfactant remediation field demonstration using a vertical circulation well. *Ground Water*, 35: 948-953.
- Koelmans AA, Jonker MTO, Cornelissen G, Bucheli TD, Van Noort PCM, Gustafsson Ö (2006): Black carbon: The reverse of its dark side. *Chemosphere*, 63: 365-377.
- Koenig JL (2003): The application of molecular spectroscopy to characterization of polymers. In: *Physical Properties of Polymers*, 3<sup>rd</sup> ed. (Mark J, Ngai K, Graessley W, Mandelkern L, Samulski E, Koenig JL, Wignall G, eds.). Cambridge University Press, Cambridge, UK, Chapter 6, pp. 383-423.
- Kopinke FD, Georgi A, Mackenzie K (2001): Sorption of pyrene to dissolved humic substances and related model polymers. 1. Structure property correlation. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 2536-2542.
- Kovaios ID, Paraskeva CA, Koutsoukos PG, Payatakes AC (2006): Adsorption of atrazine on soils: Model study. *J. Colloid Interface Sci.*, 299: 88-94.
- Kozak J, Weber JB, Sheets TJ (1983): Adsorption of prometryn and metolachlor by selected soil organic matter fractions. *Soil Sci.*, 136: 94-101.
- Köhne MJ, Köhne S, Šimůnek J (2006): Multi-process herbicide transport in structured soil columns: Experiments and model analysis. *J. Contam. Hydrol.*, 85: 1-32.
- Kristiansen IB, de Jonge H, Nornberg P, Mather-Christensen O, Elsgaard L (2003): Sorption of linear alkylbenzene sulfonate to soil components and effects on microbial iron reduction. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22: 1221-1228.
- Kuhlbusch TAJ (1998): Ocean chemistry – black carbon and the carbon cycle. *Science*, 280: 1903-1904.
- Kukkonen JVK & Oikari A (1991): Bioavailability of organic pollutants in boreal waters with varying levels of dissolved organic material. *Water Res.*, 25: 455-463.
- Kukkonen JVK, Mitra S, Landrum PF, Gossiaux DC, Gunnarsson J, Weston D (2005): The contrasting roles of sedimentary plant-derived carbon and black carbon on sediment-spiked hydrophobic organic contaminant bioavailability to diporeia species and *Lumbriculus variegatus*. *Environ. Toxicol. Chem.*, 24: 877-885.
- Kulikova NA & Perminova IV (2002): Binding of atrazine to humic substances from soil, peat, and coal related to their structure. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 3720-3724.
- Kümmerer K (2009): The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges. *J. Environ. Manag.*, 90: 2354-2366.
- Kung KS & McBride MB (1991): Bonding of chlorophenols on iron and aluminium oxides. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 702-709.
- Kuntze H, Niemann J, Roeschmann G, Schwerdtfeger G (1994): *Bodenkunde*. Ulmer, Stuttgart, 407 pp.
- Kwon S & Pignatello JJ (2005): Effect of natural organic substances on the surface and adsorptive properties of environmental black carbon (char): Pseudo pore blockage by model lipid components and its implications for N<sub>2</sub>-probed surface properties of natural sorbents. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 7932-7939.
- Laabs V, Amelung W, Pinto A, Altstaedt A, Zech W (2000): Leaching and degradation of corn and soybean pesticides in an Oxisol of the Brazilian Cerrados. *Chemosphere*, 41: 1441-1449.
- Laha S, Tansel B, Ussawarujikulchai A (2009): Surfactant–soil interactions during surfactant–amended remediation of contaminated soils by hydrophobic organic compounds. *J. Environ. Manag.*, 90: 95-100.
- Laird DA, Barriuso E, Dowdy RH, Koskinen WC (1992): Adsorption of atrazine on smectites. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56: 62-67.
- Laird DA & Fleming PD (1999): Mechanisms for adsorption of organic bases on hydrated smectite surfaces. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18: 1668-1672.

- Laird DA, Yen PY, Koskinen WC, Steinheimer TR, Dowdy RH (1994): Sorption of atrazine on soil clay components. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1054-1061.
- Lassen P & Carlsen L (1999): The effect of humic acids on the water solubility and water-organic carbon partitioning of fluorene and its NSO-heteroanalogues: carbazole, dibenzofuran and dibenzothiophene. *Chemosphere*, 38: 2959-2968.
- LeBoeuf EJ & Weber WJ Jr (1997): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 8. Sorbent organic domains: discovery of a humic acid glass transition and an argument for a polymer-based model. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 1697-1702.
- LeBoeuf EJ & Weber WJ Jr (2000a): Macromolecular characteristics of natural organic matter: 1. Insights from glass transitions and enthalpy relaxations. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 3623-3631.
- LeBoeuf EJ & Weber WJ Jr (2000b): Macromolecular characteristics of natural organic matter: 2. Sorption and desorption behavior. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 3632-3640.
- Lee D-Y & Farmer WJ (1989): Dissolved organic matter interaction with napropamide and four other nonionic pesticides. *J. Environ. Qual.*, 18: 468-474.
- Lee D-H, Kim E-S, Chang H-W (2005b): Effect of Tween surfactant components for remediation of toluene-contaminated groundwater. *Geosci. J.*, 9: 261-267.
- Lee J-F, Crum JR, Boyd SA (1989): Enhanced retention of organic contaminants by soils exchanged with organic cations. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 1365-1372.
- Lee J-F, Liao P-M, Kuo C-C, Yang H-T, Chiou CT (2000): Influence of a nonionic surfactant (Triton X-100) on contaminant distribution between water and several soil solids. *J. Colloid Interface Sci.*, 229: 445-452.
- Lee J-F, Hsu M-H, Chao H-P, Huang H-C, Wang S-P (2004b): The effect of surfactants on the distribution of organic compounds in the soil solid/water system. *J. Hazard. Mater.*, B114, 123-130.
- Lee M, Kang H, Do W (2005c): Application of nonionic surfactant-enhanced in situ flushing to a diesel contaminated site. *Water Res.*, 39: 139-146.
- Lee S, Kommalapati RR, Valsaraj KT, Pardue JH, Constant WD (2002): Rate-limited desorption of volatile organic compounds from soils and implications for the remediation of a Louisiana superfund site. *Environ. Monitor. Assess.*, 75: 87-105.
- Lee S, Kommalapati RR, Valsaraj KT, Pardue JH, Constant WD (2004a): Bioavailability of reversibly sorbed and desorption-resistant 1,3-dichlorobenzene from a Louisiana superfund site soil. *Water Air Soil Pollut.*, 158: 207-221.
- Lee S, Pardue JH, Moe WM, Kim DJ (2009): Effect of sorption and desorption-resistance on biodegradation of chlorobenzene in two wetland soils. *J. Hazard. Mat.*, 161: 492-498.
- Lee KT, Tanabe S, Koh CH (2001): Contamination of polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments from Kyeonggi Bay and nearby areas, Korea. *Mar. Pollut. Bull.*, 42: 273-279.
- Lee SY, Cho WJ, Kim KJ, Ahn JH, Lee M (2005a): Interaction between cationic surfactants and montmorillonites under nonequilibrium condition. *J. Colloid Interface Sci.*, 284: 667-673.
- Leenheer JA & Aldrichs JL (1971): A kinetic and equilibrium study of the adsorption of carbaryl and parathion upon soil organic matter surfaces. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 35: 700-705.
- Lei L, Suidan MT, Khodadoust AP, Tabak HH (2004): Assessing the bioavailability of PAHs in field-contaminated sediment using XAD-2 assisted desorption. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 1786-1793.
- Leistra M (1970): Distribution of 1,3-dichloropropene over the phases in soil. *J. Agric. Food Chem.*, 18: 1124-1126.
- Lennartz B (1999): Variation of herbicide transport parameters within a single field and its relation to water flux and soil properties. *Geoderma*, 91: 327-345.
- Leo AJ (1993): Calculating log $P_{oct}$  from structure. *Chem. Rev.*, 93: 1281-1306.
- Leppänen MT & Kukkonen JVK (2000): Effect of sediment-chemical contact time on availability of sediment-associated pyrene and benzo[a]pyrene to oligochaete worms and semi-permeable membrane devices. *Aquatic Toxicol.*, 49: 227-241.
- Lesan HM & Bhandari A (2003): Atrazine sorption on surface soils: time-dependent phase distribution and apparent desorption hysteresis. *Water Res.*, 37: 1644-1654.
- Levenspiel O (1967): *Teorie a výpočty chemických reaktorů*. SNTL – Nakladatelství technické literatury, Praha, 512 s.
- Li J-L & Chen B-H (2002): Solubilization of model polycyclic aromatic hydrocarbons by nonionic surfactants. *Chem. Eng. Sci.*, 57: 2825-2835.
- Li GC & Felbeck GT Jr (1972): A study of the mechanism of atrazine adsorption by humic acid from muck soil. *Soil Sci.*, 113: 140-148.
- Li J, Langford CH, Gimble DS (1996): Atrazine sorption by a mineral soil: effects of soil size fractions and temperature. *J. Agric. Food Chem.*, 44: 3680-3684.

- Li H, Lee LS, Fabrega JR, Jafvert CT (2001): Role of pH in partitioning and cation exchange of aromatic amines on water-saturated soils. *Chemosphere*, 44: 627-635.
- Li H, Sheng G, Teppen BJ, Johnston CT, Boyd SA (2003): Sorption and desorption of pesticides by clay minerals and humic acid-clay complexes. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67: 122-131.
- Li H, Teppen BJ, Laird DA, Johnston CT, Boyd SA (2004): Geochemical modulation of pesticide sorption on smectite clay. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 5393-5399.
- Li K, Xing B, Torello WA (2005): Effect of organic fertilizers derived dissolved organic matter on pesticide sorption and leaching. *Environ. Pollut.*, 134: 187-194.
- Lichtenstein EP & Schulz KR (1965): Insecticide persistence and translocation, residues of aldrin and heptachlor in soils and their translocation into various crops. *J. Agric. Food Chem.*, 13: 57-63.
- Lichtenstein EP, Myrdal GR, Schulz KR (1965): Absorption of insecticidal residues from contaminated soils into five carrot varieties. *J. Agric. Food Chem.*, 13: 126-131.
- Limousin G, Gaudet J-P, Charlet L, Szenknect S, Barthès V, Krimissa M (2007): Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Appl. Geochem.*, 22: 249-275.
- Lin D, Pan B, Zhu L, Xing B (2007): Characterization and phenanthrene sorption of tea leaf powders. *J. Agric. Food Chem.*, 55: 5718-5724.
- Ling W, Xu J, Gao Y (2005): Effects of dissolved organic matter from sewage sludge on the atrazine sorption by soils. *Sci. China Ser. C.*, 48: 57-66.
- Lippens BC & Steggerda (1970): Active alumina. In: *Physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts* (Linsens BG, ed.). Academic Press Ltd., New York, pp. 171-211.
- Liu LC, Cibes-Viadé H, Koo FKS (1970): Adsorption of ametryne and diuron by soils. *Weed Sci.*, 18: 470-474.
- Liu F, Colombo C, He JZ, Violante A (2002): Trace elements in manganese-iron nodules from a Chinese Alfisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 66: 661-671.
- Liu ZJ, Clay SA, Clay DE, Harper SS (1995): Ammonia fertilizer influences atrazine sorption-desorption characteristics. *J. Agric. Food Chem.*, 43: 815-819.
- Liu Z, Edwards DA, Luthy RG (1992): Sorption of non-ionic surfactants onto soil. *Water Res.*, 26: 1337-1345.
- Liu Z, He Y, Xu J, Huang P, Jilani G (2008) The ratio of clay content to total organic carbon content is a useful parameter to predict adsorption of the herbicide butachlor in soils. *Environ. Pollut.*, 152: 163-171.
- Liu J & Qian Ch (1995): Hydrophobic coefficients of *s*-triazine and phenylurea herbicides. *Chemosphere*, 31: 3951-3959.
- Lohmann R, MacFarlane JK, Gschwend PM (2005): Importance of black carbon to sorption of native PAHs, PCBs, and PCDDs in Boston and New York Harbor sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 141-148.
- Lorphensri O, Intravijit J, Sabatini DA, Kibbey TCG, Osathaphan K, Saiwan C (2006): Sorption of acetaminophen, 17 $\alpha$ -ethynyl estradiol, nalidixic acid, and norfloxacin to silica, alumina, and a hydrophobic medium. *Water Res.*, 40: 1481-1491.
- Lueking AD, Huang W, Soderstrom-Schwarz S, Kim M, Weber WJ Jr (2000): The chemical structure of soil/sediment organic matter and its role in the sequestration and bioavailability of sorbed organic contaminants. *J. Environ. Qual.*, 29: 317-323.
- Luoma SN (1989): Can we determine the biological availability of sediment-bound trace elements? *Hydrobiologia*, 176/177: 379-396.
- Luthy RG, Allen-King RM, Brown SL, Dzombak DA, Fendorf SE, Giesy JP, Hughes JB, Luoma SN, Malone LA, Menzie CA, Roberts SM, Ruby MV, Schultz TW, Smets BF, Ehlers LJ (2003): *Bioavailability of Contaminants in Soils and Sediments: Processes, Tools, and Applications*. The National Academic Press, Washington D.C., USA, Chapter 1, pp. 18-51.
- Lüers F & ten Hulscher TEM (1996): Temperature effect on the partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons between natural organic carbon and water. *Chemosphere*, 33: 643-657.
- Lützhof H-CH, Vaes WHJ, Freidig AP, Halling-Sorensen B, Hermens JLM (2000): 1-Octanol/water distribution coefficient of oxolinic acid: Influence of pH and its relation to the interaction with dissolved organic carbon. *Chemosphere*, 40: 759-765.
- Ma X, Ran Y, Gong J, Zou M (2008): Concentrations and inventories of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides in watershed soils in the Pearl River Delta, China. *Environ. Monitor. Assess.*, 145: 453-464.
- MacDonald JA & Kavanaugh MC (1994): Restoring contaminated groundwater: an achievable goal? *Environ. Sci. Technol.*, 28: 362A-369A.
- MacFarlane DS, Cherry JA, Gillham RW, Sudicky EA (1983): Migration of contaminants in groundwater at a landfill: 1. Groundwater flow and plume delineation. *J. Hydrol.*, 63: 1-29.
- Mackay DM & Cherry JA (1989): Groundwater contamination: pump-and-treat remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 630-636.
- Mackay DM & Roberts PV (1982): The dependence of char and carbon yield on lignocellulosic precursor composition. *Carbon*, 20: 87-94.

- Mader BT, Goss KU, Eisenreich SJ (1997): Sorption of nonionic, hydrophobic organic chemicals to mineral surfaces. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 1079-1086.
- Madhun YA, Freed VH, Young JL, Fang SC (1986): Sorption of bromacil, chlorotoluron, and diuron by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 50: 1467-1471.
- Magesan GN, Bolan NS, Lee R (2003): Adsorption of atrazine and phosphate as affected by soil depth in allophanic and non-allophanic soils. *New Zeal. J. Agric. Res.*, 46: 155-163.
- Malik A, Ojha P, Singh KP (2009): Levels and distribution of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments of Gomti River (India) - tributary of the Ganges River. *Environ. Monitor. Assess.*, 148: 421-435.
- Mandalakis M, Gustafsson Ö, Reddy CM, Xu L (2004): Radiocarbon apportionment of fossil versus biofuel combustion sources of polycyclic aromatic hydrocarbons in the Stockholm metropolitan area. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 5344-5349.
- Manes M (1998): Activated carbon adsorption fundamentals. In: *Encyclopedia of environmental analysis and remediation* (Myers RA, ed.). Wiley, New York, pp. 26-68.
- Mandl A & Lindner W (1999): Organochlorine pesticide residues in Styrian soils and seeds of the Styrian oil pumpkin: an inventory and a concept for their reduction. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 73: 1-13.
- Mann RM & Bidwell JR (2001): The acute toxicity of agricultural surfactants to the tadpoles of four Australian and two exotic frogs. *Environ. Pollut.*, 114: 195-205.
- Mao JD, Hundal LS, Thompson ML, Schmidt-Rohr K (2002a): Correlation of poly(methylene)-rich amorphous aliphatic domains in humic substances with sorption of a nonpolar organic contaminant, phenanthrene. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 929-936.
- Mao JD, Ding GW, Xing B (2002b): Domain mobility of humic acids investigated with one- and two-dimensional nuclear magnetic resonance: support for dual-mode sorption model. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 33: 1679-1688.
- Maqueda C, Perez Rodriguez JL, Martin F, Hermosin MC (1983): A study of the interaction between chlordimeform and humic acid from a typical chromoxerert soil. *Soil Sci.*, 136: 75-81.
- March J (1992): *Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*, 4<sup>th</sup> edition. John Wiley & Sons, New York, 1495 pp.
- Martin-Neto L, Tragheta DG, Vaz CMP, Crestana S, Sposito G (2001): On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. *J. Environ. Qual.*, 30: 520-525.
- Martin-Neto L, Vieira EM, Sposito G (1994): Mechanism of atrazine sorption by humic acid: A spectroscopic study. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1867-1873.
- Mashayekhi H, Veneman P, Xing B (2006): Phenanthrene sorption by compost humic acids. *Biol. Fertil. Soils*, 42: 426-431.
- Masiello CA & Druffel ERM (1998): Black carbon in deep-sea sediments. *Science*, 280: 1911-1913.
- Masiello CA, Druffel ERM, Currie LA (2002): Radiocarbon measurement of black carbon in aerosols and ocean sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66: 1025-1036.
- Mastral AM, Garcia T, Callen MS, Lopez JM, Navarro MV, Murillo R, Galban J (2002): Three-ring PAH removal from waste hot gas by sorbents: Influence of the sorbent characteristics. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 1821-1826.
- Mathur S & Moudgil BM (1998): Mechanisms of non-ionic polymer adsorption on oxide surfaces. *Minerals Metallurg. Proc.*, 15: 24-28.
- Matthis E, Holt MS, Kiewiet A, Rijs GBJ (1999): Environmental monitoring for linear alkylbenzene sulfonate, alcohol ethoxylate, alcohol ethoxy sulfate, alcohol sulfate, and soap. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18: 2634-2644.
- McBain JW & Richards PH (1946): Solubilization of insoluble organic liquids by detergents. *Ind. Eng. Chem.*, 38: 642-646.
- McCall PJ & Agin GL (1985): Desorption kinetics of picloram as affected by residence time in the soil. *Environ. Toxicol. Chem.*, 4: 37-44.
- McCarthy JF, Roberson LE, Burus LW (1989): Association of benzo(a)pyrene with dissolved organic matter: Prediction of  $K_{dom}$  from structural and chemical properties of the organic matter. *Chemosphere*, 19: 1911-1920.
- McCarthy PL, Reinhard M, Rittmann BE (1981): Trace organics in groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 15: 40-51.
- McCloskey WB & Bayer DE (1987): Thermodynamics of fluridone adsorption and desorption on three California soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 51: 605-612.
- McGroddy SE & Farrington JW (1995): Sediment porewater partitioning of polycyclic aromatic hydrocarbons in three cores from Boston Harbor, Massachusetts. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1542-1550.
- McKenzie RM (1989): Manganese oxides and hydroxides. In: *Minerals in soil environments* (Dixon JB, Weed SB, eds.). Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 439-465.

- McLeod PB, Van den Heuvel-Greve MJ, Allen-King RM, Luoma SN, Luthy RG (2004): Effects of particulate carbonaceous matter on the bioavailability of benzo[a]pyrene and 2,2',5,5'-tetrachlorobiphenyl to the clam, *Macoma balthica*. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4549-4556.
- Means JC (1995): Influence of salinity upon sediment-water partitioning of aromatic hydrocarbons. *Mar. Chem.*, 51: 3-16.
- Means JC, Wood SG, Hassett JJ, Banwart WL (1980): Sorption of polynuclear aromatic hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.*, 14: 1524-1528.
- Means JC, Wood SG, Hassett JJ, Banwart WL (1982): Sorption of amino- and carboxy-substituted hydrocarbons by sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.*, 16: 93-98.
- Menger FM & Littau CA (1991): Gemini-surfactants: synthesis and properties. *J. Am. Chem. Soc.*, 113: 1451-1452.
- Menger FM & Littau CA (1993): Gemini surfactants: a new class of self-assembling molecules. *J. Am. Chem. Soc.*, 115: 10083-10090.
- Miano TM, Piccolo A, Celano G, Senesi N (1992): Infrared and fluorescence spectroscopy of glyphosate-humic acid complexes. *Sci. Total Environ.*, 123/124: 83-92.
- Middelburg JJ, Nieuwenhuize J, Van Breugel P (1999): Black carbon in marine sediments. *Mar. Chem.*, 65: 245-252.
- Mikhail RS, Brunauer S, Broder EE (1968a): Investigations of a complete pore structure analysis. I. Analysis of macropores. *J. Colloid Int. Sci.*, 26: 45-53.
- Mikhail RS, Brunauer S, Broder EE (1968b): Investigations of a complete pore structure analysis. I. Analysis of four silica gels. *J. Colloid Int. Sci.*, 26: 54-61.
- Milička J & Müller P (2005): *Biogeochemia*. Univerzita Komenského v Bratislave, Bratislava, 86 s.
- Millero FJ (1996): *Chemical Oceanography*, 2<sup>nd</sup> edition. CRC Press, Boca Raton, Florida, 469 pp.
- Miller ME & Alexander M (1991): Kinetics of bacterial degradation of benzylamine in a montmorillonite suspension. *Environ. Sci. Technol.*, 25: 240-245.
- Miller LL & Narang RS (1970): Induced photolysis of DDT. *Science*, 169: 368-370.
- Miller DM, Miller WP, Summer ME (1989): A continuous-flow stirred reaction cell for studying adsorption in suspensions. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 53: 1407-1411.
- Miller CT & Pedit JA (1992): Use of a reactive surface-diffusion model to describe apparent sorption-desorption hysteresis and abiotic degradation of lindane in a subsurface material. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1417-1427.
- Miller MM, Waslik SP, Huang GL, Shiu WY, Mackay D (1985): Relationships between octanol-water partition coefficient and aqueous solubility. *Environ. Sci. Technol.*, 19: 522-529.
- Mills AC & Biggar JW (1969): Solubility-temperature effect on the adsorption of gama- and beta-BHC from aqueous and hexane solutions by soil materials. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33: 210-216.
- Mingelgrin U & Gerstl Z (1983): Reevaluation of partitioning as a mechanism of nonionic chemicals adsorption in soils. *J. Environ. Qual.*, 12: 1-11.
- Minh NH, Minh TB, Iwata H, Kajiwaru N, Kunisue T, Takahashi S, Viet PH, Tuyen BC, Tanabe S (2007): Persistent organic pollutants in sediments from Sai Gon-Dong Nai river Basin, Vietnam: levels and temporal trends. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 52: 458-465.
- Mishchenko AA, Breus VA, Neklyudov SA, Breus IP (2004): Sorption binding of hydrocarbons by soils. *Tekhnol. Nefti Gaza*, 1: 36-44.
- Mitra S, Bianchi TS, McKee BA, Sutula M (2002): Black carbon from the Mississippi River: quantities, sources, and potential implications for the global carbon cycle. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 2296-2302.
- Moermond CTA, Zwolsman JGG, Koelmans AA (2005): Black carbon and ecological factors affect in situ biota to sediment accumulation factors for hydrophobic organic compounds in flood plain lakes. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 3101-3109.
- Moermond CTA, Roessink I, Jonker MTO, Meijer T, Koelmans AA (2007): Impact of polychlorinated biphenyl and polycyclic aromatic hydrocarbon sequestration in sediment on bioaccumulation in aquatic food webs. *Environ. Toxicol. Chem.*, 26: 607-615.
- Moore WJ (1979): Fyzikální chemie. SNTL-Nakladatelství technické literatury, Praha, 976 s.
- Moreale A & van Bladel R (1979): Soil interactions of herbicide-derived aniline residues: a thermodynamic approach. *Soil Sci.*, 127: 1-9.
- Moreau-Kervévan C & Mouvet C (1998): Adsorption and desorption of atrazine, deethylatrazine, and hydroxyatrazine by soil components. *J. Environ. Qual.*, 27: 46-53.
- Moroi Y, Mitsunobu K, Morisue T, Kadobayashi Y, Sakai M (1995): Solubilization of benzene, naphthalene, anthracene, and pyrene in 1-dodecanesulfonic acid micelle. *J. Phys. Chem.*, 99: 2372-2376.
- Morrison DE, Robertson BK, Alexander M (2000): Bioavailability to earthworms of aged DDT, DDE, DDD, and dieldrin in soil. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 709-713.

- Muller FLL (1996): Measurement of electrokinetic and size characteristics of estuarine colloids by dynamic light scattering spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, 331: 1-15.
- Murphy EM, Zachara JM, Smith SC (1990): Influence of mineral-bound humic substances on the sorption of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1507-1516.
- Murphy EM, Zachara JM, Smith SC, Phillips JL, Wietsma TW (1994): Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1291-1299.
- Müller S, Totsche KU, Kögel-Knabner I (2007): Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *Eur. J. Soil Sci.*, 58: 918-931.
- Müller-Wegener U (1987): Electron donor acceptor complexes between organic nitrogen heterocycles and humic acid. *Sci. Total Environ.*, 62: 297-304.
- Myers CR & Nealon KH (1988): Microbial reduction of manganese oxides: interactions with iron and sulfur. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 2727-2732.
- Nagarajan R, Chaiko MA, Ruckenstein E (1984): Locus of solubilization of benzene in surfactant micelles. *J. Phys. Chem.*, 88: 2916-2922.
- Nagashima K & Blum FD (1999): Adsorption of sodium n-decylbenzenesulfonate onto alumina: Relationships between macro- and microscopic behavior. *J Colloid Interface Sci.*, 214: 8-15.
- Nakata H, Hirakawa Y, Kawazoe M, Nakabo T, Arizono K, Abe S-I, Kitano T, Shimada H, Watanabe I, Li W, Ding X (2005): Concentrations and compositions of organochlorine contaminants in sediments, soils, crustaceans, fishes and birds collected from Lake Tai, Hangzhou Bay and Shanghai city region, China. *Environ. Pollut.*, 133: 415-429.
- Nam JJ, Gustafsson Ö, Kurt-Karakus P, Breivik K, Steinnes E, Jones KC (2008): Relationship between organic matter, black carbon and persistent organic pollutants in European background soils: Implications for sources and environmental fate. *Environ. Pollut.*, 156: 809-817.
- Narine DR & Guy RD (1982): Binding of diquat and paraquat to humic acid in aquatic environments. *Soil Sci.*, 133: 356-363.
- Nash RG & Woolson EA (1967): Persistence of chlorinated hydrocarbon insecticides in soils. *Science*, 157: 924-927.
- Nassar IN, Ukrainczyk L, Horton R (1999): Transport and fate of volatile organic chemicals in unsaturated, nonisothermal, salty porous media: 2. Experimental and numerical studies for benzene. *J. Hazard. Mater. B.*, 69: 169-185.
- Nayyar SP, Sabatini DA, Harwell JH (1994): Surfactant adsorption and modified admicellar sorption of nonpolar, polar, and ionizable organic contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 1874-1881.
- Nearpass DC (1976): Adsorption of picloram by humic acids and humin. *Soil Sci.*, 121: 272-277.
- Nelson DW & Sommers LE (1996): Total carbon, organic carbon, and organic matter. In: *Methods of soil analysis. Part 3 – Chemical methods* (Sparks DL, Page AL, Helmke PA, Loeppert RH, Soltanpour PN, Tabataba MA, Johnston CT, Sumner ME, eds.). Book Series 5. Soil Science Society of America, Madison, WI, pp. 961-1010.
- Neupane D & Park J-W (2000): Partitioning of naphthalene to gemini surfactant-treated alumina. *Chemosphere*, 41: 787-792.
- Nguyen TH, Brown RA, Ball WP (2004): An evaluation of thermal resistance as a measure of black carbon content in diesel soot, wood char, and sediment. *Org. Geochem.*, 35: 217-234.
- Nguyen TH, Goss KU, Ball WP (2005): Polyparameter linear free energy relationships for estimating the equilibrium partition of organic compounds between water and the natural organic matter in soils and sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 913-924.
- Ni N, El-Sayad MM, Sanghvi T, Yalkowsky SH (2000): Estimation of the effect of NaCl on the solubility of organic compounds in aqueous solutions. *J. Pharm. Sci.*, 89: 1620-1625.
- Ni Y, Liang X, Chen J, Zhang Q, Ma L, Wu W, Kettrup A (2004): Investigation on the influence of methanol on adsorption and leaching of pesticides with soil column liquid chromatography. *Chemosphere*, 56: 1137-1142.
- Nilsson T, Bøwadt S, Björklund E (2002): Development of a simple selective SFE method for the determination of desorption behavior of PCBs in two Swedish sediments. *Chemosphere*, 46: 469-476.
- Nilsson T, Sporring S, Björklund E (2003): Selective supercritical fluid extraction to estimate the fraction of PCB that is bioavailable to a benthic organism in a naturally contaminated sediment. *Chemosphere*, 53: 1049-1052.
- Nishikido N (1977): Mixed micelles of polyoxyethylene-type nonionic and anionic surfactants in aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.*, 60: 242-251.
- Njoroge B, Ball WP, Cherry RA (1998): Sorption of 1,2,4-trichlorobenzene and tetrachloroethene within an authigenic soil profile: Changes in  $K_{oc}$  with soil depth. *J. Contam. Hydrol.*, 29: 347-377.
- Nkedi-Kizza P, Rao PSC, Hornsby AG (1985): Influence of organic cosolvents on sorption of hydrophobic organic chemicals by soils. *Environ. Sci. Technol.*, 19: 975-979.



- Nkedi-Kizza P, Rao PSC, Hornsby AG (1987): Influence of organic cosolvents on leaching of hydrophobic organic chemicals through soils. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 1107-1111.
- Nkedi-Kizza P, Brusseau ML, Rao PSC, Hornsby AG (1989): Nonequilibrium sorption during displacement of hydrophobic organic chemicals and calcium-45 through soil columns with aqueous and mixed solvents. *Environ. Sci. Technol.*, 23: 814-820.
- Noegrohati S & Hammers WE (1992): Regression models for some solute distribution equilibria in the terrestrial environment. *Toxicol. Environ. Chem.*, 34: 175-185.
- Nordstrom DK & Munoz JL (1994): *Geochemical Thermodynamics*, 2<sup>nd</sup> edition. Blackwell Scientific Publications Inc., Boston, USA, 493 pp.
- Novak JM, Moorman TB, Karlen DL (1994): Influence of soil aggregate size on atrazine sorption kinetics. *J. Agric. Food Chem.*, 42: 1809-1812.
- Nyazi K, Baçaoui A, Yaacoubi A, Darmstadt H, Adnot A, Roy CH (2005): Influence of carbon black surface chemistry on the adsorption of model herbicides from aqueous solution. *Carbon*, 43: 2218-2221.
- OECD (1981): *OECD Guideline for Testing of Chemicals 106: Adsorption/desorption using a batch equilibrium method*, Adopted 21<sup>st</sup> January, 2001. Stiahnuté z webovej stránky 13.10.2009: <http://browse.oecdbookshop.org/oecd/pdfs/browseit/9710601E.PDF>
- Oen AMP, Cornelissen G, Breedveld GD (2006a): Relation between PAH and black carbon contents in size fractions of Norwegian harbor sediments. *Environ. Pollut.*, 141: 370-380.
- Oen AMP, Schaanning M, Ruus A, Cornelissen G, Källqvist T, Breedveld GD (2006b): Predicting low biota to sediment accumulation factors of PAHs by using infinite-sink and equilibrium extraction methods as well as BC-inclusive modeling. *Chemosphere*, 64: 1412-1420.
- Ogram AV, Jessup RE, Ou LT, Rao PSC (1985): Effects of sorption on biological degradation rates of (2,4-dichlorophenoxy) acetic acid in soils. *Appl. Environ. Microbiol.*, 49: 582-587.
- Oliveira RS Jr, Koskinen WC, Ferreira FA (2001): Sorption and leaching potential of herbicides on Brazilian soils. *Weed Res.*, 41: 97-110.
- Oliver BG (1985): Desorption of chlorinated hydrocarbons from spiked and anthropogenically contaminated sediments. *Chemosphere*, 14: 1087-1106.
- Ong SK & Lion LW (1991): Mechanism for trichloroethylene vapor sorption onto soil minerals. *J. Environ. Qual.*, 20: 180-188.
- Ou Z, Yediler A, He Y, Jia L, Kettrup A, Sun T (1996): Adsorption of linear alkylbenzene sulfonate (LAS) on soils. *Chemosphere*, 32: 827-839.
- Pagac ES, Prieve DC, Tilton RD (1998): Kinetics and mechanism of cationic surfactant adsorption and coadsorption with cationic polyelectrolytes at the silica-water interface. *Langmuir*, 14: 2333-2342.
- Pan B., Ning P, Xing B (2008): Part IV – sorption of hydrophobic organic contaminants. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 15: 554-564.
- Papadopoulos A, Paton GI, Reid BJ, Semple KT (2007): Prediction of PAH biodegradation in field contaminated soils using a cyclodextrin extraction technique. *J. Environ. Monitor.*, 9: 516-522.
- Paraíba LC, Cerdeira AL, da Silva EF, Martins JS, da Costa Coutinho HL (2003): Evaluation of soil temperature effect on herbicide leaching potential into groundwater in the Brazilian Cerrado. *Chemosphere*, 53: 1087-1095.
- Paria S (2008): Surfactant-enhanced remediation of organic contaminated soil and water. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 138: 24-58.
- Paria S & Khilar KC (2004): A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 110: 75-95.
- Paria S & Yuet PK (2006): Solubilization of naphthalene by pure and mixed surfactants. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45: 3552-3558.
- Paria S & Yuet PK (2007): Adsorption of non-ionic surfactants onto sand and its importance in naphthalene removal. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46: 108-113.
- Park J-H, Feng Y, Cho SY, Voice TC, Boyd SA (2004): Sorbed atrazine shifts into non-desorbable sites of soil organic matter during aging. *Water Res.*, 38: 3881-3892.
- Park J-H, Zhao X, Voice TC (2001): Biodegradation of non-desorbable naphthalene in soils. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 2734-2740.
- Park J-H, Zhao X, Voice TC (2002): Development of a kinetic basis for bioavailability of sorbed naphthalene in soil slurries. *Water Res.*, 36: 1620-1628.
- Park S-K & Bielefeldt AR (2003): Aqueous chemistry and interactive effects on non-ionic surfactant and pentachlorophenol sorption to soil. *Water Res.*, 37: 4663-4672.
- Parks GA (1965): The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo-complex systems. *Chem. Rev.*, 65: 177-198.
- Parks GA (1967): Surface chemistry of oxides in aqueous systems. In: *Equilibrium concepts in aqueous systems* (Stumm W, ed.). Washington, Am. Chem. Soc. *Adv. Chem. Ser.*, 67: 121-160.

- Parris GE (1980): Covalent binding of aromatic amines to humates. 1. Reactions with carbonyls and quinones. *Environ. Sci. Technol.*, 14: 1099-1106.
- Paterson IF, Chowdhry BZ, Carey PJ, Leharne SA (1999a): Examination of the adsorption of ethylene oxide-propylene oxide triblock copolymers to soil. *J. Contam. Hydrol.*, 40: 37-51.
- Paterson IF, Chowdhry BZ, Leharne SA (1999b): Polycyclic aromatic hydrocarbon extraction from a coal tar-contaminated soil using aqueous solutions of nonionic surfactants. *Chemosphere*, 38: 3095-3107.
- Pavlostathis SG & Mathavan GN (1992): Desorption kinetics of selected volatile organic compounds from field contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 532-538.
- Pavel L, Kozák J, Procházka J (1985): *Pohyb rozpustných látek s půdním roztokem*. Vysoká škola zemědělská v Praze, 247 s.
- Peker S, Yapar S, Beşün N (1995): Adsorption behavior of a cationic surfactant on montmorillonite. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, 104: 249-257.
- Peng J & Wan A (1998): Effect of ionic strength on Henry's constants of volatile organic compounds. *Chemosphere*, 36: 2731-2740.
- Pennell KD, Abriola LM, Weber WJ Jr. (1993): Surfactant-enhanced solubilization of residual dodecane in soil columns. 1. Experimental investigation. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 2332-2340.
- Pennell KD, Adinolfi AM, Abriola LM, Diallo MS (1997): Solubilization of dodecane, tetrachloroethylene, and 1,2-dichlorobenzene in micellar solutions of ethoxylated nonionic surfactants. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 1382-1389.
- Pennell KD, Rhue RD, Rao PSC, Johnston CT (1992): Vapor-phase sorption of *p*-xylene and water on soils and clay minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 756-763.
- Perminova IV, Grechishcheva NY, Petrosyan VS (1999): Relationships between structure and binding affinity of humic substances for polycyclic aromatic hydrocarbons: Relevance of molecular descriptors. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 3781-3787.
- Persson NJ, Gustafsson Ö, Bucheli TD, Ishaq R, Næes K, Broman D (2002): Soot-carbon influenced distribution of PCDD/Fs in the marine environment of the Grenlandsfjords, Norway. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 4968-4974.
- Persson NJ, Gustafsson Ö, Bucheli TD, Ishaq R, Næes K, Broman D (2005): Distribution of PCNs, PCBs, and other POPs together with soot and other organic matter in the marine environment of the Grenlandsfjords, Norway. *Chemosphere*, 60: 274-283.
- Peterson MS, Lion LW, Shoemaker CA (1988): Influence of vapor-phase sorption and diffusion on the fate of trichloroethylene in an unsaturated aquifer system. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 571-578.
- Piatt JJ, Backhus DA, Capel PD, Eisenreich SJ (1996): Temperature-dependent sorption of naphthalene, phenanthrene, and pyrene to low organic carbon aquifer sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 751-760.
- Piccolo A & Celano G (1994): Hydrogen-bonding interactions between the herbicide glyphosate and water-soluble humic substances. *Environ. Toxicol. Chem.*, 13: 1737-1741.
- Piccolo A, Celano G, DeSimone C (1992): Interactions of atrazine with humic substances of different origins and their hydrolysed products. *Sci. Total Environ.*, 117/118: 403-412.
- Pierce RH, Olney CE, Felbeck GT Jr (1971): Pesticide adsorption in soils and sediments. *Environ. Lett.*, 1: 157-172.
- Pierce RH, Olney CE, Felbeck GT Jr (1974): *p,p'*-DDT adsorption to suspended particulate matter in sea water. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 38: 1061-1073.
- Pierson HO (1993): *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes*. William Andrew Publishing/Noyes, New Jersey, 399 pp.
- Pignatello JJ (1990): Slowly reversible sorption of aliphatic halocarbons in soils. II. Mechanistic aspects. *Environ. Toxicol. Chem.*, 9: 1117-1126.
- Pignatello JJ (1993): Recent advances in sorption kinetics. In: *Organic substances in soil and water: Natural constituents and their influences on contaminant behaviour* (Beck AJ, Jones KC, Hayes MHB, Mingelgrin U, eds.). The Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp. 128-140.
- Pignatello JJ (1998): Soil organic matter as a nanoporous sorbent of organic pollutants. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 76-77: 445-467.
- Pignatello JJ (2000): The measurement and interpretation of sorption and desorption rates for organic compounds in soil media. *Adv. Agron.*, 69: 1-73.
- Pignatello JJ, Ferrandino FJ, Huang LQ (1993): Elution of aged and freshly added herbicides from a soil. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 1563-1571.
- Pignatello JJ, Frink CR, Marin PA, Droste EX (1990): Field-observed ethylene dibromide in an aquifer after two decades. *J. Contam. Hydrol.*, 5: 195-214.
- Pignatello JJ & Huang LQ (1991): Sorptive reversibility of atrazine and metolachlor residues in field soil samples. *J. Environ. Qual.*, 20: 222-228.

- Pignatello JJ & Lu Y (2002): Demonstration of the conditioning effect in soil organic matter in support of a pore deformation mechanism for sorption hysteresis. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 4553-4561.
- Pignatello JJ & Xing B (1996): Mechanisms of slow sorption of organic chemicals to natural particles. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1-11.
- Piwoni MD & Banerjee P (1989): Sorption of volatile organic solvents from aqueous solution onto subsurface solids. *J. Contam. Hydrol.*, 4: 163-179.
- Podoll RT, Irwin KC, Brendlinger S (1987): Sorption of water-soluble oligomers on sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 562-568.
- Poe SH, Valsaraj KT, Thibodeaux LJ, Springer C (1988): Equilibrium vapor phase adsorption of volatile organic chemicals on dry soils. *J. Hazard. Mater.*, 19: 17-32.
- Poiger H & Schlatter C (1980): Influence of solvents and adsorbents on dermal and intestinal absorption of TCDD. *Food Cosmet. Toxicol.*, 18: 477-481.
- Polubesova T, Chen Y, Navon R, Chefetz B (2008): Interactions of hydrophobic fractions of dissolved organic matter with Fe<sup>3+</sup>- and Cu<sup>2+</sup>-montmorillonite. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 4797-4803.
- Polubesova T, Chen Y, Stefan C, Selle M, Werner P, Chefetz B (2009): Sorption of polyaromatic compounds by organic matter-coated Ca<sup>2+</sup>- and Fe<sup>3+</sup>-montmorillonite. *Geoderma*, 154: 36-41.
- Poole SK & Poole CF (1999): Chromatographic models for the sorption of neutral organic compounds by soil from water and air. *J. Chromatogr. A*, 845: 381-400.
- Posfai M, Gelencser A, Simonics R, Arato K, Li J, Hobbs PV, Buseck PR (2004): Atmospheric tar balls: Particles from biomass and biofuel burning. *J. Geophys. Res. D: Atmospheres*, 109: 1-9.
- Prak DJL (2007): Solubilization of nitrotoluenes in micellar nonionic surfactant solutions. *Chemosphere*, 68: 1961-1967.
- Prak DJL, Abriola LM, Weber WJ Jr, Bocskay KA, Pennell KD (2000): Solubilization rates of *n*-alkanes in micellar solutions of nonionic surfactants. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 476-482.
- Prak DJL & Pritchard PH (2002): Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in micellar nonionic surfactant solutions. *Water Res.*, 36: 3463-3472.
- Prata F, Lavorenti A, Vanderborght J, Burauel P, Vereecken H (2003): Miscible displacement, sorption and desorption of atrazine in a Brazilian oxisol. *Vadose Zone J.*, 2: 728-738.
- Pusino A, Petretto S, Gessa C (2004): Sorption of primisulfuron on soil, and inorganic and organic soil colloids. *Eur. J. Soil Sci.*, 55: 175-182.
- Qiu Y, Cheng H, Xu C, Sheng GD (2008): Surface characteristics of crop-residue-derived black carbon and lead(II) adsorption. *Water Res.*, 42: 567-574.
- Raber B & Kögel-Knaber I (1997): Influence of origin and properties of dissolved organic matter on the partition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). *Eur. J. Soil Sci.*, 48: 443-455.
- Ramsburg CA, Pennell KD, Abriola LM, Daniels G, Drummond CD, Gamache M, Hsu H-L, Petrovskis EA, Rathfelder KM, Ryder JL, Yavaraski TP (2005): Pilot-scale demonstration of surfactant-enhanced PCE solubilization at the Bachman road site. 2. System operation and evaluation. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 1791-1801.
- Ran Y, Xiao B, Huang W, Peng P, Liu D, Fu J, Sheng G (2003): Kerogen in aquifer material and its strong sorption for nonionic organic compounds. *J. Environ. Qual.*, 32: 1701-1709.
- Ran Y, Sun K, Ma X, Wang G, Grathwohl P, Zeng EY (2007): Effect of condensed organic matter on solvent extraction and aqueous leaching of polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and sediments. *Environ. Pollut.*, 148: 529-538.
- Rao BH & Asolekar SR (2001): QSAR models to predict effect of ionic strength on sorption of chlorinated benzenes and phenols at sediment-water interface. *Water Res.*, 35: 3391-3401.
- Rao P & He M (2006): Adsorption of anionic and nonionic surfactant mixtures from synthetic detergents on soils. *Chemosphere*, 63: 1214-1221.
- Rao PSC, Hornsby AG, Kilcrease DP, Nkedi-Kizza P (1985): Sorption and transport of hydrophobic organic chemicals in aqueous and mixed solvent systems: Model development and preliminary evaluation 1. *J. Environ. Qual.*, 14: 376-383.
- Razzaque MM & Grathwohl P (2008): Predicting organic carbon-water partitioning of hydrophobic organic chemicals in soils and sediments based on water solubility. *Water Res.*, 42: 3775-3780.
- Rebhun M, Kalabo R, Grossman L, Manka J, Rav-Acha CH (1992): Sorption of organics on clay and synthetic humic-clay complexes simulating aquifer processes. *Water Res.*, 26: 79-84.
- Reddy CM, Pearson A, Xu L, McNichol AP, Benner BA Jr, Wise SA, Klouda GA, Currie LA, Eglinton TI (2002): Radiocarbon as a tool to apportion the sources of polycyclic aromatic hydrocarbons and black carbon in environmental samples. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 1774-1782.
- Reeves WR, McDonald TJ, Cizmas L, Donnelly KC (2004): Partitioning and desorption behavior of polycyclic aromatic hydrocarbons from disparate sources. *Sci. Total Environ.*, 332: 183-192.

- Regitano JB, Bischoff M, Lee LS, Reichert JM, Turco RF (1997): Retention of imazaquin in soil. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16: 397-404.
- Rehfeld SJ (1970): Solubilization of benzene in aqueous sodium dodecyl sulfate solutions measured by differential spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 74: 117-122.
- Rehfeld SJ (1971): Solubilization of benzene in aqueous cetyltrimethyl ammonium bromide measured by differential spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 75: 3905-3906.
- Reid BJ, Stokes JD, Jones KC, Semple KT (2000): A non-exhaustive cyclodextrin based extraction technique for the evaluation of PAH bioavailability. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 3174-3179.
- Rhodes AH, Dew NM, Semple KT (2008): Relationship between cyclodextrin extraction and biodegradation of phenanthrene in soil. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27: 1488-1495.
- Rhoton FE, Bigham JM, Schulze DG (1993): Properties of iron-manganese nodules from a sequence of eroded fragipan soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 57: 1386-1392.
- Rhoton FE, Bigham JM, Norton LD, Smeck NE (1981): Contribution of magnetite to oxalate-extractable iron in soils and sediments from the Maumee river basin of Ohio. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 45: 645-649.
- Rhue RD, Rao PSC, Smith RC (1988): Vapor-phase adsorption of alkylbenzenes and water on soils and clays. *Chemosphere*, 17, 727-741.
- Rice DW, Grose RD, Michaelsen JC, Dooher BP, MacQueen DH, Cullen SJ, Kastenbergh WE, Everett LG, Marino MA (1995): California leaking underground fuel tank (LUFT) historical case analysis. California Environmental Protection Department, Sacramento.
- Rico-Rico Á, Temara A, Behrends T, Hermens JLM (2009): Effect of sediment properties on the sorption of C<sub>12</sub>-2-LAS in marine and estuarine sediments. *Environ. Pollut.*, 157: 377-383.
- Roberts PV, Goltz MN, MacKay DM (1986): A natural gradient experiment on solute transport in a sand aquifer: 3. retardation estimates and mass balances for organic solutes. *Water Resour. Res.*, 22: 2047-2059.
- Robertson BK & Alexander M (1998): Sequestration of DDT and dieldrin in soil: disappearance of acute toxicity but not the compounds. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17: 1034-1038.
- Robinson KG, Farmer WS, Novak JT (1990): Availability of sorbed toluene in soils for biodegradation by acclimated bacteria. *Water Res.*, 24: 345-350.
- Rockne KJ, Shor LM, Young LY, Taghon GL, Kosson DS (2002): Distributed sequestration and release of PAHs in weathered sediment: The role of sediment structure and organic carbon properties. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 2636-2644.
- Rockne KJ, Taghon GL, Kosson DS (2000): Pore structure of soot deposits from several combustion sources. *Chemosphere*, 41: 1125-1135.
- Rodríguez-Cruz MS, Sánchez-Martín MJ, Sánchez-Camazano M (2005): A comparative study of adsorption of an anionic and a non-ionic surfactant by soils based on physicochemical and mineralogical properties of soils. *Chemosphere*, 61: 56-64.
- Rodríguez-Cruz MS, Sánchez-Martín MJ, Sánchez-Camazano M (2006): Surfactant-enhanced desorption of atrazine and linuron residues as affected by aging of herbicides in soil. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 50: 128-137.
- Rodríguez-Cruz MS, Sánchez-Martín MJ, Andrades MS, Sánchez-Camazano M (2007): Modification of clay barriers with a cationic surfactant to improve the retention of pesticides in soils. *J. Hazard. Mater.*, 139: 363-372.
- Rosen MJ (2004): *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3<sup>rd</sup> edition. John Wiley & Sons, New York, 444 pp.
- Ross SJ Jr, Franzmeier DP, Roth CB (1976): Mineralogy and chemistry of manganese oxides in some Indiana soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40: 137-143.
- Rossi SS & Thomas WH (1981): Solubility behavior of three aromatic hydrocarbons in distilled water and natural seawater. *Environ. Sci. Technol.*, 15: 715-716.
- Rounds SA, Tiffany BA, Pankow JF (1993): Description of gas/particle sorption kinetics with an intraparticle diffusion model: desorption experiments. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 366-377.
- Rouse JD, Sabatini DA, Harwell JH (1993): Minimizing surfactant losses using twin-head anionic surfactants in subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 2072-2078.
- Römkens PFAM & Dolfing J (1998): Effect of Ca on the solubility and molecular size distribution of DOC and Cu binding in soil solution samples. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 363-369.
- Rubino JT & Yalkowsky SH (1987): Cosolvency and cosolvent polarity. *Pharm. Res.*, 4: 220-230.
- Rubio JA, González-Mazo E, Gómez-Parra A (1996): Sorption of linear alkylbenzenesulfonates (LAS) on marine sediment. *Mar. Chem.*, 54: 171-177.
- Rust AJ, Burgess RM, McElroy AE, Cantwell MG, Brownawell BJ (2004): Influence of soot carbon on the bioaccumulation of sediment-bound polycyclic aromatic hydrocarbons by marine benthic invertebrates: an interspecies comparison. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23: 2594-2603.

- Rutherford DW & Chiou CT (1992): Effect of water saturation in soil organic matter on the partition of organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 965-970.
- Rutland MW & Senden TJ (1993): Adsorption of the poly(oxyethylene) nonionic surfactant C12E5 to silica: a study using atomic force microscopy. *Langmuir*, 9: 412-418.
- Rügner H, Kleineidam S, Grathwohl P (1999): Long term sorption kinetics of phenanthrene in aquifer materials. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 1645-1651.
- Sabljić A, Güsten H, Verhaar H, Hermens J (1995): QSAR modelling of soil sorption. Improvements and systematics of  $\log K_{oc}$  versus  $\log K_{ow}$  correlations. *Chemosphere*, 31: 4489-4514.
- Saghir SA, Bartels MJ, Budinsky RA, Harris EE Jr, Clark AJ, Staley JL, Chai Y, Davis JW (2007): Effect of organic carbon content, clay type, and aging on the oral bioavailability of hexachlorobenzene in rats. *Environ. Toxicol. Chem.*, 26: 2420-2429.
- Sahoo D & Smith JA (1997): Enhanced trichloroethene desorption from long-term contaminated soil using Triton X-100 and pH increases. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 1910-1915.
- Sahoo D, Smith JA, Imbrigiotta TE, McLellan HM (1998): Surfactant-enhanced remediation of a trichloroethene-contaminated aquifer. 2. Transport of TCE. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 1686-1693.
- Saito H & Shinoda K (1967): The solubilization of hydrocarbons in aqueous solutions of nonionic surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, 24: 10-15.
- Salloum MJ, Chefetz B, Hatcher PG (2002): Phenanthrene sorption by aliphatic-rich natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 1953-1958.
- Saltzman S, Kliger L, Yaron B (1972): Adsorption-desorption of parathion as affected by soil organic matter. *J. Agric. Food Chem.*, 20: 1224-1226.
- Sander M & Pignatello JJ (2009): Sorption irreversibility of 1,4-dichlorobenzene in two natural organic matter-rich geosorbents. *Environ. Toxicol. Chem.*, 28: 447-457.
- Sanderson H, Brain RA, Johnson DJ, Wilson CJ, Solomon KR (2004): Toxicity classification and evaluation of four pharmaceutical classes: antibiotics, antineoplastics, cardiovascular, and sex hormones. *Toxicology*, 203: 27-40.
- Sánchez-Camazano M, Arienzo M, Sánchez-Martín MJ, Crisanto T (1995): Effect of different surfactants on the mobility of selected non-ionic pesticides in soil. *Chemosphere*, 31: 3793-3801.
- Sánchez-Martín MJ, Dorado MC, del Hoyo C, Rodríguez-Cruz MS (2008): Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays. *J. Hazard. Mater.*, 150: 115-123.
- Schauer JJ & Cass GR (2000): Source apportionment of wintertime gas-phase and particle-phase air pollutants using organic compounds as tracers. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1821-1832.
- Scheffer F & Schachtschabel P (1970): *Lehrbuch der Bodenkunde*. Enke, Stuttgart, 448 pp.
- Schellenberg K, Leuenberger C, Schwarzenbach RP (1984): Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials. *Environ. Sci. Technol.*, 18: 652-657.
- Schindler PW & Stumm W (1987): The surface chemistry of oxides, hydroxides, and oxide minerals. In: *Aquatic surface chemistry* (Stumm W, ed.). Wiley-Interscience, New York, pp. 83-110.
- Schmidt MWI & Noack AG (2000): Black carbon in soils and sediments: analysis, distribution, implications, and current challenges. *Global Biogeochem. Cycles*, 14: 777-793.
- Schmidt MWI, Skjemstad JO, Gehrt E, Kögel-Knaber I (1999): Charred organic carbon in German chernozemic soils. *Eur. J. Soil Sci.*, 50: 351-365.
- Schneider NS, Moseman JA, Sung N (1994): Toluene diffusion in butyl rubber. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Lett.*, 32: 491-499.
- Schnitzer M (1982): Organic matter characterization. In: *Methods of soil analysis. Part 2: chemical and microbiological properties* (Page AL, ed.). American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 581-594.
- Schulze DG (1989): An introduction to soil mineralogy. In: *Minerals in soil environments* (Dixon JB, Weed SB, eds.). Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 1-34.
- Schwarzenbach RP, Gschwend PM, Imboden DM (2003): *Environmental Organic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition. John Wiley & Sons Inc., New York, 1313 pp.
- Schwarzenbach RP & Westall J (1981): Transport of nonpolar organic compounds from surface water to groundwater. Laboratory sorption studies. *Environ. Sci. Technol.*, 15: 1360-1367.
- Schwertmann U & Cornell RM (2000): *Iron Oxides in the Laboratory. Preparation and Characterization*, 2<sup>nd</sup> edition. Wiley-Vch Verlag, Weinheim, 188 pp.
- Schwertmann U & Fanning DS (1976): Iron-manganese concretions in hydrosequences of soils in loess in Bavaria. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40: 731-738.
- Scribner SL, Benzing TR, Sun S, Boyd SA (1992): Desorption and unavailability of aged simazine residues in soil from a continuous corn field. *J. Environ. Qual.*, 21: 115-120.

- Semple KT, Doick KJ, Jones KC, Burauel P, Craven A, Harms H (2004): Defining bioavailability and bioaccessibility of contaminated soil and sediment is complicated. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 228A-231A.
- Semple KT, Doick KJ, Wick LY, Harms H (2007): Microbial interactions with organic contaminants in soil: Definitions, processes and measurement. *Environ. Pollut.*, 150: 166-176.
- Senesi N (1990): Application of electron spin resonance (ESR) spectroscopy in soil chemistry. In: *Advances in Soil Science* (Stewart BA, ed.). Springer-Verlag, New York, pp. 77-130.
- Senesi N (1992): Binding mechanisms of pesticides to soil humic substances. *Sci. Total Environ.*, 123/124: 63-76.
- Senesi N (1993): Nature of interactions between organic chemicals and dissolved humic substances and the influence of environmental factors. In: *Organic substances in soil and water: Natural constituents and their influences on contaminant behaviour* (Beck AJ, Jones KC, Hayes MHB, Mingelgrin U, eds.). The Royal Society of Chemistry, Special Publication No. 135, pp. 73-101.
- Senesi N, D'Orazio V, Miano TM (1995): Adsorption mechanisms of *s*-triazine and bipyridylum herbicides on humic acids from hop field soils. *Geoderma*, 66: 273-283.
- Senesi N, Padovano G, Loffredo E, Testini C (1986): Interactions of amitrole, alachlor and cycloate with humic acids. In: *Proceedings of the Second International Conference on Environmental Contamination*. Amsterdam, pp. 169-171.
- Senesi N & Testini C (1980): Adsorption of some nitrogenated herbicides by soil humic acids. *Soil Sci.*, 130: 314-320.
- Senesi N & Testini C (1982): Physico-chemical investigations of interaction mechanisms between *s*-triazine herbicides and soil humic acids. *Geoderma*, 28: 129-146.
- Senesi N & Testini C (1983a): The environmental fate of herbicides: the role of humic substances. *Ecol. Bull. Stockholm*, 35: 477-490.
- Senesi N & Testini C (1983b): Spectroscopic investigation of electron donor-acceptor processes involving organic free radicals in the adsorption of substituted urea herbicides by humic acids. *Pest. Sci.*, 14: 79-89.
- Senesi N, Testini C, Metta D (1984): Binding of chlorophenoxyalkanoic herbicides from aqueous solution by soil humic acids. In: *Proceedings of the International Conference on Environmental Contamination*. London, pp. 96-101.
- Senesi N, Testini C, Miano TM (1987): Interaction mechanisms between humic acids of different origin and nature and electron donor herbicides: a comparative IR and ESR study. *Org. Geochem.*, 11: 25-30.
- Senftle JT, Landis CR, McLaughlin RL (1993): Organic petrographic approach to kerogen characterization. In: *Organic geochemistry* (Engel MH, Macko SA, eds). Plenum Press, New York.
- Seol Y & Lee LS (2000): Effect of dissolved organic matter in treated effluents on sorption of atrazine and prometryn by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64: 1976-1983.
- Seth R, Mackay D, Muncke J (1999): Estimating the organic carbon partition coefficient and its variability for hydrophobic chemicals. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 2390-2394.
- Seybold CA, McSweeney K, Lowery B (1994): Atrazine adsorption in sandy soils of Wisconsin. *J. Environ. Qual.*, 23: 1291-1297.
- Sharer M, Park J-H, Voice TC, Boyd SA (2003a): Time dependence of chlorobenzene sorption/desorption by soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 67: 1740-1745.
- Sharer M, Park J-H, Voice TC, Boyd SA (2003b): Aging effects on the sorption-desorption characteristics of anthropogenic organic compounds in soil. *J. Environ. Qual.*, 32: 1385-1392.
- Shechter M & Chefetz B (2008): Insights into the sorption properties of cutin and cutan biopolymers. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 1165-1171.
- Shechter M, Xing B, Kopinke FD, Chefetz B (2006): Competitive sorption-desorption behavior of triazine herbicides with plant cuticular fractions. *J. Agric. Food Chem.*, 54: 7761-7768.
- Shen Y-H (1999): Sorption of natural dissolved organic matter on soil. *Chemosphere*, 38: 1505-1515.
- Shen Y-H (2000): Sorption of non-ionic surfactants to soil: the role of soil mineral composition. *Chemosphere*, 41: 711-716.
- Shen Y-H (2001): Preparations of organobentonite using nonionic surfactants. *Chemosphere*, 44: 989-995.
- Shen X, Sun Y, Ma Z, Zhang P, Zhang C, Zhu L (2007): Effects of mixed surfactants on the volatilization of naphthalene from aqueous solutions. *J. Hazard. Mater.*, 140: 187-193.
- Sheng G, Johnston CT, Teppen BJ, Boyd SA (2001): Potential contributions of smectite clays and organic matter to pesticide retention in soils. *J. Agric. Food Chem.*, 49: 2899-2907.
- Sheng G, Xu S, Boyd SA (1996): Mechanism(s) controlling sorption of neutral organic contaminants by surfactant-derived and natural organic matter. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1553-1557.
- Sherbourne HR & Freed VH (1954): Adsorption of 3(*p*-chlorophenyl)-1,1-dimethylurea as a function of soil constituents. *J. Agric. Food Chem.*, 2: 937-939.

- Shiau B-J, Sabatini DA, Harwell JH (1995): Properties of food grade (edible) surfactants affecting subsurface remediation of chlorinated solvents. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 2929-2935.
- Shih Y-H (2007): Sorption of trichloroethylene in humic acid studied by experimental investigations and molecular dynamics simulations. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 71: 1813-1821.
- Shimajima E & Sharma ML (1995): The influence of pore water velocity on transport of sorptive and non-sorptive chemicals through an unsaturated sand. *J. Hydrol.*, 164: 239-261.
- SHMÚ (2002-2006): Hydrologická ročenka, Podzemné vody. Slovenský Hydrometeorologický Ústav, Bratislava.
- Shor LM, Rockne KJ, Taghon GL, Young LY, Kosson DS (2003): Desorption kinetics for field-aged polycyclic aromatic hydrocarbons from sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 1535-1544.
- Si Y, Zhang J, Wang S, Zhang L, Zhou D (2006): Influence of organic amendment on the adsorption and leaching of ethametsulfuron-methyl in acidic soils in China. *Geoderma*, 130: 66-76.
- Silverman SR (1978): Geochemistry and origin of natural heavy-oil deposits. In: *Bitumens, asphalts and tar sands* (Chilingarian GV, Yen TF, eds.). Elsevier Scientific Publishing Company, New York, pp. 17-25.
- Simoneit BRT (2002): Biomass burning – a review of organic tracers for smoke from incomplete combustion. *Appl. Geochem.*, 17: 129-162.
- Simoneit BRT, Schauer JJ, Nolte CG, Oros DR, Elias VO, Fraser MP, Rogge WF, Cass GR (1999): Levoglucosan, a tracer for cellulose in biomass burning and atmospheric particles. *Atmos. Environ.*, 33: 173-182.
- Simpson MJ, Chefetz B, Hatcher PG (2003): Phenanthrene sorption to structurally modified humic acids. *J. Environ. Qual.*, 32: 1750-1758.
- Simpson AJ, Kingery WL, Shaw DR, Spraul M, Humpfer E, Dvortsak P (2001): The application of <sup>1</sup>H HR-MAS NMR spectroscopy for the study of structures and associations of organic components at the solid-aqueous interface of a whole soil. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 3321-3325.
- Singh N (2003): Organic manure and urea effect on metolachlor transport through packed soil columns. *J. Environ. Qual.*, 32: 1743-1749.
- Singh RP, Kumari K, Singh D (1994): Influence of different factors on the adsorption of carbofuran (2,3-dihydro-2,2'-dimethyl-7-N-methyl carbamate) on soils. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 29: 70-79.
- Skjemstad JO, Clarke P, Taylor JA, Oades JM, McClure SG (1996): The chemistry and nature of protected carbon in soils. *Austr. J. Soil Res.*, 34: 251-271.
- Skokanová M & Dercová K (2008): Humínové kyseliny. Pôvod a štruktúra. *Chem. Listy*, 102: 262-268.
- Smith DM & Chughtai AR (1995): The surface structure and reactivity of black carbon. *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspect.*, 105: 47-77.
- Smith JA & Galan A (1995): Sorption of non-ionic organic contaminants to single and dual organic cation bentonite from water. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 685-692.
- Smith JA, Jaffé PR, Chiou CT (1990a): Effect of ten quaternary ammonium cations on tetrachloromethane sorption to clay from water. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1167-1172.
- Smith JA, Chiou CT, Kammer JA, Kile DE (1990b): Effect of soil moisture on the sorption of trichloroethene vapor to vadose-zone soil at Picatinny Arsenal, New Jersey. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 676-683.
- Smith JA, Sahoo D, McLellan HM, Imbrigiotta TE (1997): Surfactant-enhanced remediation of a trichloroethene-contaminated aquifer. 1. Transport of Triton X-100. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 3565-3572.
- Smith SC, Ainsworth CC, Traina SJ, Hicks RJ (1992): Effect of sorption on the biodegradation of quinoline. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 56: 737-746.
- Somasundaran P & Agar GE (1967): The zero point of charge of calcite. *J. Colloid Interface Sci.*, 24: 433-440.
- Somasundaran P & Krishnakumar S (1997): Adsorption of surfactants and polymers at the solid-liquid interface. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 123-124: 491-513.
- Song JZ, Peng PA, Huang W (2002): Black carbon and kerogen in soils and sediments. I. Quantification and characterization. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 3960-3967.
- Sormunen AJ, Koistinen J, Leppänen MT, Kukkonen JVK (2008): Desorption of sediment-associated polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, dibenzofurans, diphenyl ethers and hydroxydiphenyl ethers from contaminated sediment. *Chemosphere*, 72: 1-7.
- Sormunen AJ, Leppänen MT, Kukkonen JVK (2009): Examining the role of temperature and sediment-chemical contact time on desorption and bioavailability of sediment-associated tetrabromodiphenyl ether and benzo(*a*)pyrene. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 72: 1234-1241.
- Sørensen SR, Schultz A, Jacobsen OS, Aamand J (2006): Sorption, desorption and mineralisation of the herbicides glyphosate and MCPA in samples from two Danish soil and subsurface profiles. *Environ. Pollut.*, 141: 184-194.
- Spadotto CA & Hornsby AG (2003): Soil sorption of acidic pesticides: Modeling pH effects. *J. Environ. Qual.*, 32: 949-956.

- Spark KM & Swift RS (2002): Effect of soil composition and dissolved organic matter on pesticide sorption. *Sci. Total Environ.*, 298: 147-161.
- Speight JG (1987): Oxidation and coal structure. In: *Coal science and technology*, Vol. 10 (Volborth A, ed.). Amsterdam, Elsevier, The Netherlands, pp. 183-206.
- Spencer WF & Cliath MM (1970): Desorption of lindane from soil as related to vapor pressure. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 34: 574-578.
- Spencer WF & Cliath MM (1974): Factors affecting vapor loss of trifluralin from soil. *J. Agric. Food Chem.*, 22: 987-991.
- Spencer WF, Cliath MM, Farmer WJ (1969): Vapor density of soil-applied dieldrin as related to soil-water content, temperature, and dieldrin concentration. *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 33: 509-511.
- Sposito G (1989): *The Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York, 277 pp.
- Spurlock FC, Huang K, Van Genuchten MTh (1995): Isotherm nonlinearity and nonequilibrium sorption effects on transport of fenuron and monuron in soil columns. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 1000-1007.
- Squillace PJ, Pankow JF, Korte NE, Zogorsky JS (1997): Review of the environmental behavior and fate of methyl-*t*-butyl ether. *Environ. Toxicol. Chem.*, 16: 1836-1844.
- Stammore BR, Brihac JF, Gilot P (2001): The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon*, 39: 2247-2268.
- Stark FL Jr. (1948): Investigations of chloropicrin as a soil fumigant. *Agric. Exp. Stn. Mem.*, 178: 1-61.
- Steinberg SM, Pignatello JJ, Sawhney BL (1987): Persistence of 1,2-dibromoethane in soils: Entrapment in intraparticle micropores. *Environ. Sci. Technol.*, 21: 1201-1208.
- Steinberg SM, Schmeltzer JS, Kreamer DK (1996): Sorption of benzene and trichloroethylene (TCE) on a desert soil: Effects of moisture and organic matter. *Chemosphere*, 33: 961-980.
- Stenrød M, Perceval J, Benoit P, Almvik M, Bolli PI, Eklo OM, Sveistrup TE, Kværner J (2008): Cold climatic conditions: Effects on bioavailability and leaching of the mobile pesticide metribuzin in a silt loam soil in Norway. *Cold Reg. Sci. Technol.*, 53: 4-15.
- Stevenson FJ (1994): *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. 2<sup>nd</sup> edition. Wiley Interscience, New York, 512 pp.
- Stoessell RK & Byrne PA (1982): Salting-out of methane in single-salt solutions at 25°C and below 800 psi. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1327-1332.
- Stokes JD, Wilkinson A, Reid BJ, Jones KC, Semple KT (2005): Prediction of PAH biodegradation in contaminated soils using an aqueous hydroxypropyl-beta-cyclodextrin extraction technique. *Environ. Toxicol. Chem.*, 24: 1325-1330.
- Stoll J-MA & Giger W (1998): Mass balance for detergent-derived fluorescent whitening agents in surface waters of Switzerland. *Water Res.*, 32: 2041-2050.
- Stott DE, Martin JP, Focht DD, Haider K (1983): Biodegradation, stabilization in humus, and incorporation into soil biomass of 2,4-D and chlorocatechol carbons. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 47: 66-70.
- Strathmann TJ & Jafvert CT (1998): Ion-pair association of substituted phenolates with K<sup>+</sup> in octanol. *Environ. Toxicol. Chem.*, 17: 369-376.
- Strek HJ & Weber JB (1982): Behaviour of polychlorinated biphenyls (PCBs) in soils and plants. *Environ. Pollut. Series A*, 28: 291-312.
- Stroud JL, Rhodes AH, Semple KT, Šimek Z, Hofman J (2008): Using supercritical fluid extraction to measure the desorption and bioaccessibility of phenanthrene in soils. *Environ. Pollut.*, 156: 664-670.
- Stumm W (1992): *Chemistry of the Solid-Water Interface*. Wiley Interscience, New York, 428 pp.
- Stumm W & Morgan JJ (1981): *Aquatic Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition. John Wiley & Sons, New York, 780 pp.
- Sullivan JD Jr & Felbeck GT Jr (1968): A study of the interaction of *s*-triazine herbicides with humic acids from three different soils. *Soil Sci.*, 106: 42-52.
- Sun H, Wu W, Wang L (2009): Phenanthrene partitioning in sediment-surfactant-fresh/saline water systems. *Environ. Pollut.*, 157: 2520-2528.
- Sun H & Zhou Z (2008): Impacts of charcoal characteristics on sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, 71: 2113-2120.
- Sun H-W & Li J-G (2005): Availability of pyrene in unaged and aged soils to earthworm uptake, butanol extraction and SFE. *Water Air Soil Pollut.*, 166: 353-365.
- Sun H-W, Tateda M, Ike M, Fujita M (2003): Short- and long-term sorption/desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons onto artificial solids: effects of particle and pore sizes and organic matters. *Water Res.*, 37: 2960-2968.
- Sun K, Ran Y, Yang Y, Xing B (2008): Sorption of phenanthrene by nonhydrolyzable organic matter from different size sediments. *Environ. Sci. Technol.*, 42: 1961-1966.
- Sun S, Inskeep WP, Boyd SA (1995): Sorption of nonionic organic compounds in soil-water systems containing a micelle-forming surfactant. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 903-913.



- Sundelin B, Eriksson-Wiklund AK, Lithner G, Gustafsson Ö (2004): Evaluation of the role of black carbon in attenuating bioaccumulation of PAHs from field contaminated sediments. *Environ. Toxicol. Chem.*, 23: 2611-2617.
- Suter MJ-F, Riediker S, Giger W (1999): Selective determination of aromatic sulfonates in landfill leachates and groundwater using microbore liquid chromatography coupled with mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 71: 897-904.
- Suzuki T, Kondo H, Yaguchi K, Maki T, Suga T (1998): Estimation of leachability and persistence of pesticides at golf courses from point-source monitoring and model to predict pesticide leaching to groundwater. *Environ. Sci. Technol.*, 32: 920-929.
- Svab M, Kubal M, Müllerová M, Raschman R (2009): Soil flushing by surfactant solution: Pilot-scale demonstration of complete technology. *J. Hazard. Mater.*, 163: 410-417.
- Swe MM, Yu LE, Hung K-C, Chen B-H (2006): Solubilization of selected polycyclic aromatic compounds by nonionic surfactants. *J. Surfactants Deterg.*, 9: 237-244.
- Swift RS (1996): Organic matter characterization [Chapter 35]. In: *Methods of soil analysis. Part 3: chemical methods* (Page AL, ed.). Soil Science Society of America and American Society of Agronomy, Madison, WI, USA, pp. 1011-1069.
- Szecsody JE & Bales RC (1989): Sorption kinetics of low-molecular-weight hydrophobic organic compounds on surface-modified silica. *J. Contam. Hydrol.*, 4: 181-203.
- Szecsody JE & Bales RC (1991): Temperature effects on chlorinated-benzene sorption to hydrophobic surfaces. *Chemosphere*, 22: 1141-1151.
- Szolar OHJ, Rost H, Hirman D, Hasinger M, Braun R, Loibner AP (2004): Sequential supercritical fluid extraction (SSFE) for estimating the availability of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons in historically polluted soils. *J. Environ. Qual.*, 33: 80-88.
- Šály R & Mihálik A (1971): Výskyt alofánu a možnosti jeho určenia v niektorých pôdach stredného Slovenska. *Mineralia Slov.*, 3(10): 135-144.
- Šucha V (2001): *Íly v geologických procesoch*. Univerzita Komenského v Bratislave, 159 s.
- Tait JM, Yoshinaga N, Mitchell BD (1978): The occurrence of imogolite in some Scottish soils. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 24: 145-151.
- Tan WF, Liu F, Li YH, He JZ, Li XY (2000): Mineralogy of manganese oxides in iron-manganese nodules of several main types of soils in China. *Pedosphere*, 10: 265-274.
- Taylor RM, McKenzie RM, Norrish K (1964): The mineralogy and chemistry of manganese in some Australian soils. *Aust. J. Soil Res.*, 2: 235-248.
- Taylor GH, Teichmüller M, Davis A, Diessel CFK, Littke R, Robert P (1998): *Organic Petrology*. Gebrüder Bornträger, Berlin, 704 pp.
- Tekrony MC & Ahlert RC (2001): Adsorption of chlorinated hydrocarbon vapors onto soil in the presence of water. *J. Hazard. Mater.*, 84: 135-146.
- ten Hulscher ThEM & Cornelissen G (1996): Effect of temperature on sorption equilibrium and sorption kinetics of organic micropollutants – a review. *Chemosphere*, 32: 609-626.
- ten Hulscher, ThEM, Postma J, den Besten PJ, Stroomberg GJ, Belford A, Wegener JW, Faber JH, van der Pol JJC, Hendriks AJ, van Noort PCM (2003): Tenax extraction mimics benthic and terrestrial bioavailability of organic compounds. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22: 2258-2265.
- Theng BKG, Greenland DJ, Quirk JP (1967): Adsorption of alkylammonium cations by montmorillonite. *Clay Miner.*, 7: 1-17.
- Thibaud C, Erkey C, Akgerman A (1993): Investigation of the effect of moisture on the sorption and desorption of chlorobenzene and toluene from soil. *Environ. Sci. Technol.*, 27: 2373-2380.
- Thiele-Bruhn S (2003): Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. *J. Plant Nutr. Soil Sci.*, 166: 145-167.
- Thomann RV, Connolly JP, Parkerton TF (1992): An equilibrium model of organic chemical accumulation in aquatic food webs with sediment interaction. *Environ. Toxicol. Chem.*, 11: 615-629.
- Thomann RV & Komlos J (1999): Model of biota-sediment accumulation factor for polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.*, 18: 1060-1068.
- Thorsen WA, Cope WG, Shea D (2004): Bioavailability of PAHs: Effects of soot carbon and PAH source. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 2029-2037.
- Thorstensen CW, Lode O, Eklo OM, Christiansen A (2001): Sorption of bentazone, dichlorprop, MCPA and propiconazole in reference soils from Norway. *J. Environ. Qual.*, 30: 2046-2052.
- Thurman EM (1985): *Organic Geochemistry of Natural Waters*. Martinus Nijhoff/Dr W. Junk Publishers, Dordrecht, 497 pp.
- Thurston R (1953): The effects of some soil characteristics on DDT phytotoxicity. *J. Econ. Entomol.*, 46: 545-550.

- Timpson ME, Lee SY, Ammons JT, Foss JE (1996): Mineralogical investigation of soils formed in calcareous gravelly alluvium, eastern Crete, Greece. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 60: 299-308.
- Tipping E (1981): The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45: 191-199.
- Tissot BP & Welte DH (1984): *Petroleum Formation and Occurrence*, 2<sup>nd</sup> edition, Springer, Berlin, 699 pp.
- Todorov PD, Kralchevsky PA, Denkov ND, Broze G, Mehreteab A (2002): Kinetics of solubilization of *n*-decane and benzene by micellar solutions of sodium dodecyl sulfate. *J. Colloid Interface Sci.*, 245: 371-382.
- Tokiwa F (1968): Solubilization behavior of sodium dodecylpolyoxyethylene sulfates in relation to their polyoxyethylene chain lengths. *J. Phys. Chem.*, 72: 1214-1217.
- Torn LH, de Keizer A, Koopal LK, Lyklema J (2003): Mixed adsorption of poly(vinylpyrrolidone) and sodium dodecylbenzenesulfonate on kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.*, 260: 1-8.
- Travis CC & MacInnis JM (1992): Vapor extraction of organics from subsurface soils. Is it effective? *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1885-1887.
- Treiner C, Khodja AA, Fromon M (1987): Micellar solubilization of 1-pentanol in binary surfactant solutions: a regular solution approach. *Langmuir*, 3: 729-735.
- Tremblay L, Kohl SD, Rice JA, Gagné J-P (2005): Effects of temperature, salinity, and dissolved humic substances on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to estuarine particles. *Mar. Chem.*, 96: 21-34.
- Tremp J, Mattrel P, Fingler S, Giger W (1993): Phenols and nitrophenols as tropospheric pollutants: Emissions from automobile exhausts and phase transfer in the atmosphere. *Water Air Soil Pollut.*, 68: 113-123.
- Tričković J, Ivančev-Tumbas I, Dalmacija B, Nikolić A, Trifunović S (2007): Pentachlorobenzene sorption onto sediment organic matter. *Org. Geochem.*, 38: 1757-1769.
- Turner A (2003): Salting out of chemicals in estuaries: implications for contaminant partitioning and modelling. *Sci. Total Environ.*, 314-316: 599-612.
- Turner A & Rawling MC (2000): The behaviour of di-(2-ethylhexyl) phthalate in estuaries. *Mar. Chem.*, 68: 203-217.
- Turner A & Rawling MC (2001): The influence of salting out on the sorption of neutral organic compounds in estuaries. *Wat. Res.*, 35: 4379-4389.
- Turner A & Tyler AO (1997): Modelling adsorption and desorption processes in estuaries. In: *Biogeochemistry of intertidal sediments* (Jickells TD, Rae JE, eds.). Cambridge University Press, Cambridge, pp. 42-58.
- Tyler AO & Millward GE (1996): Distribution and partitioning of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins, polychlorinated dibenzofurans and polychlorinated biphenyls in the Humber Estuary, UK. *Mar. Pollut. Bull.*, 32: 397-402.
- Umbreit TH, Hesse EJ, Gallo MA (1986): Bioavailability of dioxin in soil from a 2,4,5-T manufacturing site. *Science*, 232: 497-499.
- Unger DR, Lam TT, Schaefer CE, Kosson DS (1996): Predicting the effect of moisture on vapor-phase sorption of volatile organic compounds to soils. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 1081-1091.
- Upchurch RP & Mason DD (1962): The influence of soil organic matter on the phytotoxicity of herbicides. *Weeds*, 10: 9-14.
- Upchurch RP & Pierce WC (1958): The leaching of monuron from Lakeland sand soil. Part II. The effect of soil temperature, organic matter, soil moisture, and amount of herbicide. *Weeds*, 6: 24-33.
- Urano K, Saito M, Murata C (1984): Adsorption of surfactants on sediments. *Chemosphere*, 13: 293-300.
- Ussawarujikulchai A, Laha S, Tansel B (2008): Synergistic effects of organic contaminants and soil organic matter on the soil-water partitioning and effectiveness of a nonionic surfactant (Triton X-100). *Bioremed. J.*, 12, 88-97.
- Uyttebroek M, Ortega-Calvo JJ, Breugelmans P, Springael D (2006): Comparison of mineralization of solid-sorbed phenanthrene by polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH)-degrading *Mycobacterium* spp. and *Sphingomonas* spp. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 21: 201-213.
- Vandenbroucke M, Pelet R, Debyser Y (1985) Geochemistry of humic substances in marine sediments. In: *Humic substances in soil, sediment, and water* (Aiken GR, McKnight DM, Wershaw RL, MacCarthy P, eds.). John Wiley & Sons, New York, pp. 249-273.
- van Krevelen DW (1993): *Coal*. Elsevier, Amsterdam, 979 pp.
- van Loosdrecht MCM, Lyklema J, Norde W, Zehnder AJB (1990): Influence of interfaces on microbial activity. *Microbiol. Rev.*, 54: 75-87.
- van Noort PCM (2003): A thermodynamics-based estimation model for adsorption of organic compounds by carbonaceous materials in environmental sorbents. *Environ. Toxicol. Chem.*, 22: 1179-1188.
- van Noort PCM, Cornelissen G, ten Hulscher ThEM, Vrind BA, Rigterink H, Belfroid A (2003): Slow and very slow desorption of organic compounds from sediment: Influence of sorbate planarity. *Water Res.*, 37: 2317-2322.

- van Noort PCM, Jonker MTO, Koelmans AA (2004): Modeling maximum adsorption capacities of soot and soot-like materials for PAHs and PCBs. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 3305-3309.
- Varanasi U, Reichert WL, Stein JE, Brown DW, Sanborn HR (1985): Bioavailability and biotransformation of aromatic hydrocarbons in benthic organisms exposed to sediment from an urban estuary. *Environ. Sci. Technol.*, 19: 836-841.
- Vasudevan D & Cooper EM (2004): 2,4-D sorption in iron oxide-rich soils: Role of soil phosphate and exchangeable Al. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 163-170.
- Vasudevan D, Cooper EM, Van Exem OL (2002): Sorption-desorption of ionogenic compounds at the mineral-water interface: Study of metal oxide-rich soils and pure-phase minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 36: 501-511.
- Verardo DJ & Ruddiman WF (1996): Late Pleistocene charcoal in tropical Atlantic deep-sea sediments: climatic and geochemical significance. *Geology*, 24: 855-857.
- Verge C, Moreno A, Bravo J, Berna JL (2001): Influence of water hardness on the bioavailability and toxicity of linear alkylbenzene sulphonate (LAS). *Chemosphere*, 44: 1749-1757.
- Villaverde J, Kah M, Brown CD (2008): Adsorption and degradation of four acidic herbicides in soils from southern Spain. *Pest. Manag. Sci.*, 64: 703-710.
- Voice TC & Weber WJ (1983): Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids – I. Theory and background. *Water Res.*, 17: 1433-1441.
- von Oepen B, Kördel W, Klein W (1991): Sorption of nonpolar and polar compounds to soils: Processes, measurements and experience with the applicability of the modified OECD-Guideline 106. *Chemosphere*, 22: 285-304.
- Vowles PD & Mantoura RFC (1987): Sediment-water partition coefficients and HPLC retention factors of aromatic hydrocarbons. *Chemosphere*, 16: 109-116.
- Vryzas Z, Papadopoulou-Mourkidou E, Soulios G, Prodromou K (2007): Kinetics and adsorption of metolachlor and atrazine and the conversion products (deethylatrazine, deisopropylatrazine, hydroxyatrazine) in the soil profile of a river basin. *Eur. J. Soil Sci.*, 58: 1186-1199.
- Wada K (1977): Allophane and imogolite. Chapter 16. In: *Minerals in soil environments* (Dixon JB, Weed SB, Kittrick JA, Milford MH, White JL, eds.). Soil Science Society of America, Madison, WI, USA.
- Wade P (1954): Soil fumigation. I. The sorption of ethylene dibromide by soils. *J. Sci. Food Agric.*, 5: 184-192.
- Wagner J, Chen H, Brownawell JB, Westall JC (1994): Use of cationic surfactants to modify soil surfaces to promote sorption and retard migration of hydrophobic organic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, 28: 231-237.
- Walker A, Rodriguez-Cruz MS, Mitchell MJ (2005): Influence of ageing of residues on the availability of herbicides for leaching. *Environ. Pollut.*, 133: 43-51.
- Walters RW & Guiseppi-Elie A (1988): Sorption of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-*p*-dioxin to soils from water/methanol mixtures. *Environ. Sci. Technol.*, 22: 819-825.
- Wang C-J, Li Z, Jiang W-T, Jean J-S, Liu C-C (2010): Cation exchange interaction between antibiotic ciprofloxacin and montmorillonite. *J. Hazard. Mater.*, 183: 309-314.
- Wang FY, Chen JS, Chen HL, Forsling W (1997): Surface properties of natural aquatic sediments. *Water Res.*, 31: 1796-1800.
- Wang H, He M, Lin C, Quan X, Guo W, Yang Z (2007): Monitoring and assessment of persistent organochlorine residues in sediments from the Daliaohe river watershed, northeast of China. *Environ. Monitor. Assess.*, 133: 231-242.
- Wang J, Han B, Dai M, Yan H, Li Z, Thomas RK (1999): Effects of chain length and structure of cationic surfactants on the adsorption onto Na-kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.*, 213: 596-601.
- Wang P & Keller AA (2008): Partitioning of hydrophobic pesticides within soil-water-surfactant systems. *Water Res.*, 42: 2093-2101.
- Wang P & Keller AA (2009a): Sorption and desorption of atrazine and diuron onto water dispersible soil primary size fractions. *Water Res.*, 43: 1448-1456.
- Wang P & Keller AA (2009b): Partitioning of hydrophobic pesticides within a soil-water-anionic surfactant system. *Water Res.*, 43: 706-714.
- Wang C, Ross GJ, Protz R (1989): Effect of crystalline iron oxides on development and classification of podzolic soils in western Labrador, Newfoundland. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 870-875.
- Watson JR, Posner AM, Quirk JP (1973): Adsorption of the herbicide 2,4-D on goethite. *J. Soil Sci.*, 24: 503-511.
- Wauchope RD, Yeh S, Linders JBHJ, Kloskowski R, Tanaka K, Rubin B, Katayama A, Kördel W, Gerstl Z, Lane M, Unsworth JB (2002): Pesticide soil sorption parameters: theory, measurement, uses, limitations and reliability. *Pest Manag. Sci.*, 58: 419-445.
- Wauchope RD, Savage KE, Koskinen WC (1983): Adsorption-desorption equilibria of herbicides in soil: naphthalene as a model compound for entropy-enthalpy effects. *Weed Sci.*, 31: 744-751.

- Wängnerud P, Berling D, Olofsson G (1995): Adsorption of alkyltrimethylammonium bromides on silica: Calorimetric study of effect of coions. *J. Colloid Interface Sci.*, 169: 365-375.
- Weber JB (1993): Ionization and sorption of fomesafen and atrazine by soils and soil constituents. *Pestic. Sci.*, 39: 31-38.
- Weber JB (1972): Interaction of organic pesticides with particulate matter in aquatic and soil systems. *Adv. Chem. Ser.*, 111: 55-120.
- Weber WJ Jr & Huang W (1996): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 4. Intraparticle heterogeneity and phase-distribution relationships under nonequilibrium conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 30: 881-888.
- Weber WJ Jr & Miller CT (1988): Modeling the sorption of hydrophobic contaminants by aquifer materials. I. Rates and equilibria. *Water Res.*, 22: 457-464.
- Weber WJ Jr & Young TM (1997): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 6. Mechanistic implications of desorption under supercritical fluid conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 1686-1691.
- Weber WJ Jr, LeBoeuf EJ, Young TM, Huang W (2001): Contaminant interactions with geosorbent organic matter: Insights drawn from polymer sciences. *Water Res.*, 35: 853-868.
- Weber WJ Jr, McGinley PM, Katz LE (1992): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 1. Conceptual basis and equilibrium assessments. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 1955-1962.
- Weber WJ Jr, Voice TC, Pirbazari M, Hunt GE, Ulanoff DM (1983): Sorption of hydrophobic compounds by sediments, soils and suspended solids – II. Sorbent evaluation studies. *Water Res.*, 17: 1443-1452.
- Weber JB, Weed SB, Ward TM (1969): Adsorption of *s*-triazines by soil organic matter. *Weed Sci.*, 17: 417-421.
- Weed SB & Weber JB (1974): Pesticide-organic matter interactions. In: *Pesticides in soil and water* (Guenzi WD, ed.). Soil Science Society of America, Madison, WI, USA, pp. 39-66.
- Weil L, Duré G, Quentin KE (1974): Wasserlöslichkeit von insektiziden chlorierten Kohlenwasserstoffen und polychlorierten Biphenylen im Hinblick auf eine Gewässerbelastung mit diesen Stoffen. *Z. Wasser Abwasser Forsch.*, 7: 169-175.
- Weissmahr KW, Haderlein SB, Schwarzenbach RP, Hany R, Nüesch R (1997): *In Situ* spectroscopic investigations of adsorption mechanisms of nitroaromatic compounds at clay minerals. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 240-247.
- Wen CS, Chilingarian GV, Yen TF (1978): Properties and structure of bitumens. In: *Bitumens, asphalts and tar sands* (Chilingarian GV, Yen TF, eds.). Elsevier Scientific Publishing Company, New York, pp. 155-190.
- Wen B, Huang R-X, Li R-J, Gong P, Zhang S, Pei Z-G, Fang J, Shan X-Q, Khan SU (2009): Effects of humic acid and lipid on the sorption of phenanthrene on char. *Geoderma*, 150: 202-208.
- Werth CJ & Reinhard M (1997): Effects of temperature on trichloroethylene desorption from silica gel and natural sediments: 2. Kinetics. *Environ. Sci. Technol.*, 31: 697-703.
- West CC & Harwell JH (1992): Surfactants and subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 26: 2324-2330.
- West CW, Kosian PA, Mount DR, Makynen EA, Pasha MS, Sibley PK, Ankley GT (2001): Amendment of sediments with a carbonaceous resin reduces bioavailability of polycyclic aromatic hydrocarbons. *Environ. Toxicol. Chem.*, 20: 1104-1111.
- Westall JC, Leuenberger C, Schwarzenbach RP (1985): Influence of pH and ionic strength on the aqueous–nonaqueous distribution of chlorinated phenols. *Environ. Sci. Technol.*, 19: 193-198.
- Westall JC, Chen H, Zhang W, Brownawell BJ (1999): Sorption of linear alkylbenzenesulfonates on sediment materials. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 3110-3118.
- Whitehouse BG (1984): The effects of temperature and salinity on the aqueous solubility of polynuclear aromatic hydrocarbons. *Mar. Chem.*, 14: 319-332.
- Wild SR, Waterhouse KS, McGrath SP, Jones KC (1990): Organic contaminants in an agricultural soil with a known history of sewage sludge amendments: polynuclear aromatic hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.*, 24: 1706-1711.
- Williams DJA & Williams KP (1978): Electrophoresis and zeta potential of kaolinite. *J. Colloid Interface Sci.*, 65: 79-87.
- Williams CF, Letey J, Farmer WJ (2002): Molecular weight of dissolved organic matter–napropamide complex transported through soil columns. *J. Environ. Qual.*, 31: 619-627.
- Wong CS, Capel PD, Nowell LH (2001): National-scale, field-based evaluation of the biota-sediment accumulation factor model. *Environ. Sci. Technol.*, 35: 1709-1715.
- Woo SH & Park JM (2001): Evaluation of the interaction between biodegradation and sorption of phenanthrene in soil-slurry system. *Biotechnol. Bioeng.*, 73: 12-24.
- Wood AL, Bouchard DC, Brusseau ML, Rao PSC (1990): Cosolvent effects on sorption and mobility of organic contaminants in soils. *Chemosphere*, 21: 575-587.

- Wu Q, Blume H-P, Rexilius L, Fölschow M, Schleuss U (2000): Sorption of atrazine, 2,4-D, nitrobenzene and pentachlorophenol by urban and industrial wastes. *Eur. J. Soil Sci.*, 51: 335-344.
- Wu SC, Gschwend PM (1986): Sorption kinetics of hydrophobic organic compounds to natural sediments and soils. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 717-725.
- Xia G (1998): Sorption behavior of nonpolar organic chemicals on natural sorbents. PhD Thesis, The John's Hopkins University, Baltimore, MD, USA.
- Xia G & Ball WP (1999): Adsorption-partitioning uptake of nine low-polarity organic chemicals on a natural sorbent. *Environ. Sci. Technol.*, 33: 262-269.
- Xia X, Li Y, Zhou Z, Feng C (2010): Bioavailability of adsorbed phenanthrene by black carbon and multi-walled carbon nanotubes to *Agrobacterium*. *Chemosphere*, 78: 1329-1336.
- Xiarchos I & Doulia D (2006): Effect of nonionic surfactants on the solubilization of alachlor. *J. Hazard. Mater.*, 136: 882-888.
- Xie W-H, Shiu W-Y, Mackay D (1997): A review of the effect of salts on the solubility of organic compounds in seawater. *Mar. Environ. Res.*, 44: 429-444.
- Xing B (2001): Sorption of naphthalene and phenanthrene by soil humic acids. *Environ. Pollut.*, 111: 303-309.
- Xing B, McGill WB, Dudas MJ (1993): Thermodynamic parameters for pentachlorophenol sorption on montmorillonite in aqueous suspensions. *Chemosphere*, 26: 1311-1324.
- Xing B & Pignatello JJ (1996): Time-dependent isotherm shape of organic compounds in soil organic matter: Implications for sorption mechanism. *Environ. Toxicol. Chem.*, 15: 1282-1288.
- Xu Y, Gan J, Wang Z, Spurlock F (2008c): Effect of aging on desorption kinetics of sediment-associated pyrethroids. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27: 1293-1301.
- Xu C, Liu W, Sheng GD (2008b): Burned rice straw reduces the availability of clomazone to barnyardgrass. *Sci. Total Environ.*, 392: 284-289.
- Xu D, Zhu S, Chen H, Li F (2006): Structural characterization of humic acids isolated from typical soils of China and their adsorption characteristics to phenanthrene. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 276: 1-7.
- Xu S & Boyd SA (1994): Cation exchange chemistry of hexadecyltrimethylammonium in a subsoil containing vermiculite. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 58: 1382-1391.
- Xu S & Boyd SA (1995a): Cationic surfactant sorption to a vermiculitic subsoil via hydrophobic bonding. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 312-320.
- Xu S & Boyd SA (1995b): Alternative model for cationic surfactant adsorption by layer silicates. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 3022-3028.
- Xu S & Boyd SA (1995c): Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates. *Langmuir*, 11: 2508-2514.
- Xu XR & Li XY (2008): Adsorption behaviour of dibutyl phthalate on marine sediments. *Mar. Pollut. Bull.*, 57: 403-408.
- Xu XR & Li XY (2009): Sorption behaviour of benzyl butyl phthalate on marine sediments: Equilibrium assessments, effects of organic carbon content, temperature and salinity. *Mar. Chem.*, 115: 66-71.
- Xu XR, Wang YX, Li XY (2008a): Sorption behavior of bisphenol A on marine sediments. *J. Environ. Sci. Health Part A*, 43: 239-246.
- Yalkowsky SH, Amidon GL, Zografi D, Flinn GL (1975): Solubility of nonelectrolytes in polar solvents III: Alkyl *p*-aminobenzoates in polar and mixed solvents. *J. Pharm. Sci.*, 64: 48-52.
- Yalkowsky SH, Valvani SC, Amidon GL (1976): Solubility of nonelectrolytes in polar solvents IV: Nonpolar drugs in mixed solvents. *J. Pharm. Sci.*, 65: 1488-1494.
- Yamamoto H, Liljestrand HM, Shimizu Y, Morita M (2003): Effects of physical – chemical characteristics on the sorption of selected endocrine disruptors by dissolved organic matter surrogates. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 2646-2657.
- Yang C, Huang W, Xiao B, Yu Z, Peng P, Fu J, Sheng G (2004): Intercorrelations among degree of geochemical alterations, physicochemical properties, and organic sorption equilibria of kerogen. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4396-4408.
- Yang K, Zhu L, Zhao B (2005b): Minimizing losses of nonionic and anionic surfactants to a montmorillonite saturated with calcium using their mixtures. *J. Colloid Interface Sci.*, 291: 59-66.
- Yang K, Zhu L, Xing B (2007): Sorption of sodium dodecylbenzene sulfonate by montmorillonite. *Environ. Pollut.*, 145: 571-576.
- Yang RQ, Lv AH, Shi JB, Jiang GB (2005a): The levels and distribution of organochlorine pesticides (OCPs) in sediments from the Haihe River, China. *Chemosphere*, 61: 347-354.
- Yang W, Duan L, Zhang N, Zhang C, Shipley HJ, Kan AT, Tomson MB, Chen W (2008c): Resistant desorption of hydrophobic organic contaminants in typical chinese soils: Implications for long-term fate and soil quality standards. *Environ. Toxicol. Chem.*, 27: 235-242.

- Yang Y & Sheng G (2003): Enhanced pesticide sorption by soils containing particulate matter from crop residue burns. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 3635-3639.
- Yang Y, Sheng G, Huang M (2006): Bioavailability of diuron in soil containing wheat-straw-derived char. *Sci. Total Environ.*, 354: 170-178.
- Yang Y, Hofmann T, Pies C, Grathwohl P (2008a): Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to carbonaceous materials in a river floodplain soil. *Environ. Pollut.*, 156: 1357-1363.
- Yang Y, Ligouis B, Pies C, Grathwohl P, Hofmann T (2008b): Occurrence of coal and coal-derived particle-bound polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in a river floodplain soil. *Environ. Pollut.*, 151: 121-129.
- Yeom IT, Ghosh MM, Cox CD, Robinson KG (1995): Micellar solubilization of polynuclear aromatic hydrocarbons in coal tar-contaminated soils. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 3015-3021.
- Yoshinaga N & Aomine S (1962): Allophane in some Andosols. *Soil Sci. Plant Nutr.*, 8: 6-13.
- Young TM & Weber WJ Jr (1995): A distributed reactivity model for sorption by soils and sediments. 3. Effects of diagenetic processes on sorption energetics. *Environ. Sci. Technol.*, 29: 92-97.
- Yu Z, Huang W, Song J, Qian Y, Peng P (2006): Sorption of organic pollutants by marine sediments: Implication for the role of particulate organic matter. *Chemosphere*, 65: 2493-2501.
- Yu X-Y, Ying G-G, Kookana RS (2009): Reduced plant uptake of pesticides with biochar additions to soil. *Chemosphere*, 76: 665-671.
- Yuan S, Shu Z, Wan J, Lu X (2007): Enhanced desorption of hexachlorobenzene from kaolin by single and mixed surfactants. *J. Colloid Interface Sci.*, 314: 167-175.
- Zachara JM, Ainsworth CC, Cowan CE, Resch CT (1989): Adsorption of chromate by subsurface soil horizons. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 53: 418-428.
- Zachara JM, Ainsworth CC, Felice LJ, Resch CT (1986): Quinoline sorption to subsurface materials: Role of pH and retention of the organic cation. *Environ. Sci. Technol.*, 20: 620-627.
- Zajac J, Trompette JL, Partyka S (1996): Adsorption of cationic surfactants on a hydrophilic silica surface at low surface coverages: Effects of the surfactant alkyl chain and exchangeable sodium cations at the silica surface. *Langmuir*, 12: 1357-1367.
- Zanini GP, Maneiro C, Waiman C, Galantini JA, Rosell RA (2009): Adsorption of metsulfuron-methyl on soils under no-till system in semiarid Pampean Region, Argentina. *Geoderma*, 149: 110-115.
- Zeng G, Zhang C, Huang G, Yu J, Wang Q, Li J, Xi B, Liu H (2006): Adsorption behavior of bisphenol A on sediments in Xiangjiang River, Central-south China. *Chemosphere*, 65: 1490-1499.
- Zepp RG, Baughman GL, Schlotzhauer PF (1981): Comparison of photochemical behavior of various humic substances in water: I. sunlight induced reactions of aquatic pollutants photosensitized by humic substances. *Chemosphere*, 10: 109-117.
- Zhao B & Zhu L (2006): RETRACTED: Solubilization of DNAPLs by mixed surfactant: Synergism and solubilization capacity. *J. Hazard. Mater.*, 136: 513-519.
- Zhao B, Zhu L, Li W, Chen B (2005): Solubilization and biodegradation of phenanthrene in mixed anionic-nonionic surfactant solutions. *Chemosphere*, 58: 33-40.
- Zhao XK, Yang GP, Wang YJ (2004): Adsorption of dimethyl phthalate on marine sediments. *Water Air Soil Pollut.*, 157: 179-192.
- Zhang W-X & Bouwer EJ (1997): Biodegradation of benzene, toluene and naphthalene in soil-water slurry microcosms. *Biodegradation*, 8: 167-175.
- Zhang W-X, Bouwer EJ, Ball WP (1998): Bioavailability of hydrophobic organic contaminants: effects and implications of sorption-related mass transfer on bioremediation. *Groundwater Monitor. Res.*, Winter: 126-138.
- Zhang P, Sheng G, Wolf DC, Feng Y (2004): Reduced biodegradation of benzonitrile in soil containing wheat-residue-derived ash. *J. Environ. Qual.*, 33: 868-872.
- Zhang P-C & Sparks DL (1993): Kinetics of phenol and aniline adsorption and desorption on an organo-clay. *Soil. Sci. Soc. Am. J.*, 57: 340-345.
- Zhang M & Zhu L (2010): Effect of SDBS-Tween 80 mixed surfactants on the distribution of polycyclic aromatic hydrocarbons in soil-water system. *J. Soils Sediments*, 10: 1123-1130.
- Zhang Y, Zhu D, Yu H (2008): Sorption of aromatic compounds to clay mineral and model humic substance-clay complex: Effects of solute structure and exchangeable cation. *J. Environ. Qual.*, 37: 817-823.
- Zhou JL & Liu YP (2000): Kinetics and equilibria of the interactions between diethylhexyl phthalate and sediment particles in simulated estuarine systems. *Mar. Chem.*, 71: 165-176.
- Zhou JL & Rowland SJ (1997): Evaluation of the interactions between hydrophobic organic pollutants and suspended particles in estuarine waters. *Water Res.*, 31: 1708-1718.
- Zhou M & Rhue RD (2000): Screening commercial surfactants suitable for remediating DNAPL source zones by solubilization. *Environ. Sci. Technol.*, 34: 1985-1990.

- Zhou W & Zhu L (2004): Solubilization of pyrene by anionic-nonionic mixed surfactants. *J. Hazard. Mater.*, 109: 213-220.
- Zhou W & Zhu L (2007a): Efficiency of surfactant-enhanced desorption for contaminated soils depending on the component characteristics of soil-surfactant-PAHs system. *Environ. Pollut.*, 147: 66-73.
- Zhou W & Zhu L (2007b): Enhanced desorption of phenanthrene from contaminated soil using anionic/nonionic mixed surfactant. *Environ. Pollut.*, 147: 350-357.
- Zhou Z, Sun H, Zhang W (2010): Desorption of polycyclic aromatic hydrocarbons from aged and unaged charcoals with and without modification of humic acids. *Environ. Pollut.*, 158: 1916-1921.
- Zhu D, Herbert BE, Schlautman MA, Carraway ER, Hur J (2004b): Cation  $\pi$ -bonding: A new perspective on the sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to mineral surfaces. *J. Environ. Qual.*, 33: 1322-1330.
- Zhu D, Hyun S, Pignatello JJ, Lee LS (2004a): Evidence for  $\pi$ - $\pi$  electron donor-acceptor interactions between  $\pi$ -donor aromatic compounds and  $\pi$ -acceptor sites in soil organic matter through pH effects on sorption. *Environ. Sci. Technol.*, 38: 4361-4368.
- Zhu D, Kwon S, Pignatello JJ (2005a): Adsorption of single-ring organic compounds to wood charcoals prepared under different thermochemical conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 39: 3990-3998.
- Zhu K, Hart W, Yang J (2005b): Remediation of petroleum-contaminated loess soil by surfactant-enhanced flushing technique. *J. Environ. Sci. Health Part A*, 40: 1877-1893.
- Zhu L & Feng S (2003): Synergistic solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons by mixed anionic-nonionic surfactants. *Chemosphere*, 53: 459-467.
- Zhu L, Yang K, Lou B, Yuan B (2003a): A multi-component statistic analysis for the influence of sediment/soil composition on the sorption of a nonionic surfactant (Triton X-100) onto natural sediments/soils. *Water Res.*, 37: 4792-4800.
- Zhu L, Chen B, Tao S, Chiou CT (2003b): Interactions of organic contaminants with mineral-adsorbed surfactants. *Environ. Sci. Technol.*, 37: 4001-4006.
- Ziechmann W (1996): *Huminstoffe und ihre Wirkungen*. Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg.
- Zsolnay A (2003): Dissolved organic matter: artefacts, definitions, and functions. *Geoderma*, 113: 187-209.
- Zullig JJ & Morse JW (1988): Interaction of organic acids with carbonate mineral surfaces in seawater and related solutions. I. Fatty acid adsorption. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52: 1667-1678.
- Zysset M & Schindler PW (1996): The proton promoted dissolution kinetics of K-montmorillonite. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60: 921-931.

# Register

## Absorpcia

- do vrstvy vody pri povrchu minerálu, 159, 173, obr. 3.66b
- hydrofóbna, definícia, 48
- hydrofóbne mechanizmy retencie, 68

## Acetochlór

- sorpcia v pôdach a sedimentoch, 77, obr. 3.19b

## Acetón

- ketóny, 9, 10, obr. 1.7
- sorpcia pár v rašelini, 163, obr. 3.68, tab. 3.14

## Adsorpčná izoterma, definícia, 50, 56

- Brunauer–Emmett–Tellerova (BET), 162, 166, 169, obr. 3.70
- empirická klasifikácia podľa Gilesa, 56, obr. 3.6
- Freundlichova, 58, 97, 228
- konštrukcia z prienikovej krivky, 55, obr. 3.5b
- Langmuirova, 58
- lineárna, 57, 171, obr. 3.7
- nitroaromatických látok na kaolinite, 175, obr. 3.77
- rozpustenej organickej hmoty, 127, obr. 3.42a
- vodnej pary a pár benzénu, 160, obr. 3.67

## Adsorpcia

- alkyl amóniových kationov na Na–montmorillonit, 185, obr. 3.83
- aniónových povrchovo–aktívnych látok, 220
- aniónových špecií, 178, obr. 3.79
- 1,4-dinitrobenzenu na Cs<sup>+</sup>-kaolinit, 60, obr. 3.9a
- kationov kovov, 37, obr. 2.12b
- kationových povrchovo–aktívnych látok, 224, 226, *pozri* HDTMA
- kooperatívna, 56
- MCPA popolčekom, 60, obr. 3.9b
- molekúl organických látok na polárne povrchy, 158, obr. 3.66
- na bentonit, 239
- na minerály, 186, 188
- na pevné povrchy a na vnútorné steny mikro– a mezo–pórov, 99, 103
- neiónogénnych povrchovo–aktívnych látok, 227, 228
- nitroaromatických zlúčenín na ílové minerály, 176, 177, obr. 3.78
- oxyhydroxidmi Fe, 181, 183, obr. 3.81
- povrchová, definícia 48
- šesťmocného chrómu, 37, obr. 2.12a
- v bezvodej organickej hmote, 163, obr. 3.68
- vodnej pary a pár prchavých organických látok na povrchy minerálov, 160, 165, obr. 3.67

## Aktivitný koeficient

- organickej látky vo vode, 175, obr. 3.76

## Aktívne uhlie

- elementárne zloženie, 24, tab. 2.1

- a biologický rozklad pesticídov v pôdach, 111, obr. 3.38c,d

## Aldehydy, 9, 10, obr. 1.7

## Aldicarb

- biologický rozklad v pôde v prítomnosti aktívneho uhlia, 113, obr. 3.38c
- chemický vzorec, 18, obr. 1.9

## Alifatický uhlík

- vzťah k sorpcii organických látok, 81, 82, obr. 3.23a,b

## Alkoholy, definícia, 7

- príklady, 8, obr. 1.5

## Alofán, definícia, 41

- kationová výmenná kapacita, 43, tab. 2.5

## Amíny, definícia, 11

- charakterizácia, 12

## Aniónová výmenná kapacita, 180

- čistých sorbentov, 180, tab. 3.17

## Antracén, *pozri* tiež Polycyklické aromatické uhl'ovodíky

- chemický vzorec, 5, obr. 1.3
- log $K_{ow}$  a sol'ná konštanta, 92, tab. 3.4
- MSR a log $K_{mw}$ , 231, tab. 5.2

## Antracit

- elementárne zloženie, 24, tab. 2.1
- uhol'ný rad, 28, tab. 2.2

## Aromatické amíny

- sorpcia v pôde, 153, 154, obr. 3.62

## Aromatický uhlík

- ako ukazovateľ aromaticity sorbentov, 83
- súvislosť s  $K_{oc}$  organických látok v prírodných sorbentoch, 80, obr. 3.24
- v kerogéne, 26
- vplyv na sorpciu pesticídov v pôdach, 79

## Asfalt

- asfaltové piesky, 26
- elementárne zloženie, 24, tab. 2.1

## Atrazín

- a micelárny roztok Tritonu X-100, 244
- a rozpustená organická hmota, 130, 134, obr. 3.48
- adsorpcia na čisté minerály, 173
- adsorpcia na smekty, 173-174, obr. 3.75
- desorpcia, 194, obr. 4.2b
- chemický vzorec, 13, obr. 1.8
- pôdny štandard, 216, tab. 4.2
- redukcia intenzity sorpcie v prítomnosti metanolu a acetónu, 124, 125
- rozdeľovací koeficient, 59, tab. 3.1
- úloha pôdnych minerálov v sorpcii, 187, obr. 3.84
- variabilita hodnôt  $K_{oc}$ , 74, obr. 3.16



- vplyv času kontaktu na sorpciu, 190, 191,  
obr. 4.1, tab. 4.1
- vplyv obsahu organickej hmoty na sorpciu, 72,  
73, obr. 3.15
- vplyv salinity na  $K_d$ , 95, 96, tab. 3.5, obr. 3.30
- vplyv teploty na sorpciu, 120, tab. 3.11
- Beidellit**, *pozri* tiež **Smektity**  
kryštalová štruktúra, 36, obr. 2.10
- Bentazón**  
adsorpcia oxyhydroxidmi Fe, 181, obr. 3.81
- Benzén**  
a uniparametrické korelácie, 85, tab. 3.2 a 3.3  
adsorpčná izoterma pár, 160, 161, obr. 3.67  
deriváty, 5, obr. 1.3  
parameter rozpustnosti, 163, tab. 3.14  
sorpcia pár v bezvodnej pôde, 166, 167, obr. 3.70  
sorpcia pár v bezvodnej rašelini, 163  
sorpcia popolčkami, 101, tab. 3.8  
sorpcia v pôde v prítomnosti povrchovo-aktívnej  
látky, 239-241  
sorpcia z vodného roztoku v pôde, 168, 169,  
obr. 3.71  
vplyv vlhkosti na sorpciu v pôde, 168, 170,  
obr. 3.73
- Benzo(a)pyrén**, *pozri* tiež **Polycyklické  
aromatické uhl'ovodíky**  
bioakumulácia sladkovodnými  
máloštetinavcami, 209  
chemický vzorec, 5, obr. 1.3  
 $K_{oc}$  a polarita humínových látok, 78, obr. 3.20b  
príjem mušľami, 109, obr. 3.35b  
sorpčná soľná konštanta  $\sigma_{ads}$ , 95, tab. 3.5  
závislosť  $K_{ow}$  od salinity, 92, 93, obr. 3.29
- Bielkoviny**  
prvkové zloženie, 24, tab. 2.1
- Bioakumulačný faktor (BSAF)**, definícia, 108  
vplyv foriem reziduálneho uhlíka na, 108-110,  
obr. 3.36
- Bioprístupnosť**  
a čas kontaktu, 206-209  
definícia a metódy jej stanovenia, 115, 116  
extrakcia vodnými roztokmi cyklodextrínov,  
213, 214, obr. 4.15, obr. 4.16  
oxidácia soľami persulfátov, 214
- Bitumén**, 26
- Bod nulového náboja (PZC alebo  $pH_{PZC}$ )**,  
definícia, 37, 179  
hodnoty pre minerály, 38, 180, tab. 2.4, tab. 3.17
- BTEX**  
ako znečisťujúce látky, 4  
sorpcia v prítomnosti povrchovo-aktívnych  
látok, 239-242
- Ciprofloxacín**  
adsorpcia na Ca-montmorillonit, 183, 184,  
obr. 3.82  
štruktúrny vzorec, 18, obr. 1.11
- Collanderova rovnica**, 84
- $\lambda$ -Cyhalotrín**  
desorpcia zo sedimentu a čas kontaktu, 194,  
obr. 4.2a
- 2,4-D**  
adsorpcia oxyhydroxidmi Fe, 181, 182, obr. 3.81  
sorpcia v pôdach v prítomnosti fosforečnanov,  
151, obr. 3.59  
vplyv času kontaktu na desorpciu z pôdy, 194,  
obr. 4.2b  
vplyv organickej hmoty na sorpciu  
v pôdach/sedimentoch, 150, obr. 3.58  
závislosť sorpcie v pôdach od pH, 148, 149,  
obr. 3.57
- DDT**  
biologická aktivita, 60  
hydrofóbná absorpcia humínovými látkami, 68  
chemický vzorec, 7, obr. 1.4  
pokles odbúravania z pôd s rastúcim časom  
kontaktu, 206, obr. 4.10  
reakcia s humínovými látkami, 65  
škodlivý účinok na, 1
- Desorpcia**, definícia, 48  
experimentálne stanovenie v statickom režime,  
50, 51  
organických polutantov z pôd v prítomnosti  
povrchovo-aktívnych látok, 245  
priebeh v čase, 193, obr. 4.2  
prometrynu z pôdy, vplyv pH, 153, obr. 3.63b  
rezistencia voči desorpcii, mechanizmy, 202,  
203, obr. 4.7, obr. 4.8  
stanovenie pomocou prietokovo-vsádzkového  
reaktora, 53-55, obr. 3.5  
v prítomnosti reziduálneho uhlíka, 111  
vzťah k biologickému rozkladu organických  
látok, 210-213
- 1,2-Diaminopropán**  
závislosť špeciácie od pH vodného roztoku, 142,  
obr. 3.51
- Dieldrín**  
hustota pár ako funkcia vodného režimu pôd,  
164, 166, obr. 3.69
- Di-(2-etylhexyl)ftalát**  
hodnota  $\sigma_{ads}$ , 94, 95, tab. 3.5  
 $K_{ow}$ , 92, tab. 3.4  
vplyv salinity na sorpciu v sedimentoch, 96,  
obr. 3.30
- Difúzia**  
pórová, brzdená sorpciou, 196-198  
organickou maticou, 199-201
- 3,4-Dichlóranilín**  
sorpcia v ílovitej pôde, 50, obr. 3.1

### **1,2-Dichlórbenzén**

$K_h$  a  $K_{oc}$  v pôdach a sedimentoch, 74, 75,  
obr. 3.17, obr. 3.18

### **1,3-Dichlórbenzén (*m*-dichlórbenzén)**

biodegradácia v pôde, 211  
sorpcia pár v bezvodej pôde, 167, obr. 3.70  
vplyv vlhkosti na mieru sorpcie v pôdach,  
166-169, obr. 3.72a

### **1,4-Dichlórbenzén (*p*-dichlórbenzén)**

hodnota  $\Delta H_s$ , 119, tab. 3.10

### **3,4-Dimetylanilín**

mechanizmy sorpcie v sorbente, 68-70, obr. 3.13  
špeciácia v prírodných vodách, 144

### ***m*-Dinitrobenzén**

adsorpcia na ílové minerály, 177

### **2,4-Dinitro-6-metylfenol**

rozdeľovací pomer v sústave *n*-oktanol – voda,  
146, obr. 3.54

### **Disperzné sily, *pozri* Londonove sily**

### **Diurón, *pozri* tiež Fenylmočoviny**

biologický rozklad v pôde v prítomnosti  
reziduálneho uhlíka, 113, obr. 3.38a  
biopristupnosť a toxicita, 113, 114, obr. 3.40  
sorpcia v reziduálnom uhlíku, 101  
vplyv organických rozpúšťadiel na sorpciu, 124,  
125  
vplyv zloženia organickej hmoty na sorpciu  
v pôdach, 79, obr. 3.21

### **Dodecylbenzénsulfonát sodný (SDBS), *pozri* tiež**

#### **Povrchovo–aktívne látky**

adsorpcia na montmorillonit, 222, 223, obr. 5.3

### **Dodecylsírán sodný, *pozri* tiež Povrchovo– aktívne látky**

adsorpcia na povrch oxidu hliníka, 221, 222,  
obr. 5.2  
vplyv vlastností pôd/sedimentov na adsorpciu,  
222, 223, obr. 5.4

### **DOM, *pozri* Rozpustená organická hmota**

#### **Donor–akceptorové viazanie**

ako mechanizmus interakcie organických látok  
s organickou hmotou, 64, obr. 3.11  
nitroaromatických zlúčenín ílovými minerálmi,  
176  
organických látok reziduálnym uhlíkom, 102

### **Drevo**

elementárne zloženie, 24, tab. 2.1

### **Drevné uhlie**

a príjem perzistentných organických polutantov  
plodinami, 113  
fyzikálno–chemické vlastnosti, 98, tab. 3.6  
sorpcia fenantrénu, 100, tab. 3.7

### **Dvoj-doménová rovnovážna desorpčná rovnica, 204**

### **Dvoj-doménová rýchlostná rovnica, 193**

### **Entalpia, *pozri* tiež Izobarické teplo**

sorpcie, 117

### **Estery karboxylových kyselín, definícia, 10,**

*pozri* tiež Ftaláty  
príklady, 11, obr. 1.7  
sírne, tio, 14

### **Étylén dibromid (1,2-dibrómetán, EDB)**

efektívny difúzny koeficient, 197  
odbúravanje z pôd, vplyv času kontaktu, 207,  
208  
vplyv vlhkosti na sorpciu pár v ílových  
mineráloch a pôdach, 162

### **17 $\alpha$ -etylnyl-estradiol**

ako zlúčenina s komplexnou stavbou, 17,  
obr. 1.11  
vplyv zloženia DOM na asociáciu, 130, obr. 3.44

### **Étery, 7**

príklady, 8, obr. 1.5  
sírne, tio, 14

### **Fenantrén, *pozri* tiež Polycyklické aromatické uhl'ovodíky**

adsorpcia na povrchy minerálov, 172, tab. 3.16  
difúzna rýchlosť v sladkovodných sedimentoch,  
197, 198, obr. 4.4a  
dopad salinity na sorpciu v sústave pevná fáza –  
voda, 94, 95, tab. 3.5  
lineárne adsorpčné izotermy, 57, obr. 3.7  
mineralizácia a desorpcia v sorbentoch, 111,  
112, obr. 3.37a,b  
MSR a  $\log K_{mw}$ , 231, tab. 5.2  
nelineárna adsorpčná izoterma, 58, obr. 3.8  
nevratná sorpcia v sedimente, 202, obr. 4.6  
pomalá sorpcia a desorpcia v prírodných  
sorbentoch, 191, tab. 4.1  
relatívna účinnosť desorpcie v pôdach, 243, 244,  
obr. 5.13a  
rozpustnosť vo vode v prítomnosti povrchovo–  
aktívnych látok, 234  
sorpcia reziduálnym uhlíkom, 97-99, tab. 3.7,  
tab. 3.8  
sorpcia a desorpcia v polyméroch, 199, 201,  
obr. 4.5  
sorpcia v sedimentoch s obsahom reziduálneho  
uhlíka, 104, 105, obr. 3.32  
sorpcná afinita a zloženie organickej hmoty  
prírodných sorbentov, 79-82, obr. 3.23,  
obr. 3.24  
ustal'ovanie sorpčnej rovnováhy, 200  
vplyv času kontaktu na mineralizáciu, 208,  
obr. 4.11  
vplyv metanolu na sorpciu a transport v pôde,  
124, 125  
vplyv salinity na rozpustnosť vo vode, 92,  
tab. 3.4  
vplyv teploty na sorpciu, 119, tab. 3.10

- Fenylmočoviny**  
uniparametrické korelácie typu  $\log K_{oc} - \log K_{ow}$ ,  
87, obr. 3.26
- Feroxyhyt**  
štruktúra, 45, obr. 2.15
- Ferrihydrit**  
adsorpcia kyslých herbicídov na, 181, 182,  
obr. 3.81
- Fluorantén**, *pozri tiež Polycyklické aromatické uhl'ovodíky*  
MSR a  $\log K_{mw}$ , 231, tab. 5.2  
príspevok foriem reziduálneho uhlíka k celkovej  
sorpcii v pôdach/sedimentoch, 106, obr. 3.34  
sorpcia v syntetických pôdach, 188  
vplyv prítomnosti foriem reziduálneho uhlíka  
v sedimente na BSAF, 110, obr. 3.36  
vplyv teploty na sorpciu, 119, tab. 3.10
- Fluorén**, *pozri tiež Polycyklické aromatické uhl'ovodíky*  
hodnota sorpčnej entalpie, 119, tab. 3.10
- Fosalón**  
sorpcia v pôdach, 79, obr. 3.22
- Ftaláty**  
diestery kyseliny fталovej, 10
- Fulvokyseliny**  
prvkové zloženie, 24, tab. 2.1  
vplyv na rozpustnosť organických látok vo vode,  
130-133, obr. 3.45
- Gibbsit**  
hodnota PZC, 38, tab. 2.4  
špecifický povrch, 180, tab. 3.17  
štruktúra, 43, 44, obr. 2.16
- Goethit**  
adsorpcia chrómanov na, 37, obr. 2.12a  
adsorpcia organických kationov, 183  
adsorpcia pár benzénu a vodnej pary, 161,  
obr. 3.67a  
hodnota PZC, 38, 183, tab. 2.4  
kationová výmenná kapacita, 43, tab. 2.5  
sorpcia kyslých herbicídov na, 181, 182,  
obr. 3.81  
stavba, 43, 45, obr. 2.15  
špecifický povrch, 180, tab. 3.17
- Halloyzit**  
kationová výmenná kapacita, 43, tab. 2.5  
štruktúra, 35, obr. 2.8, obr. 2.9
- Hematit**  
hodnota PZC, 38, tab. 2.4  
stavba, 45, obr. 2.15
- Heptachlór**  
rýchlosť odbúravania z pôdy, 206, obr. 4.10a
- Heptachlór epoxid (HPOX)**  
hodnota  $\sigma_{ads}$ , 95, tab. 3.5
- vplyv povrchovo-aktívnych látok na sorpciu,  
239, 241
- Hexadecyltrimetylamónium chlorid (HDTMA)**,  
*pozri tiež Povrchovo-aktívne látky*  
adsorpcia v pôdach, 224, obr. 5.5  
hodnota CMC, 219, tab. 5.1  
mechanizmy adsorpcie na ílové minerály, 224,  
226, obr. 5.6
- Hexachlórbenzén**  
desorpcia zo sedimentov, 191, tab. 4.1  
vplyv tenzidov na desorpciu z pôdy, 245  
zníženie bioakumulácie s rastúcim časom  
kontaktnu, 208
- Hexachlórcyklohexán (HCH)**  
vplyv DOM na desorpciu z pôdy, 135, obr. 3.49
- Hexán**  
parameter rozpustnosti, 163, tab. 3.14  
sorpcia pár v bezvodnej rašeline, 163
- Humín**  
elementárne zloženie, 24, tab. 2.1
- Humínové látky**, definícia, 21  
ako sorbent organických látok, 61  
tvorba vodíkových mostíkov, 62, 63, obr. 3.10  
základné frakcie podľa rozpustnosti, 21  
zastúpenie v pôdach a sedimentoch, 22
- Humínové kyseliny**  
chemická štruktúra a fyzikálne usporiadanie, 22,  
obr. 2.1  
prvkové zloženie, 24, tab. 2.1  
sorpcia fenantrénu, 99, 100, tab. 3.7  
sorpcia quinolínu, 152, obr. 3.60  
sorpcia organocíničitánov, 155, obr. 3.64  
vplyv na rozpustnosť organických látok vo vode,  
130-133, obr. 3.45, obr. 3.47
- Hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrín (HPCD)**  
extrakcia organických látok z pôd a sedimentov,  
213, obr. 4.15, obr. 4.16
- Chlorit**, 40  
kationová výmenná kapacita, 43, tab. 2.5  
štruktúra chloritu, 41, obr. 2.14
- Chlóranyl**  
interakcia s humínovými kyselinami, 64,  
obr. 3.11b
- Chlóranylín**  
kovalentná väzba s organickou hmotou, 65,  
obr. 3.12
- Illit**  
charakteristika, 40  
kationová výmenná kapacita, 43, tab. 2.5
- Imidaklopid**  
zníženie sorpcie v pôde v prítomnosti DOM,  
128, obr. 3.43a
- Imogolit**, definícia, 41

- výskyt v pôdach, 42
- Inertinit**  
elementárne zloženie, 24, tab. 2.1  
komponent kerogénu, 26
- Iónová sila roztoku (*I*), pozri tiež Vysol'ovanie**  
vplyv na rozpustnosť organických látok vo vode, 90
- Izobarické teplo**  
a sorpcia organických látok, 119-121, tab. 3.10, tab. 3.11  
sorpcie pár organických látok v pôde, 166
- Kaolinit**, definícia, 33  
adsorpcia  $A_9PE_{10}$ , 228, obr. 5.8  
adsorpcia 4-metyl-2-nitrofenolu, vplyv teploty, 117, obr. 3.41  
adsorpcia nitroaromatických zlúčenín z vody na, 174-176  
adsorpcia pár benzénu a vody, 160, 161, obr. 3.67b  
hodnota PZC, 38, tab. 2.4  
idealizovaná štruktúra, 34, obr. 2.6  
katiónová výmenná kapacita, 43, tab. 2.5  
morfológia, 34, obr. 2.7  
špecifický povrch, 172, 180, tab. 3.16, tab. 3.17
- Karbamáty**  
uniparametrická korelácia  $\log K_{oc} - \log S_w$ , 86, tab. 3.2  
uniparametrická korelácia  $\log K_{oc} - \log K_{ow}$ , 88, tab. 3.3
- Karbaryl**  
vplyv obsahu aromatického uhlíka na hodnoty  $K_{oc}$ , 79, obr. 3.22
- Karbofurán**  
izobarické teplo sorpcie, 120, tab. 3.11  
reziduá v cibuli kuchynskej, 112, obr. 3.39
- Karboxylové kyseliny, pozri tiež Organické kyseliny**  
vlastnosti a príklady, 10, obr. 1.7
- Katiónový mostík, 67**
- Katiónová výmena**  
ako sorpčný mechanizmus organických látok, 62, 151-154, 183, 184, 224, obr. 3.62
- Kerogén**, definícia, 23  
elementárne zloženie, 24, tab. 2.1  
 $K_{loc}$  fenantrénu v, 100, tab. 3.7  
príspevok k celkovej sorpčnej kapacite sedimentu, 105  
rozdelenie podľa druhu zdrojových materiálov, 25, 26  
sorpčná kapacita pre PAU, 99  
vplyv na mineralizáciu fenantrénu, 111  
zastúpenie v pôdach a sedimentoch, 97
- Kovalentná väzba**  
medzi organickými látkami a organickou hmotou, 65, 66
- Kremeň**  
adsorpcia herbicídov na povrch, 181  
adsorpcia neutrálnych organických látok na, 171, tab. 3.16, obr. 3.74  
bod nulového náboja, 38, tab. 2.4  
špecifický povrch, 180, tab. 3.17
- Kritická micelárna koncentrácia (CMC), pozri tiež Povrchovo-aktívne látky**  
definícia, 218
- Lignín, 21**  
elementárne zloženie, 24, tab. 2.1
- Lignit**  
elementárne zloženie, 24, tab. 2.1
- Lindán**  
desorpčné izotermy, 205, obr. 4.9  
hustota pár v prítomnosti pôdy, 165  
interakcia s rozpustenou organickou kyselinou, 132, obr. 3.46  
toxická voči hmyzu, 207  
vplyv povrchovo-aktívnej látky na sorpciu, 239, 240
- Lineárne alkylbenzén sulfonáty (LAS)**  
charakteristika, 15, 16  
sorpcia v pôdach a sedimentoch, 221  
vzorec, 15, obr. 1.9
- Londonove sily, 48, 160, 194**
- Macerát, 26, 27**
- Maximálna adsorpčná kapacita, 174**  
Ca-montmorillonitu pre ciprofloxacín, 183  
pôd/sedimentov voči Tritonu X-100, 228
- MCPA (kyselina (4-chlóro-2-metylfenoxy)octová)**  
Langmuirova adsorpčná izoterma, 60, obr. 3.9b  
účinná adsorpcia popolčkami, 105  
vplyv pH na sorpciu v pôdach, 148, obr. 3.57  
vplyv popolčiek na biologický rozklad v pôdach, 111, obr. 3.38b  
závislosť  $K_d$  od obsahu organickej hmoty, 150, obr. 3.58a
- Mekoprop**  
adsorpcia oxyhydroxidmi Fe, 181, obr. 3.81  
hydrolýza prípravku Preventol® B2, 10, obr. 1.7
- Micela, pozri tiež Povrchovo-aktívne látky**  
definícia, 16, 218  
vplyv na rozpustnosť organickej látky, 229  
vplyv na sorpciu v pôdach, 237
- Micelárny objem**  
vplyv HLB čísla na, 233, obr. 5.9
- Micelárne rozpúšťanie, 229**  
teplota ako faktor ovplyvňujúci, 234  
účinnok elektrolytov na, 234  
vplyv dĺžky hydrofilného reťazca povrchovo-aktívnej látky na, 232

### **Mikropórový objem**

reziduálneho uhlíka, 99, tab. 3.8

### **Minerály**

adsorpcia pár benzénu a vody na, 160, obr. 3.67

adsorpcia pár prchavých organických látok, 158, obr. 3.66

úloha v sorpcii organických látok v pôdach/sedimentoch, 186-188, obr. 3.84

### **Mólový solubilizačný pomer (MSR)**

definícia, 229

hodnoty pre organické látky, 231, tab. 5.2

### **Monovrstvová kapacita, 166**

etylén dibromidu v ílových mineráloch, 162

### **Montmorillonit, pozri tiež Smektity**

adsorpcia alkyl amóniových kationov, 185, obr. 3.83

adsorpcia ciprofloxacínu na, 183, obr. 3.82

adsorpcia  $\text{Cu}^{2+}$  a chrómanov, 37, obr. 2.12

adsorpcia fenantrénu, 173

adsorpcia pár benzénu a vody na, 161, obr. 3.67c,d

adsorpcia SDBS na Na- a Ca- nasýtený, 222, obr. 5.3

hodnota  $K_f$  pre cypermetrín v, 172, tab. 3.16

hodnota PZC, 38, tab. 2.4

interakcia HDTMA s, 225, 226, obr. 5.6, obr. 5.7

kationová výmenná kapacita, 43, tab. 2.5

špecifický povrch  $\text{Na}^+$  formy, 180, tab. 3.17

vplyv vlhkosti na sorpciu EDB v, 162

### **Muskovit**

štruktúra, 40, obr. 2.13

### **Naftalén, pozri tiež Polycyklické aromatické uhl'ovodíky**

čas kontaktu a sorpcia v pôdach, 191, tab. 4.1

ireverzibilná sorpcia v sedimentoch, 201

izobarické teplo sorpcie, 119, tab. 3.10

micelárne rozpúšťanie, 232, 234, 235, obr. 5.11

nárast  $K_{ow}$  so salinitou, 92, obr. 3.29

sorpčná afinita k humínu a humínovým kyselinám, 80

účinnosť odstraňovania z pôdy, 245

vplyv organických rozpúšťadiel na sorpciu v pôdach, 124

### **Naftalénamín**

rozpustnosť v prítomnosti povrchovo-aktívnych látok, 232

### **Nitroaromatické zlúčeniny, 12**

adsorpcia na ílové minerály typu 1:1, 176

adsorpcia na smektity, 177

príklady, 13, obr. 1.8

vplyv hydratačnej voľnej energie na adsorpciu, 176, obr. 3.78

### **p-Nitrochlórbenzén**

desorpcia z pôdy vplyvom povrchovo-aktívnych látok, 245

hodnota MSR a  $\log K_{mw}$ , 231, tab. 5.2

### **n-Oktanol**

modelové rozpúšťadlo pre pôdnu organickú hmotu, 68, 71, 85

### **Organická hmota pôd a sedimentov**

elementárne zloženie, 24, tab. 2.1

rozdelenie podľa miesta vzniku, 19

úloha ako kvapalného organického rozpúšťadla, 68, 71

vplyv zdroja na sorpciu neutrálnych organických látok, 75

### **Organické kyseliny, definícia, 136**

disociačná konštanta, 137

dvojsýtne, 141, obr. 3.51a

príklady, 138, tab. 3.12

rozdeľovací pomer v sústave n-oktanol – voda, 145

sorpcia v pôdach a sedimentoch, 147-150

vplyv pH na rozpustnosť vo vode, 143, obr. 3.52

### **Organické zásady**

disociačná konštanta, 137

dvojsýtne, 141, obr. 3.51b

odhad sorpcie v pôdach z  $K_{ow}$ , 156, obr. 3.65

príklady, 140, tab. 3.13

sorpcia v pôdach a sedimentoch, 151-155

### **Parameter rozpustnosti ( $\delta$ )**

hodnoty, 163, tab. 3.14

vzťah k sorpcii organických kvapalín v organickej hmote, 163, obr. 3.68

### **Pentachlórofenol (PCP)**

sorpcia v sedimente a jej závislosť od pH, 147, obr. 3.55b

špeciácia v prírodných vodách, 144

závislosť  $D_{ow,i}$  na pH, 145, obr. 3.53

### **Permetrín**

vplyv salinity na sorpciu v sedimentoch, 95, tab. 3.5, obr. 3.30

### **Polycyklické aromatické uhl'ovodíky (PAU)**

biologický rozklad v prítomnosti reziduálneho uhlíka, 111

desorpcia superkritickou extrakciou s  $\text{CO}_2$  a jej vzťah k odbúravaniu z pôd, 212, obr. 4.14

dopad teploty na desorpciu z pôd/sedimentov, 121

extrakcia hexánom zo sedimentov, vplyv času kontaktu, 193

extrakcia roztokmi cyklodextrínov, súvislosť s biologickým rozkladom, 213, obr. 4.15, obr. 4.16

mechanizmy sorpcie reziduálnym uhlíkom, 103

odbúravanie zo znečistených pôd, 207, 211, obr. 4.13

odstraňovanie z pôd tenzidmi, 243, obr. 5.13b

príklady, 5, obr. 1.3

rozpustnosť vo vode v prítomnosti humínových kyselín, 133

sorpcia v kerogéne, 99

tvorba komplexov s DOM, 130

- uniparametrické korelácie typu  $\log K_{oc} - \log K_{ow}$ , 88, tab. 3.3, obr. 3.27
- vlastnosti povrchovo–aktívnych látok  
a odstraňovanie z pôd, 245
- vplyv sadzí na hodnoty BSAF, 108, obr. 3.35a
- závislosť hodnôt  $K_{foc}$  v sadziach a popolčekoch od  $K_{ow}$ , 102, obr. 3.31b
- závislosť  $K_{oc}$  od  $S_w$ , 86, tab. 3.2
- Polybrómované bifenyly (PBB)**  
ako znečisťujúce látky, 7
- Polychlórované bifenyly (PCB)**  
charakterizácia a štruktúra, 6, obr. 1.4  
korelácia  $K_{oc}$  s  $K_{ow}$  pre, 88, tab. 3.3  
odstránenie zo znečistených zemín pomocou povrchovo–aktívnych látok, 248, tab. 5.3  
vzťah hodnôt BSAF k rýchlej desorpcii, 212  
zvýšenie rozpustnosti vo vode v prítomnosti DOM, 132, obr. 3.45, obr. 3.46
- Polychlórované dibenzo-*p*-dioxíny (PCDD)**  
definícia, 9  
sorpcia reziduálnym uhlíkom vo vzťahu k sorpcii PCDF, 100, obr. 3.31a  
štruktúra, 8, obr. 1.5
- Polychlórované dibenzofurány (PCDF)**  
definícia, 9  
štruktúra, 8, obr. 1.5
- Popolčky**, *pozri* tiež **Reziduálny uhlík**  
elementárne zloženie, 24, tab. 2.1  
vznik a vlastnosti, 28, 29, 98, tab. 3.6, tab. 3.8
- Povrchovo–aktívne látky**  
hodnoty CMC, 219, tab. 5.1  
mechanizmus adsorpcie na ílové minerály, 226  
vplyv na sorpciu organických látok, 239, obr. 5.12  
v sanáciách znečistených území, 246–248, obr. 5.15  
závislosť adsorpcie od vlastností pôd a sedimentov, 222, 227, obr. 5.4  
zdvojené, 218, obr. 5.1  
zvýšenie rozpustnosti organických látok s, 229, tab. 5.2
- Povrchový náboj**  
minerálov, 179  
vplyv pH na, 180, obr. 3.80
- Pôda**, definícia, 19, 20
- Prieniková krivka**  
experimentálne stanovenie:  
v kolónach, 52, obr. 3.4  
v prietokovo–vsádkovom reaktore, 53, obr. 3.5  
ukážka, 52, obr. 3.3
- Prometrýn**  
vplyv pH na sorpciu a desorpciu v pôdach, 153, obr. 3.63
- Prosulfurón**  
vplyv pH na sorpciu v pôdach, 148, obr. 3.56
- Pyrén**, *pozri* tiež **Polycyklické aromatické uhľovodíky**  
adsorpcia z vody na minerály, 171, obr. 3.74  
izobarické teplo sorpcie, 119, tab. 3.10  
korelácia hodnôt  $K_d$  s podielom organickej hmoty pôd/sedimentov, 73, obr. 3.15  
micelárne rozpúšťanie v dvojzložkovej zmesi povrchovo–aktívnych látok, 235, obr. 5.10  
sorpcia pevnou fázou, vplyv salinity, 95, tab. 3.5  
sorpcia v organickej hmote rôznej povahy, 80  
sorpcia v pôde a čas kontaktu, 191, tab. 4.1  
vplyv salinity na  $K_{ow}$ , 92, tab. 3.4, obr. 3.29  
zníženie bioakumulácie v prítomnosti reziduálneho uhlíka, 110, obr. 3.36
- Pyrofusinit**  
komponent kerogénu, 26
- Quinolín**  
sorpcia humínovými kyselinami, 152, 154, obr. 3.60  
vplyv pH na sorpciu v pôdach, 153, obr. 3.61
- Rašelina**  
čas kontaktu a mineralizácia organických látok v, 208  
elementárne zloženie, 24, tab. 2.1  
sorpcia organických látok z vody, 239  
sorpcia pár organických kvapalín a vody v, 163, tab. 3.14
- Reziduálny uhlík**  
definícia, 28  
dopad na bioakumuláciu a biologický rozklad organických látok, 107  
formy a ich vlastnosti, 98, tab. 3.6  
príspevok k celkovej sorpcii v pôdach a sedimentoch, 105  
sorpcia čistými formami, 99, tab. 3.7  
súvislosť s distribúciou organických polutantov v pôdach a sedimentoch, 107  
výskyt v pôdach a sedimentoch, 29, 97
- Rozdeľovací koeficient organická hmota – voda ( $K_{oc}$ ,  $K_{om}$ )**  
ako funkcia  $K_{ow}$ , 71, 86, 89  
definícia, 71  
pre neutrálne organické látky v pôdach a sedimentoch, 75, obr. 3.18  
regresné vzťahy s  $K_{ow}$  pre organické kyseliny a zásady, 156  
súvislosť s rýchlosťou sorpcie, 197  
variabilita v hodnotách, 74, obr. 3.16  
vplyv metanolu, 124  
vplyv zloženia organickej hmoty na, 77, 79, 81  
vzťah k rozpustnosti vo vode, 85, 123  
za prítomnosti foriem reziduálneho uhlíka, 104, obr. 3.33  
zdanlivé hodnoty, vplyv minerálov na, 187

## **Rozdeľovací koeficient pôda/sediment – voda**

### **( $K_d$ )**

- dopad salinity na, 94
- hodnoty pre pesticídy, 56, tab. 3.1
- lineárny ( $K_n$ ), 57
- normalizovaný na špecifický povrch, 174
- organických kyselín, 147
- príspevky komponentov pevnej fázy k hodnote, 70
- vplyv na rýchlosť sorpcie v pôdach, 199, obr. 4.4b
- vplyv obsahu vody na, 168
- vplyv organických rozpúšťadiel na, kvantifikácia, 123
- vplyv teploty na, 117
- vzťah k tvaru adsorpčnej izotermy, 56, obr. 3.6
- výpočet, 56
- závislosť od obsahu organickej hmoty, 73, 79
- zmeny v hodnotách v prítomnosti povrchovo–aktívnych látok, 237

## **Rozpustená organická hmota**, definícia, 125

- adsorpcia v pôdach, 128, obr. 3.42
- asociácia s organickými látkami, 130, 134, obr. 3.44
- vplyv na rozpustnosť organických látok vo vode, 130-132
- vplyv na sorpciu organických látok, 128, 134, obr. 3.43, obr. 3.48

## **Rozpustnosť vo vode ( $S_w$ )**

- korelácie s  $K_{oc}$ , 85, tab. 3.2
- nepriamo–úmerný vzťah s  $K_{ow}$ , 71, obr. 3.14
- organických kyselín a zásad, vplyv pH, 143
- vplyv kyseliny fenylacetovej a polyakrylovej na, obr. 3.46
- vplyv teploty na, 120
- zvýšenie rozpustenou organickou hmotou, 132, obr. 3.45, obr. 3.47
- zvýšenie v prítomnosti povrchovo–aktívnych látok, 219, 230

## **Sadze**, *pozri tiež Reziduálny uhlík*

- ako forma reziduálneho uhlíka, 28
- elementárne zloženie, 24, tab. 2.1
- charakterizácia, 29
- vznik a vlastnosti, 98, tab. 3.6

## **Sediment**, definícia, 19, 20

## **Setschenowa konštanta ( $\sigma$ )**, 91

- neutrálnych organických látok, 92, tab. 3.4

## **Sieť**

- dioktaedrická, obr. 2.5
- oktaedrická, spôsob obsadenia v, 31
- tetraedrická, 31, obr. 2.3
- trioktaedrická, obr. 2.4

## **Simazín**

- vplyv času kontaktu na odbúravanie v pôde, 208

## **Sľudy**

- dioktaedrické, 39, obr. 2.13

trioktaedrické, 39

## **Smektity**

- adsorpcia nitroaromatických zlúčenín na, 177
- podskupina dioktaedrických, 36, obr. 2.10
- vplyv hustoty povrchového náboja na adsorpciu atrazínu, 173, obr. 3.75

## **Sorpcia**, definícia, 48

- stanovenie:
  - v statickom režime, 49
  - v dynamickom režime, 52
- vplyv na biopristupnosť organických látok, 209, obr. 4.12

## **Špecifický povrch**

- foriem reziduálneho uhlíka a geopolymérov, 98, tab. 3.6
- minerálov, 172, 180, tab. 3.16, tab. 3.17
- organickej hmoty, 180, tab. 3.17
- sadzi, 29
- vplyv na sorpciu organických látok, 188
- vplyv teploty spaľovania biomasy na, 99, tab. 3.8

## **2,2',5,5'-Tetrachlórobifenyl**, *pozri tiež*

### **Polychlórované bifenyly (PCB)**

- rezistencia voči desorpcii, 201
- vplyv salinity na  $S_w$ , 91, obr. 3.28
- vplyv salinity na sorpciu v sedimentoch, 94, tab. 3.5

## **2,3,7,8-Tetrachlórodibenzo-*p*-dioxín (TCDD)**, *pozri tiež Polychlórované dibenzo-*p*-dioxíny (PCDD)*

- dôsledky času kontaktu na príjem a toxicitu voči cicavcom, 209
- sorpcia v pôdach z vodného roztoku metanolu, 124

## **Tetrachlóretylén (PCE)**

- sanácia znečistených zemín pomocou povrchovo–aktívnych látok, 246, 247, tab. 5.3

## **Tetrachlórmétán**

- efektívny difúzny koeficient v polyméroch, 199
- hodnoty  $K_{oc}$  pre pôdy a sedimenty, 75, obr. 3.18
- $K_{oc}$  a zloženie organickej hmoty, 77, obr. 3.20a
- sorpcia pár v rašeline, 163, tab. 3.14
- vplyv obsahu vody na sorbované množstvo v pôde, 165, tab. 3.15
- závislosť  $K_h$  od obsahu organickej hmoty pôd/sedimentov, 74, obr. 3.17

## **Toluén**

- porovnanie sorpcie v pôdach z vody so sorpciou pár, 165, tab. 3.15
- účinnosť odstránenia z pôd pomocou povrchovo–aktívnych látok, 248, tab. 5.3
- vzťah desorpcie k biodegradácii v pôde, 211
- závislosť  $K_{oc}$  od zloženia organickej hmoty, 77, obr. 3.19a

**Trifluralín**

lineárne adsorpčné izotermy, 57, obr. 3.7  
obsah vody v pôde a jej vplyv na vyprchávanie, 165

**1,2,4-Trichlórbenzén**

sorpcia pár v pôde, vplyv vlhkosti, 166, 167, obr. 3.70, obr. 3.72b  
sorpcia v pôde z vodného roztoku, 166, 168, obr. 3.71  
vplyv povrchovo-aktívnych látok na  $K_d$ , 239, obr. 5.12

**Trichlóretylén (TCE)**

sorpcia pár v pôdnej organickej hmote, 163, tab. 3.14  
sorpcia v pôdach ako funkcia obsahu vody, 168, obr. 3.73  
vplyv obsahu vody na sorbované množstvo v pôde, 165, tab. 3.15  
vplyv zloženia organickej hmoty na sorpciu, 77, obr. 3.19a

**Trinitrotoluén (TNT)**

adsorpcia na minerály, 174  
chemická štruktúra, 13, obr. 1.8

**Uhlie**, definícia, 23, 27

hodnoty  $K_{foc}$  fenantrénu v, tab. 3.7  
prvkové zloženie, 24, tab. 2.1  
vznik, štádiá zuhoľnatenia, 27, 98, tab. 2.2, tab. 3.6

**Uhľovodíky**

alicyklické, obr. 1.2  
chlórofluórované, 6, tab. 1.2  
klasifikácia podľa štruktúry, 2  
nasýtené alifatické, príklady, 3, tab. 1.1, obr. 1.2  
olefinické, ukážky, obr. 1.2

**van der Waalove sily**, definícia, 67

úloha v adsorpcii organických látok, 67

**van Krevelenov diagram**

pre vývoj chemického zloženia kerogénu a uhlia, 25, obr. 2.2

**van't Hoffova rovnica**, 117**Vodíkový mostík**, 62**Volatilita**, vplyv navlhčenia pôdy, 165**Vysoľovanie**

kvantifikácia vplyvu na  $S_w$  a  $K_{ow}$  organických látok, 91  
vplyv na  $K_d$  a  $K_{oc}$ , 94

**Xylén**

polohy substituentov na príklade, 3, obr. 1.1  
sorpcia v pôdach, vplyv povrchovo-aktívnych látok, 239  
súčasť BTEX látok, 4