

Technická univerzita v Liberci
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií
Ústav nových technologií a aplikované informatiky

Studijní program: P3901 Aplikované vědy v inženýrství
Studijní obor: 3901V055 Aplikované vědy v inženýrství

AUTOREFERÁT K DISERTAČNÍ PRÁCI

**KRITICKÉ STUDIUM SANAČNÍHO VYUŽITÍ
MODIFIKOVANÉHO FENTONOVA ČINIDLA**

A critical study of remedial utilization of modified Fenton reagent

Mgr. Pavel Hrabák

Disertační práce:

Kritické studium sanačního využití modifikovaného Fentonova činidla

Autor: Mgr. Pavel Hrabák (pavel.hrabak@tul.cz)

Školitel: Doc. Dr. Ing. Miroslav Černík, CSc. (miroslav.cernik@tul.cz)

Adresa: Technická univerzita v Liberci
Ústav nových technologií a aplikované informatiky (NTI)
Studentská 2
461 17 Liberec 1

© Pavel Hrabák, 2012

ABSTRAKT

Dizertační práce se zabývá kritickými aspekty využití peroxidu vodíku jako zdroje reaktivních forem kyslíku pro dekontaminaci zvodnělého horninového prostředí. Studována byla především modifikace Fentonova činidla s přítomností citronové kyseliny. Formou laboratorních testů byla ověřována degradabilita vybraných cílových polutantů. V laboratorním i terénním měřítku byly hledány podmínky optimální pro transport peroxidu vodíku kolektorem a studovány procesy mobilizace a imobilizace toxických kovů.

Experimentální práce byly založeny na reakčních systémech s reálnými maticemi z modelových lokalit a případně doplněny o zjednodušené systémy v případech, kdy bylo nutné soustředit pozornost na konkrétní reakční mechanismus či ověřit výsledky práce jiných autorů. Konkrétními polutanty, jejichž degradabilita byla studována, byly chlorované methany a etheny, chlorbenzen, BTEX a ropné látky.

Mezi hlavní výstupy této práce patří potvrzení degradability studovaných polutantů v modifikovaném Fentonově systému s jednou výjimkou: Tetrachlormethan se přes značné úsilí a v rozporu s opakovaně publikovanými a doposud nezpochybněnými výsledky nepodařilo v daném reakčním systému odbourat.

Během zpracování dizertační práce byly hledány klíčové fyzikálně chemické parametry pro studovanou technologii. Teplota splnila jak požadavek na technologickou významnost, tak na možnost efektivního prostorového pokrytí ovlivněné oblasti měřícími čidly. Na základě výsledků této práce je monitoring teploty doporučován pro všechny terénní aplikace peroxidu vodíku a řízení jeho ROS produktivní distribuce kolektorem.

KLÍČOVÁ SLOVA:

Nulmocné nanoželezo, sanace, oxidačně-redukční reakce, chlorované uhlovodíky, migrace nanočástic, kolonové experimenty, matematické modelování.

ABSTRACT

This thesis deals with critical aspects of utilization of hydrogen peroxide as a source of reactive oxygen species for remediation of groundwater environments. Citric acid modified Fenton system was the main subject of study. On the lab scale, degradability of target pollutants was verified. On both laboratory and field scale, optimum condition for hydrogen peroxide aquifer transport were studied as well as toxic metals mobilization and immobilization processes.

Experiments were based on real aquifer matrix reaction systems, amended with simplified reaction systems in the cases of necessity to concentrate the attention to specific reaction mechanism or to prove of other authors work. Particular pollutants of interest, whose degradability was studied, were chlorinated methanes and ethenes, chlorobenzene, BTEX compounds and petroleum hydrocarbons.

Among main outputs of this work belongs the confirmation of degradability of studied pollutants with one exception: Carbon tetrachloride degradation mechanism was not confirmed even with vast attempts. In contradiction to repeatedly published and until now undisputed results, carbon tetrachloride was not degraded in a given reaction system.

During the elaboration of this thesis physical chemical parameters were tested as key technology indicators. Temperature data were found to be both effectively acquirable and technologically important for detailed monitoring. Based on results of this work, temperature monitoring is strongly recommended for hydrogen peroxide application and its ROS productive distribution management.

KEY WORDS:

AOP, *in-situ* chemical oxidation, hydrogen peroxide, citric acid, modified Fenton reagent, carbon tetrachloride degradability, hydroxyl radical, toxic metals

OBSAH

Abstrakt	4
1. Úvod	7
2. Teoretická část	8
3. Výsledky a diskuze	22
3.1 Odbourávání cílových polutantů a tvorba meziproduktů	25
3.2 Stabilizace peroxidu vodíku	32
3.3 Mobilizace TK	36
4. Shrnutí a závěr	38
Seznam publikací v průběhu doktorského studia	41
Seznam použité literatury	42

1. ÚVOD

Téma této práce se nachází v průsečíku dvou oborů – kontaminační hydrogeologie a technologie vody, resp. pokročilých oxidačních procesů.

Termín „in situ chemická oxidace“ může dobře posloužit k vymezení toho, o čem tato dizertační práce není. Historicky totiž vznikl jako označení pro sanace s využitím manganistanu draselného, který uspěl jako oxidační činidlo pro odstraňování kontaminace chlorovanými etheny. V současnosti je termín ISCO běžně používán i pro ostatní oxidační činidla aplikovaná do horninového prostředí (peroxid vodíku, peroxodisíran sodný, ozon a další). Procesy nastávající po zásahu peroxidu vodíku do horninového prostředí ale vybočují z rámce zavedeného pojmosloví. Nejsou ani čistě „in situ“ (produkce velkých objemů kyslíku vede k zařazování „ex situ“ ventingových jednotek a filtrů s aktivním uhlím), ani výhradně oxidační - přechodné kovy katalyzují rozklad peroxidu vodíku způsobem, při němž se tvoří i redukující specíe kyslíku, které za určitých podmínek mohou být převažujícím typem reaktivních částic. Základní odlišností aplikace peroxidu vodíku od manganistanu draselného je mechanismus reakcí vedoucích k rozkladu či mineralizaci cílových organických látek. Zatímco tranzitní kovy jako je mangan disponují velkým rozsahem valenčních stavů a mohou tedy snadno akceptovat celý elektronový pár tvořící kovalentní vazbu, specifika chemie kyslíku vedou k relativně četným jednoelektronovým přechodům, jejichž důsledkem je řetězení radikálových reakcí. Pro tyto složité reakční systémy je navíc typická cyklicita – část reaktantů je v paralelně probíhajících reakcích obnovována a to se týká i reaktantu spouštějícího celý systém (v našem případě peroxid vodíku).

Reaktivní formy kyslíku (ROS – „reactive oxygen species“) jsou společným jmenovatelem této dizertační práce a AOP. Mimo prostředí kolektoru – typicky v reaktoru pro čištění průmyslových odpadních vod – lze uplatnit celou řadu fyzikálních i chemických faktorů vedoucích k produkci ROS z různých zdrojů kyslíku. Za vysokého tlaku a teploty je provozována „katalytická oxidace vzduchem za mokra“ (zdrojem ROS je molekulární kyslík); široké uplatnění zejména v úpravárenství nalézají postupy založené na ozonizaci (zdrojem ROS je ozón, který někdy bývá sám řazen mezi ROS); intenzivní rozvoj probíhá u technologií využívajících heterokatalytickou a UV aktivaci, kdy je zdrojem ROS peroxid vodíku. Ze širokého spektra AOP jsou předmětem zájmu této práce právě ty z nich, které jsou spojené s aplikací peroxidu vodíku. A ze širokého spektra aplikací peroxidu vodíku jen ty jsou předmětem zájmu, které k optimalizované produkci reaktivních forem kyslíku nepoužívají komplikované podpůrné mechanismy typu UV nebo gama záření, přítomnost ozonu, plasmového výboje, elektrického proudu, ultrazvuku apod. I když přínos teoretických studií založených na pulzní radiolýze vody je pro pochopení základních reakčních mechanismů ROS nedocenitelný, o jejich uplatnění v AOP praxi lze z důvodů protiradiační bezpečnosti sotva uvažovat. Řada AOP aplikací také jednotlivé aktivační mechanismy kombinuje, např. UV z výkonných lamp bývá kombinováno s ozonizací nebo je v podobě přirozené složky slunečního záření v oblastech s intenzivnějším slunečním svitem využíváno pro tzv. foto – Fentonovy reakce. Ze své podstaty mohou být UV aktivace a další výše zmíněné aktivační mechanismy jen stěží aplikovány in situ pod zemským povrchem. Po vyloučení těchto procesů zdánlivě zůstává pouze klasická Fentonova reakce, tedy rozklad peroxidu vodíku homogenně katalyzovaný Fe^{2+} v kyselém prostředí. V posledním desetiletí však výzkum modifikací základního Fentonova uspořádání ať už do neutrálních pH podmínek nebo směrem k dalším typům homogenních i heterogenních katalyzátorů či naopak stabilizátorů roztoků peroxidu vodíku zažívá výrazný rozmach a tato práce má snahu přispět k hlubšímu pochopení právě těchto modifikací a jejich reakčních mechanismů.

Při přechodu z laboratoře do terénu (z reaktoru ke 3D transportu) získávají AOP na komplexitě na chemické i fyzikální úrovni. Vedle základních fyzikálně chemických parametrů vodných roztoků mají zásadní význam také další materiálové charakteristiky, jako jsou velikost minerálních povrchů a jejich krystalinita, velikost částic a porozita, biologické složky prostředí kolektoru a prostorová heterogenita všech parametrů.

Optimální účinnosti v produkci ROS z peroxidu vodíku lze dosáhnout za předpokladu jemného vyladění reakčních podmínek, jako se tomu děje v případě reaktorů používaných

při AOP úpravě odpadních vod. Při in-situ aplikacích je vzhledem k heterogenitě kolektoru tento ideální stav nedosažitelný a větší či menší část peroxidu vodíku se spotřebovává ROS-neproduktivně. Cílem této práce je nicméně pokusit se o shrnutí teoretických informací o možných postupech, jak regulovat ROS-neproduktivní podíl spotřeby peroxidu exotermické povahy a vybrané postupy experimentálně ověřit. Současně se tato práce věnuje ověření konkrétních reakčních mechanismů a na problematice modelových lokalit ukazuje běžně se vyskytující komplikace nastávající při použití peroxidu vodíku jako zdroje pro in situ produkci ROS. Prezentovány jsou chemicko-analytické postupy a praktické výsledky testování kolektorových matic v laboratoři i výsledky terénních pilotních testů. Zaměření práce má význam v tom, že aplikace peroxidu vodíku získala v posledních letech na popularitě coby remediační technologie. Bez detailního porozumění však může být tento citlivý sanační instrument pouhým plýtváním, v horším případě – při absenci managementu rizik, která tato technologie přináší – dokonce vážnou hrozbou.

2. TEORETICKÁ ČÁST

Staré ekologické zátěže a sanační metody

Odstraňování starých ekologických zátěží (OSEZ), které překračují akceptovatelnou míru rizika, je přetrvávající celospolečensky uznávanou prioritou. To se odráží i v institucionálním a legislativním zajištění tohoto procesu. OSEZ spadá do gesce MŽP (www.mzp.cz/cz/stare_ekologicke_zateze, ČR 2012), které poskytuje autorizaci odborně způsobilým osobám, tvoří metodické pokyny pro jednotlivé úkony spadající pod OSEZ a organizuje celostátní projekty jako např. EU podpořenou „Národní inventarizaci kontaminovaných míst“ – NIKM. Jejím výsledkem je veřejně přístupná databáze „Systém evidence kontaminovaných míst“ (SEKM) na adrese www.sekm.cz. Institucionálně se na odstraňování starých ekologických zátěží podílejí také krajské inspektoráty ČIŽP, vodoprávní úřady (součásti krajských úřadů) a zhotovitelé sanačních prací – společnosti s personálním obsazením odborně způsobilým pro sanační práce. Obvykle obsahuje proces odstranění staré ekologické zátěže následující kroky: Hydrogeologický průzkum lokality s vymapováním kontaminace, zpracování analýzy rizik, která podle míry rizika definuje cíle sanačních prací (sanační limity), dále výběr zhotovitele, vlastní sanační práce a postsanační monitoring.

Hledání fungujících a ekonomicky výhodných sanačních postupů a technologií pro dekontaminaci zvodněného horninového prostředí věnují pozornost jak vykonavatelé sanačních prací, tak i výzkumné instituce a příslušné orgány státní správy.

Největší zájem je o inovace ve skupině in situ technologií, tedy sanačních metod aplikovatelných bez nutnosti transportu kontaminovaných složek kolektoru (podzemní vody, zeminy, půdního vzduchu) nad povrch terénu a následné separace cílových polutantů v navazujících technologických jednotkách. Mezi in situ technologie patří velká skupina „biotechnologických“ sanačních metod, které k transformaci kontaminace využívají mikroorganismy. Jelikož řadu běžně se vyskytujících polutantů je možno označit jako „biovdorující“, probíhá výzkum rovněž na poli razantnějších in situ chemických technologií. Mezi ně patří rovněž ústřední téma zpracovávané disertační práce – in situ aplikace peroxidu vodíku.

V případě organické kontaminace podzemních vod a horninového prostředí spočívaly příčiny vzniku ekologické zátěže nejčastěji v netěsných kanalizačních systémech, provozních haváriích a technologické nekázní zaměstnanců. Typickými lokalitami s tímto typem staré ekologické zátěže jsou průmyslové areály s chemickou, petrochemickou, strojírenskou nebo farmaceutickou výrobou a bývalé armádní základny a sklady pohonných hmot.

Vhodnost použití jednotlivých sanačních metod pro konkrétní kontaminovanou lokalitu je dána několika faktory. Zásadní jsou hydrogeologické charakteristiky kolektoru (minerální složení, homogenita, mocnost, hloubka uložení pod terénem, propustnost, stávající využití), forma organické kontaminace (rozpuštěná/sorbovaná/ve fázi - NAPL)

a její prostorová distribuce, kvalitativní složení kontaminace, způsob využití pozemků resp. jejich zastavěnost a uložení podzemních inženýrských sítí. Nejčastější příčinou nízké efektivity klasických sanačních metod je vysoká sorpční kapacita zeminy kolektoru pro danou kontaminaci. V kombinaci s omezenou propustností kolektoru vyúsťuje tento faktor ve velice dlouhou dobu, po kterou je nutné klasické sanační metody (čerpání, promývání, venting, airsparging) aplikovat. Sanace např. metodou čerpání a promývání pak může probíhat celá desetiletí, než je dosaženo požadovaných sanačních cílů. Proto jsou klasické sanační metody různě modifikovány. Příkladem může být přidávání tenzidů do promývací zasakované vody nebo využití tzv. propařování. Tyto modifikace však nemění základní princip klasických sanačních metod, totiž látkový přenos kontaminace z prostoru kolektoru podzemních vod na povrch, přičemž médiem pro tento přenos je voda (metoda čerpání a promývání vodou) nebo půdní vzduch (metoda venting). V dalších segmentech sanační technologie musejí být kontaminující látky separovány z transportních médií a likvidovány buď na zabezpečených skládkách odpadů nebo spalováním, což výrazně navyšuje cenu sanačního zásahu. Proto je v současnosti velká pozornost věnována skupině inovativních sanačních technologií účinkujících na kontaminaci tzv. in situ – na místě. V okrajových částech kontaminačních mraků jsou úspěšně nasazovány in situ biologické metody, které využívají schopnosti některých rodů mikroorganismů adaptovat svůj metabolismus a využívat kontaminaci jako energetický substrát pro svůj růst. Biologické metody však nejsou použitelné v ohniscích kontaminačních mraků, kde toxicita kontaminace prakticky vylučuje prosperitu mikrobiálních kolonií. Fungující alternativu ke klasickým sanačním metodám představují v ohniscích kontaminačních mraků metody in situ chemické oxidace a in situ redukce. Obě metody spočívají v infiltraci činidel, které při kontaktu s molekulou kontaminující látky vedou k její chemické oxidaci resp. redukci za vzniku méně toxických či netoxických produktů. U reduktivních technologií existuje i varianta tzv. mikrobiální redukce, při níž k odbourávání cílových polutantů dochází po aplikaci organických substrátů sloužících jako zdroj energie pro růst anaerobních mikroorganismů. Teprve metabolickou aktivitou anaerobních mikroorganismů je následně dosaženo redoxních podmínek vedoucích k odbourávání chlorovaných uhlovodíků, na které je tato metoda používána především. Oproti klasickým sanačním metodám tak zcela odpadá veškerá technologie související s čerpáním médií, separací kontaminujících látek a jejich likvidací. Na druhou stranu vyžadují tyto sanační metody důkladnější monitoring sanovaného kolektoru, náročnější je také řízení sanačních prací ve vazbě na výsledky monitoringu. Konkrétní volba mezi oxidací a redukcí závisí na výsledcích srovnávacích laboratorních testů – rychlosti rozkladu cílových polutantů, celkové spotřebě a kinetice spotřeby oxidačních, resp. redukčních činidel, přičemž roli hraje i cenová dostupnost činidel. Vzhledem k délce sanace pomocí in situ chemické oxidace - řádově měsíce – vychází tato sanační metoda ze srovnání s metodami klasickými lépe nejen fakticky (dosažením sanačních cílů), ale i ekonomicky.

Nejjistější metodou sanace kontaminovaného kolektoru je jeho odtěžba a zpětné zavezení inertním materiálem. Tato metoda je ekonomicky výhodná zejména u mělce uložených kolektorů v sedimentárních horninách a pouze tam, kde odtěžbě nebrání podzemní inženýrské sítě.

Mezi sanační metody bývá obvykle řazen i kontejnment. Sanační zásah touto metodou spočívá ve vytvoření nepropustné hydrogeologické bariéry zabraňující další migraci kontaminace, jinak je kontaminovaná lokalita ponechána bez dalších zásahů. Pokud je do hydrogeologické bariéry zakomponován prvek umožňující regulovaný odtok kontaminovaných podzemních vod přes reaktivní náplň, na níž dojde k jejich vyčištění, hovoříme o propustných reaktivních bariérách.

V případech lokalit, kde modely šíření kontaminace potvrzují přijatelně nízké riziko ohrožení lidského zdraví nebo ekosystémů, může být aplikován přístup monitorované atenuace. Při ní probíhá pouze monitoring kontaminačního mraku, který prokazuje dostatečný efekt procesů přirozeného úbytku kontaminace ředěním, sorpcí a biodegradací.

Více informací o používaných sanačních metodách lze nalézt v publikacích Matějů V. a kol. 2006 a Černík M. a kol. 2010.

Reaktivní formy kyslíku a jejich sanační využití

Kyslík a železo tvoří relativně velkou část hmoty – ať už na úrovni vesmíru, solární soustavy, planety Země nebo zemské kůry. Oba vznikají jadernou fúzí během stelárních procesů – kyslík je masivně produkován především v jádrech těžkých hvězd (je třetím nejhojnějším prvkem vesmíru) a železo je jako atom s nejmenší vazebnou energií jádra koncovkou fúzních procesů. Vznik jader prvků s vyšším atomovým číslem než má Fe tedy nedoprovází uvolňování energie, naopak je obrovské množství energie potřeba dodat. Taková situace nastává pouze při výbuchu supernov – jejich nízké frekvenci odpovídá výrazně menší zastoupení prvků s atomovým číslem > 56 ve vesmíru (Truran Jr. a Heger 2003).

Zastoupení každého z obou prvků na planetě Zemi je odhadováno na cca 30 % s tím, že těžší železo je většinou komponentou zemského jádra, zatímco v zemské kůře jeho podíl klesá na cca 5 %. U kyslíku je tomu přesně naopak – tvoří cca 45 % zemské kůry (včetně atmosféry, Allègre, Manhès, and Lewin 2001). V biosféře je tento poměr ještě vyhraněnější – zatímco kyslík jako součást vody a organických látek dominuje ve složení živých organismů, železo je pouze stopovým prvkem se zastoupením pod 0,01 %. Současně je prvkem esenciálním a živé organismy disponují sofistikovanými mechanismy regulace jeho absorpce, membránového transportu, skladování a mobilizace tak, aby bylo dosaženo rovnováhy metabolismu Fe (Aisen, Enns, a Wessling-Resnick 2001) a aby byly minimalizovány rizikové účinky jeho interakce s kyslíkem vedoucí ke tvorbě ROS a v konečném důsledku k poškození biomakromolekul.

Celou řadu fyzikálních a chemických vlastností kyslíku a železa a jejich sloučenin je možné opominout: Pro účely této práce jsou podstatné pouze ty jejich charakteristiky, které významněji ovlivňují jejich chemismus a speciaci v podzemních vodách za současných pozemských podmínek. Stranou budiž ponechány veškeré detaily o izotopickém složení těchto prvků, i když kyslíkový „label“ v podobě sloučeniny se zvýšeným zastoupením řídce se vyskytujících stabilních izotopů (např. ^{18}O) může velice dobře posloužit k identifikaci zdroje kyslíku při jeho vnášení do struktury organických molekul (Groves 2006), což je nepostradatelná informace pro určení reakčního mechanismu u oxidativního odbourávání kontaminujících látek. Výchozím bodem pro další úvahy může být elektronová konfigurace kyslíku a železa.

S elektronovou konfigurací $[\text{He}]2s^2 2p^4$ patří kyslík mezi atomy snadno akceptující elektron, přednostně dva elektrony (téhož spinu), kterými jsou jeho valenční orbitály naplněny na energeticky stabilnější konfiguraci nejbližšího vzácného plynu (neonu). Z toho plyne nejčastější oxidační stav kyslíku v pozemských podmínkách: 2-. Ve formě alumosilikátů a oxidů železa tvoří kyslík v tomto stavu většinu hornin zemské kůry. Druhým velkým reservoárem O^{2-} je voda ve všech svých skupenstvích.

V současnosti je evidováno mnoho indicií pro hypotézu, že uvedené dva rezervoáry O^{2-} (zemská kůra a hydrosféra) neměly v dávné planetární historii Země opozici v podobě rezervoáru oxidované formy kyslíku – atmosféry s obsahem O^0 (Kump 2008). Evoluce života tedy zpočátku probíhala v anaerobních podmínkách. Pokud došlo k oxidaci kyslíku O^{2-} na O^0 , např. dopadajícím slunečním zářením nebo atmosférickým výbojem, byl tento okamžitě zpětně redukován jedním z mnoha tehdy přítomných redukčních činidel (především H_2S). Situace se výrazněji začala měnit poté, co evoluce fotosyntetizujících mikroorganismů přinesla oxygení podobu fotosyntézy (Xiong a Bauer 2002). Redukující složky atmosféry byly postupně vyčerpány a v propadu kyslíku O^0 začala hrát významnější úlohu odumírající biomasa. Díky „pohřbívání“ části organického uhlíku do sedimentů nebyl veškerý kyslík fotosyntetického původu spotřebován na zpětný rozklad organické hmoty za vzniku CO_2 a molekula O^0 se stala sice minoritní, ale stálou složkou atmosféry (Kump 2008). Současně s tím se začala odehrávat tzv. GOE („great oxidation event“). V důsledku stálé přítomnosti O^0 v atmosféře se ustalovala nenulová rovnovážná koncentrace v oceánech i sladkovodních rezervoárech. Výsledkem reakcí mezi rozpuštěným O^0 a redukovanými minerály Fe byla masivní sedimentace málo rozpustných sraženin železitých oxidů, hydroxidů a oxihydroxidů. Díky přítomnosti vrstvy těchto sraženin v sedimentárních horninách z období GOE tak lze datovat tuto

událost do doby cca před 2,5 miliardami let (Claire, Catling, a Zahnle 2006). Řada indicií skutečně svědčí o bezkyslíkaté atmosféře před událostí GOE, nejvýznamnější z nich je hmotnostně nezávislá frakcionace síry v horninách pocházejících z období před GOE, která již v mladších horninách pozorovatelná není (Kump 2008). Pro biotu představovala změna z anaerobní na oxickou atmosféru stresový tlak („oxygen disaster“), vedoucí jednak k vyhynutí velkého množství druhů, k uchýlení se do anaerobních refugií u jiných druhů (dnes obligatorně anaerobních) a především k evoluci metabolických a antioxidantních systémů umožňujících přežití v kyslíkatém prostředí. Vyšší energetická efektivita aerobní respirace pak umožnila evoluci eukaryotických mnohobuněčných organismů (Lesser 2011). Na přibližně současnou úroveň okolo 21 % objemových se koncentrace O^0 v atmosféře dostala před asi 450 mil. let. Biogeochemické cykly kyslíku a železa tedy sehrály určující roli v planetární historii a evoluci živých organismů.

Plynný kyslík O^0 tvoří primárně dvouatomové molekuly O_2 . Účinkem UV záření, atmosférických výbojů nebo výsledkem fotochemických reakcí s účastí NO_x a organických polutantů vzniká z O_2 nestabilní tříatomová molekula O_3 (ozón). Absorbce UV záření ozónem přítomným ve vyšších vrstvách atmosféry významně redukuje intenzitu některých pásem vlnových délek UV záření (< 290 nm, UV-C) a jejich průnik až na zemský povrch. O účincích O_3 aplikovaného do vodného prostředí referuje detailněji kap. 2.3.2.

V prostředí podzemních vod je význam přirozeně rozpuštěného O_3 nulový, na rozdíl od O_2 , který určuje jejich redoxní charakter. Rozpustnost O_2 ve vodě je maximální při teplotě $0\text{ }^\circ\text{C}$ (14,63 mg/l) a s rostoucí teplotou klesá. Infiltrující vody srážkového původu obsahují O_2 v rovnováze s atmosférou, který se při průchodu nenasycenou zónou spotřebovává chemickými a biochemickými pochody (Pitter 1999). Povrchové vody mohou být stran nasycenosti O_2 na škále od deficitních (při intenzivní organické zátěži a na ni vázané rozkladné procesy) k přesyceným (při intenzivní fotosyntetické asimilaci) vzhledem k rovnováze za dané teploty. V případě podzemních vod hraje postupná spotřeba O_2 zásadní roli v jejich oxidačně redukční zonalitě. Jako energeticky nejdostupnější koncový akceptor elektronu pro mikrobiální metabolismus vymezuje přítomnost O_2 první (oxickou) zónu, na niž s klesajícím redox potenciálem navazují zóny s NO_3^- – redukujícími, $Fe(III)$ – redukujícími, SO_4^{2-} – redukujícími a methanogenními podmínkami. Jiná klasifikace vodního prostředí využívá parciální tlak kyslíku a odpovídající ORP:

Tabulka 2: Klasifikace vod vzhledem k nasycení kyslíkem

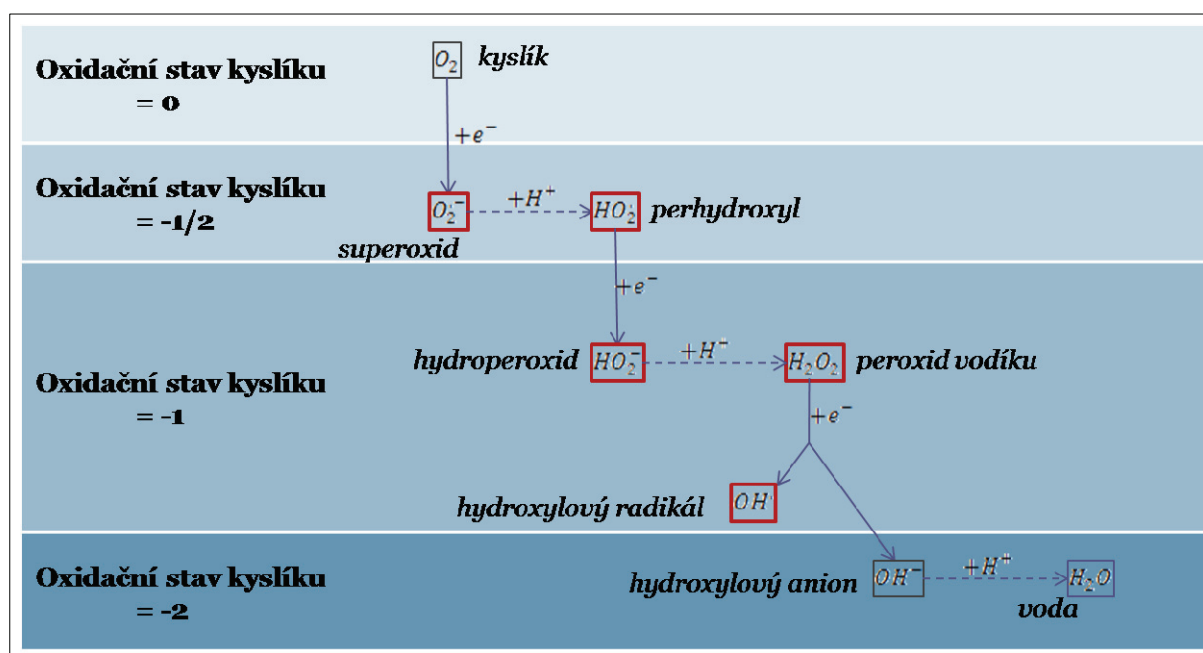
typ	ORP (mV)
saturované	+800
aerobní	> +50
anoxické	-50 až +50
anaerobní	< -50

K přesycení podzemních vod kyslíkem dochází jen v rámci sanačních aktivit využívajících kyslík uvolňujících látek (tzv. ORC – oxygen releasing compounds) pro podporu biodegradací aktivity aerobních mikroorganismů (např. Arienzo 2000). Peroxid vodíku byl pro tyto účely také využíván, technologicky praktičtější je ale umístování pevných, pomalu se rozpouštějících látek (např. CaO_2).

Molekulární kyslík jako oxidovaná forma a voda jako redukovaná forma představují rámeček nebo hraniční formy kyslíku (O^0 a O^{2-}), mezi kterými se odehrávají procesy, které jsou ve středu zájmu této práce. Při aplikacích peroxidu vodíku (H_2O_2) je do prostředí kolektoru podzemních vod vnášena forma kyslíku O^{1-} . Tím je iniciován komplex současně probíhajících oxidačních i redukčních reakcí s ROS jako žádoucími meziprodukty a vodou (O^{2-}) a kyslíkem (O_2^0) jako koncovými produkty (obr. 2). Jednotlivé formy kyslíku a železa účastné tohoto komplexu reakcí vystupují nežádka

nejen jako reaktanty, ale paralelně se objevují i na straně produktů (týká se i H_2O_2), a to v několika současně běžících reakcích. Kinetika dílčích reakcí, především reakcí s nejnižší hodnotou rychlostních konstant („rate limiting steps“), určuje celkovou stechiometrii reakčního systému. V prostředí bez VIS a kratších vlnových délek elektromagnetického spektra mají přítomné formy přechodných kovů (Fe v prostředí kolektoru) určující vliv na iniciaci katalytického rozkladu H_2O_2 (Sonntag 2006). Disociační vazebná energie je u H_2O_2 výrazně vyšší než u $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Proto je teplota potřebná pro homolytické štěpení vazby $-\text{O}-\text{O}-$ v případě H_2O_2 výrazně vyšší a v in situ sanační praxi nevyužitelná.

Názvosloví ROS se schématem $1e^-$ redukčních kroků mezi kyslíkem a vodou



Pozn. Červeně jsou orámovány ROS, ke kterým je díky reaktivitě počítán i H_2O_2 , ačkoliv nevyhovuje definici radikálu formulované jako „částice s nepárovým valenčním elektronem“

Kyslíková molekula je biradikál, jehož oxidační účinky vůči organickým látkám jsou omezeny tzv. spinovou restrikcí, tj. paralelním spinem jeho elektronů ve $2p\pi^*$ antivazebných orbitalech. Má-li se redukovat akceptací $2e^-$, musí tyto být rovněž paralelního spinu, což nespĺňují e^- účastníci se kovalentních vazeb (Halliwell 2006).

Elektronová konfigurace železa $[\text{Ar}] 3d^6 4s^2$ jej předurčuje k širšímu rozsahu valenčních stavů, než je tomu u kyslíku. Dříve, než budou detailně popsány zákonitosti rozpouštění, srážení, hydratace a redoxních přechodů mezi nejpodstatnějšími oxidačními stavy Fe ($2+$ a $3+$) a jejich účast v komplexu reakcí tvořících ROS, věnujme pozornost těm speciím Fe, které jsou v podmínkách antropogenně neovlivněných kolektorů podzemních vod minoritní. Valenční stavy Fe $4+$, $5+$ a $6+$ se přirozeně vyskytují výhradně v enzymech zajišťujících selektivní oxidace ve vnitřním prostředí eukaryotických buněk. Podobně limitovaný je výskyt extrémně redukované formy Fe - kovového železa (Fe^0). Fe^0 je společně s grafitem součástí nejredukovanejších bazaltických hornin (Melson a Switzer 1966). Vzhledem k jeho reaktivitě s kyslíkem a vodou (korozní jevy) je dohledatelné pouze ve vrtných jádrech z hlubin bazaltických masivů. Některé současné publikace (Shahwan et al. 2011) naznačují možnost přirozené redukce Fe^{2+} na Fe^0 organickými látkami s polyfenolickou strukturou. Vzhledem k publikovaným strukturním datům je však namísto skepse vůči reálnému zastoupení Fe^0 v materiálu připraveném popisovanými postupy a jejich in situ proveditelnost. Výskyt Fe^0

lze obecně chápat jako výrazně netypickou situaci v přírodním prostředí v blízkosti zemského povrchu. Kovové Fe (ZVI) však nachází významné uplatnění při sanaci podzemních vod kontaminovaných chlorovanými uhlovodíky (Matheson a Tratnyek 1994, Mueller et al. 2012) a je do prostředí kolektorů podzemních vod aplikováno ve formě nanočástic (Tratnyek a Johnson 2006), mikročástic (Lin, Weng, a Chen 2008) nebo železných špon v reaktivních bariérách (Phillips et al. 2003). Někteří autoři testují využití nanoZVI jako katalyzátoru Fentonovy reakce (např. Moon, Park, a Park 2011, Wang et al. 2010).

Účinky ZVI aplikovaného do kolektoru podzemních vod jsou primárně reduktivní – vedou k poklesu ORP do záporných hodnot. Současně jsou přítomné anionty i kationty transformovány na příslušné redukované formy (např. $\text{NO}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$, $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$, $\text{Cr}^{6+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$ atd.). Díky reakci Fe^0 s H^+ také dochází ke tvorbě molekulárního vodíku a posunu pH do vyšších hodnot (až k hodnotě cca 11). Pokud je dechlorace chlorovaných uhlovodíků pomocí reduktivních účinků Fe^0 kompletní, jsou výslednými produkty látky jako methan, ethan a ethen, tedy látky s výrazně nižší toxicitou, než výchozí kontaminace.

V minulosti byla při laboratorním testování ZVI opakovaně indikována (byť v omezené míře) tvorba hydroxylovaných produktů (např. Feitz et al. 2005), které jsou jinak typické pro oxidační systémy s cílenou tvorbou ROS. Práce (Keenan a Sedlak 2008a) objasnila reakční mechanismy vedoucí k produkci ROS v ZVI systému, jehož součástí musí být rozpuštěný O_2 . Ten představuje základní výchozí reaktant pro tvorbu ROS nejen v umělém systému se ZVI, ale i v buněčném metabolismu aerobních organismů.

Železo se v kolektoru podzemních vod nejčastěji vyskytuje v mocenství 2+ a 3+. Volné ionty rozpuštěného Fe jsou v obou směrech snadno přístupné přechodu mezi oběma oxidačními stavy. V kontextu s hlavním tématem této práce je namístě poznamenat, že právě schopnost H_2O_2 současně oxidovat Fe(II) na Fe(III) a redukovat Fe(III) na Fe(II) (byť s řádově odlišnými rychlostními konstantami) je podstatou katalytických procesů vedoucích k produkci ROS a k degradaci cílových polutantů. V obou oxidačních stavech jsou jako „volné“ označovány hexaaqua – komplexy $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$, resp. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Tyto jsou převažující formou pouze v silně kyselém prostředí. S rostoucím pH nabývají na významu hydratované formy $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^+$ a $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2$ pro Fe (II) resp. $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}$ a $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$ pro Fe (III). S dále rostoucím pH vytváří posledně jmenovaná forma Fe (III) dimer $\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_2^{4+}$, který dále kondenzuje na polynukleární formy souhrnně zapisované jako $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Tyto oxyhydroxidy se rychle srážejí a přes stadium koloidů vznikají jejich málo rozpustné amorfni usazeniny (Pignatello, Oliveros, a MacKay 2006). Podstatou jejich další transformace je ztráta molekul vody, která vede k pozvolné tvorbě krystalové mřížky minerálů jako goethit nebo lepidokrokrit. Detailněji se problematikou oxyhydroxidů Fe zabývá např. Cornell a Schwertmann 2003.

K významnějšímu rozpouštění oxyhydroxidů Fe dochází v anaerobním prostředí v součinnosti s mikroorganismy (Kostka et al. 1999). Přechod Fe (II) do oxidačního stavu Fe (III) s výjimkou nízkých hodnot pH (cca < 3) představuje propad Fe z roztoku do srážejících se koloidů. Takto popsaná situace se týká jednoduchých systémů bez přítomnosti dalších iontů schopných vytvářet komplexy s Fe (II). V přírodních vodách bývá obsah komplexujících látek naopak vysoký. Praktické důsledky komplexace Fe organickými látkami (cheláty) leží na široké škále od zablokování Fe v daném oxidačním stavu (např. huminové látky a Fe^{2+} – Pitter 1999), přes urychlení změny oxidačního stavu (autooxidace nebo autoredukce, Gutteridge 1991) po velice žádoucí udržení Fe^{3+} v roztoku (blokace hydrolýzy a srážení – Sun a Pignatello 1992, Watts et al. 2007, Seol a Javandel 2008).

Principu komplexace Fe citronovou kyselinou využívá i modifikace Fentonova činidla studovaná v této dizertační práci. Aplikace roztoků s obsahem citronové kyseliny na kolektorové matrice vede nejen k rychlé (okamžité) tvorbě komplexů s volnými a hydratovanými formami Fe, ale současně se zrychluje rozpouštění pevných forem Fe a tedy se zvyšuje Fe dostupné v roztoku pro homogenní Fentonovu reakci. Z pohledu spotřeby peroxidu vodíku mají klíčový význam přítomné pevné formy Fe a Mn. Jejich

interakce s H_2O_2 (heterogenní katalýza rozkladu H_2O_2 na minerálních površích) vede částečně k ROS-neproduktivní spotřebě H_2O_2 (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011). Následující text detailně popisuje mechanismy interakce mezi kyslíkem, peroxidem vodíku a různými formami Fe. Ne všechny jsou všeobecně akceptované – i v současnosti např. přetrvávají kontroverze ohledně možné tvorby komplexu FeO^{2+} , který by představoval reaktivní formu železa (tj. Fe ve valenci 4+ mimo biologický systém).

Ačkoliv je kyslík dominantním prvkem zemské kůry a atmosféry a jeho biogeochemický cyklus je vedle uhlíku a dusíku určujícím pro všechny živé organismy, teprve v posledních desetiletích začínáme detailně rozumět jeho chemii na molekulární úrovni. Nedílnou součástí chemie kyslíku jsou i jeho reaktivní formy. Příčinou relativní neznalosti zákonitostí výskytu reaktivních forem kyslíku je především jejich nestabilita a to, že dosud nejsou známy metody, jak je přímo detekovat a kvantifikovat (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011).

Buňky aerobních organismů umí s ROS dobře zacházet a využívají je např. jako signální molekuly, při programované buněčné smrti (apoptóze), při oxidativním vzplanutí fagocytických buněk imunitního systému, při šíření zánětové reakce nebo jako řídicí mechanismus vnitřních biologických hodin buňky (Petrov a Van Breusegem 2012, Vejražka 2004, Gutteridge a Halliwell 1989). Přesto právě poruchy v zacházení s ROS na buněčné úrovni (tzv. oxidační stres) jsou dnes chápány jako základ řady onemocnění a paušálně stárnutí u vyšších organismů včetně člověka. Vzhledem k výše zmíněnému problému s detekcí a propojení s chemií RNS (reaktivních forem dusíku) si na plné porozumění všem úlohám ROS v buněčném a tělesném metabolismu ještě budeme muset nějaký čas počkat, toto výzkumné téma ale představuje jedno z nosných v současné buněčné a medicíně biologii, stejně jako v AOP a ISCO.

V abiotickém přírodním prostředí se ROS běžně vyskytují. Vznikají několika hlavními mechanismy – fotolýzou vody, při elektrických výbojích v atmosféře a při reakcích sloučenin kyslíku s přechodnými kovy. Významnou kapitolu abioticky generovaných ROS představují fotokatalytické procesy v přítomnosti oxidů titanu a organických komplexů Fe a dalších kovů a jsou jedním z faktorů přispívajících k samočisticím schopnostem povrchových vod (Skurlatov, Zepp, a Baughman 1983). Při využití ROS v AOP je využíváno jejich reaktivity pro degradaci organických polutantů ve vodním prostředí. Úpravou podmínek v reakčním systému je maximalizována jejich produkce a kontakt s cílovou látkou. Zásadní vliv na celkovou účinnost procesu odbourávání cílové kontaminace má přítomnost látek, které s ROS reagují výrazně větší rychlostí, než cílové kontaminanty. Tyto látky jsou souhrnně označovány jako scavengery (zametače radikálů) nebo quencher (zhaševače reakce). Na buněčné úrovni je pro ně používáno označení antioxidanty.

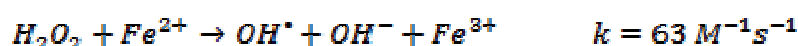
Kromě forem kyslíku znázorněných na obr. 2 bývají mezi ROS zařazovány také ozon a singletový kyslík. V této práci jsou předmětem zájmu pouze ROS generované v řetězových reakcích katalytického rozkladu H_2O_2 (CHP) – o možnosti tvorby ozonu v tomto systému není v literatuře žádná zmínka a co se týká singletového kyslíku (molekuly O_2 energeticky bohatší díky obrácenému spinu valenčních $2p\pi$ elektronů) – zmiňuje jej pouze jedna práce zabývající se CHP (Tai a Jiang 2005). Většina informací v následujících odstavcích je čerpána z literatury dokumentující výzkum poškození biomolekul radikálovými formami kyslíku pomocí pulsní radiolýzy vody (Sonntag 2006) a z aktuálně vydané publikace o ISCO (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011).

Hydroxylový radikál (OH^\bullet)

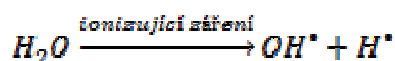
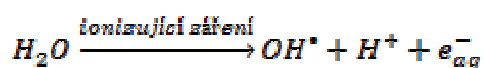
Hydroxylový radikál je tradičně vnímán jako základní reaktivní kyslíková částice ve fotokatalýze za účasti TiO_2 , v AOP i ve Fentonově reakci a jejích modifikacích. Je to silný nespécifický oxidant, jen málo běžných organických polutantů zůstává v jeho přítomnosti stabilních (výjimkou jsou vysoceoxidované uhlovodíky jako např. perchlorované methany a ethany). Jak ukazuje schéma na obr. 3, mocenství kyslíku v OH^\bullet je 1-. Hydroxylový radikál je vysoce reaktivní s celou řadou organických a anorganických složek vod. Dochází-li k odbourávání cílové kontaminace, pak je to díky tomu, že okamžitá produkce hydroxylového radikálu v systému navazujících (řetězových)

radikálových reakcí převládá nad okamžitou spotřebou v konkurenčních a rekombinačních reakcích. Podstatnou roli při odbourávání polutantů také hraje to, zda se vyskytují v podobném stavu vzhledem k rozpouštědлу a minerálním povrchům, v jakém jsou generované hydroxylové radikály. Jak OH^\bullet , tak cílové polutanty mohou být totiž dobře rozpustěné (jako pravý roztok), rozpustěné s výrazným solvatačním obalem nebo adsorpčně vázané na pevné povrchy. Pokud se v tomto ohledu OH^\bullet s cílovou kontaminující látkou „nepotkají“, žádoucí reakční interakce neprobíhá nebo probíhá omezeně.

Je-li výchozím zdrojem ROS při homogenní katalýze CHP peroxid vodíku, potřebný elektron pro iniciaci řetězových reakcí vedoucích k produkci OH^\bullet pochází většinou z přechodu Fe (II) na Fe (III).



K přímé tvorbě hydroxylového radikálu vede rovněž interakce vody s ionizujícím zářením (podle Sonntag 2006):

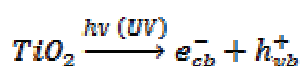


V pulzně radiolytických studiích je potřeba eliminovat solvatované elektrony (e_{aq}^-). Toho se dosahuje tak, že ozařovaný roztok je nasycen N_2O . V důsledku toho jsou solvatované elektrony okamžitě transformovány na další hydroxylové radikály v reakci



Při této příležitosti budiž zmíněn i princip převodu acidobazického páru $e_{\text{aq}}^- / \text{H}^\bullet$ na pár $\text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^-$: ozařovaný roztok je nasycen směsí N_2O a O_2 v poměru 4:1. Pomocí pulzně radiolytických studií byly určeny rychlostní konstanty reaktivních částic s celou řadou organických i anorganických látek: pro OH^\bullet , e_{aq}^- a H^\bullet jsou tyto konstanty shrnuty v Buxtonově kompilaci (Buxton et al. 1988) a pro HO_2^\bullet a O_2^- v Bielskiho práci (Bielski et al. 1985).

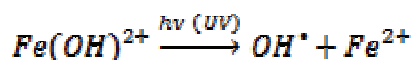
Mechanismus tvorby hydroxylového radikálu při fotokatalýze je iniciován vznikem páru volný e^- /vakance v krystalové struktuře fotoaktivních látek podle následujícího zápisu (Bezdekova a Vesely 2002):



Podmínkou pro vznik OH^\bullet jsou molekuly H_2O (resp. O_2) adsorbované na povrchu fotokatalyzátoru. Povrchově vázané ROS účinně degradují jen povrchově vázané cílové polutanty.



Mezi aplikacemi fotokatalyticky aktivních látek dominuje TiO₂ v krystalové modifikaci anatas, významnější pozornost byla věnována také fotokatalytické aktivitě ZnO, SnO₂, CdS a ZnS (Lukeš 2001). Tzv. foto-Fentonova reakce využívá fotokatalytické aktivity komplexů trojmocného železa, např. Fe(OH)²⁺:



Obdobné fotoaktivované redukce probíhají i u komplexů Fe (III) s organickými látkami. Využití redoxní oscilace Fe²⁺/Fe³⁺ komplexů s citronovou kyselinou pro degradaci pesticidů se věnuje práce M. Koláře (Kolář 2008).

V biologických systémech dochází ke vzniku hydroxylového radikálu buď cíleně v souvislosti s programovanou buněčnou smrtí a s obranou před infekcemi a parazity nebo při patologických stavech. S výjimkou peroxisomu (mikrosomu) nepoužívají buněčné ROS-produkující systémy jako bezprostřední zdroj hydroxylového radikálu H₂O₂, protože je pro správné funkce jednotlivých organel (jakožto neutrální molekula) příliš mobilní a buňky nedisponují enzymatickým systémem pro jeho eliminaci (Gabaldón 2010). Peroxid vodíku je v buněčném prostředí syntetizován až v bezprostřední blízkosti místa jeho využití dismutací dvou superoxidových radikálů enzymatickým systémem superoxid dismutázy SOD (Saran et al. 1999).

Část vědecké obce zabývající se CHP došla v posledních 20 letech k závěru, že FeO²⁺ by teoreticky mohl být jedním z reaktivních meziproduktů v reakci (10). Za předpokladu, že Fe (II) se převážně vyskytuje v hydratované formě (např. jako Fe(H₂O)₅OH⁺ spíše než jako volný ion Fe²⁺), je přímý vznik hydroxylového radikálu termodynamicky méně výhodný, než jeho vznik přes další dva meziprodukty - komplex Fe(H₂O)₄(OH)(H₂O₂)⁺ a z něj vznikající FeO²⁺ (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011). Extrémně reaktivní FeO²⁺ (oxidační stav Fe je 4+) by mohl být zodpovědný za některé reakce s organickými látkami připisované hydroxylovému radikálu. Tento závěr však vzbuzuje výrazné kontroverze a úloha FeO²⁺ ve Fentonově systému je dosud neobjasněná (Halliwell, Gutteridge a Cross 1992, Shen et al. 1992, Groves 2006, Keenan a Sedlak 2008a, Sonntag 2006). Přítomnost hydroxylového radikálu není limitována pH (resp. je, ale pH >11,9 nebývá v podzemních vodách příliš běžné). Někteří autoři přesto připisují oxidační účinky pozorované v acidických Fentonových systémech hydroxylovému radikálu, zatímco nižší efektivitu těchto systémů za neutrálních a bazických podmínek připisují FeO²⁺, který je slabším a selektivnějším oxidantem, než OH[•] (Lee a Sedlak 2009).

Jistá očekávání ve smyslu objasnění přítomnosti OH[•]/FeO²⁺ vzbuzují aktuálně vyvíjené techniky přípravy krystalických forem železičitanů, které by mohly posloužit jako komfortní zdroj FeO²⁺ pro srovnávací experimenty cílené na identifikaci reaktivní specie (FeO²⁺ vs. OH[•]) odpovědné za degradaci různých organických indikátorů.

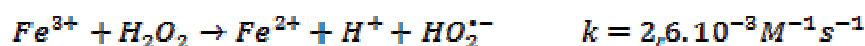
Pro úplnost uvádím některé zdroje zabývající se chemií hydroxylového radikálu v plynné fázi: Isaksen a Dalsøren 2011, Graedel, Mandich, a Weschler 1986, Atkinson 2007.

Superoxidový radikál anion (superoxid, O₂^{•-}) a perhydroxyl HO₂[•]

Superoxidový radikál anion a jeho protonovaná forma perhydroxylový radikál (viz obr. 4) jsou běžnou součástí roztoků po aplikaci peroxidu vodíku při přibližně neutrálním nebo alkalickém pH v přítomnosti Fe (III). Na rozdíl od prudce reaktivního OH[•], který

v roztoku migruje maximálně první jednotky nm (Saran et al. 1999), $O_2^{\cdot-}$ má za určitých podmínek ($pH > 10$, absence Fe) poločas rozkladu v řádu hodin. To mimo jiné umožňuje přípravu jeho zásobního roztoku (např. rozpuštěním KO_2) a komfortní realizaci experimentů, které s OH^{\cdot} nepřipadají v úvahu. Superoxid je ve vodném prostředí nereaktivní s organickými látkami (Bielski et al. 1985). V odborné sanační literatuře se vyskytuje řada prací garantovaných profesorem Richardem J. Wattsem, které přisuzují tomuto radikálu významné desorpční a degradační schopnosti vůči perchlorovaným alifátům v modifikovaném Fentonově systému (Teel a Watts 2002, Smith, Teel a Watts 2004, Watts et al. 2005, Smith, Teel, a Watts 2006, Furman et al. 2009, Howsawkung et al. 2010). Zmínění autoři dokládají na experimentálních datech hypotézu, že reaktivita $O_2^{\cdot-}$ s tetrachlormethanem (CCl_4) je zásadně ovlivněna přítomností spolurozpuštědla méně polárního než voda. Funkci spolurozpuštědla, které zpřístupní superoxid pro reakci s CCl_4 pomocí modifikace jeho solvatačního obalu, přitom může mít od koncentrace cca > 300 mM také H_2O_2 . Jedním z přínosů této dizertační práce je ověření a revize R. J. Wattsem deklarovaných experimentálních výsledků a tedy i jím navrženého reakčního mechanismu mezi superoxidovým radikálem a CCl_4 (kap. 3.3.2).

Konjugovaný pár $O_2^{\cdot-} / HO_2^{\cdot}$ vzniká v modifikovaném Fentonově systému, tedy v reakci H_2O_2 s Fe (III) (17). Následující reakce popisuje acidobazickou rovnováhu $O_2^{\cdot-} / HO_2^{\cdot}$:

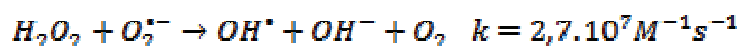


Ostatní radikálové formy kyslíku, propagační a terminační reakce

Jak již bylo naznačeno, v biomedicínské terminologii jsou za ROS označovány i peroxid vodíku a jeho konjugovaná báze hydroperoxid (H_2O_2 / HO_2^{\cdot}).



Důvodem je pravděpodobně to, že v biologických systémech jsou tyto dvě formy kyslíku přímým zdrojem ohrožení biomolekul (hydroxylovým radikálem). Ve Fentonových systémech využívaných pro in-situ sanaci podzemní vody jsou aplikované koncentrace peroxidu vodíku obvykle vyšší (2-12 %, Watts a Teel 2005), než v reaktorech provozovaných při AOP čištění odpadních vod. Proto se výraznější měrou uplatňují propagační reakce, vyvolané přebytkem H_2O_2 :



K propagačním reakcím patří také reakce s uhlovodíky, vedoucí ke vzniku peroxylových radikálů (obecná struktura $-R-O-O^{\cdot}$):



Peroxylové radikály jsou dalším zdrojem $O_2^{\bullet-}$ / HO_2^{\bullet} v řetězových reakcích, zatímco uhlovodíkový řetězec je derivatizován hydroxy nebo karboxy skupinou (Sonntag 2006).

Řetěz radikálových reakcí je ukončován spotřebou peroxidu, konkurenčními reakcemi s rozpuštěnými látkami a vzájemnou rekombinací ROS.

Kyslík

Produkcí kyslíku se jako koncovému produktu řady probíhajících reakcí nelze při aplikacích H_2O_2 vyhnout. Sanační zásah proto musí počítat (ve smyslu aplikovaných koncentrací H_2O_2) s možností omezení propustnosti kolektoru ulpívajícími bublinami kyslíku a s odchodem O_2 komunikačními cestami mezi kolektorem a nenasatovanou zónou, resp. povrchem terénu. Tyto komunikační cesty představují nejen aplikační a pozorovací vrty, ale v případě sanací průmyslových areálů také podzemní inženýrské sítě. Zejména v případě tlakového zásaku může docházet k nekontrolované migraci kyslíku a těkavých složek kontaminace. Proto je doporučováno umožnit odchod O_2 z kolektoru řízeně a při obsahu těkavých kontaminantů odváděnou půdní vzdušinu filtrovat [5].

Optimalizace tvorby reaktivních částic

Peroxid vodíku se v prostředí kolektoru rozkládá i reakčními cestami, při nichž se radikály netvoří. Následující reakce způsobuje jeho největší ROS-neproduktivní spotřebu a je iniciována přítomností některých minerálů Mn, ferrihydritu a mikrobiálních enzymů katalázy a peroxidázy (Mikutta et al. 2005, Petigara, Blough, a Mignerey 2002):



Z fyzikálně chemických parametrů nejvýznamněji ovlivňují rychlost reakce (28) pH a teplota. Jelikož je výše uvedená reakce exotermní, vzniká negativně zpětnovazební potenciál k nekontrolovanému růstu teploty až do úplné spotřeby peroxidu. Podle Arrheniovy rovnice pojí rychlostní konstanty všech reakcí s teplotou vztah:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Tímto mechanismem může dojít k rychlému uvolnění velkých množství tepla a kyslíku v krátkém časovém intervalu. Je zřejmé, že nekontrolovaný průběh spotřeby peroxidu může v případě přítomnosti masivní kontaminace těkavými organickými látkami vést až k rizikovým situacím, ať již kvůli vzniku výbušných směsí par organických látek a kyslíku nebo neočekávaným výronům plynů, které se na vyústění úzkoprofilových vrtů projevují jako gejzíry nebo výtoky pěny (MŽP ČR 2010).

Je tedy dostatek dobrých důvodů, proč průběh aplikace peroxidu vodíku detailně monitorovat a řídit dávkované množství především podle vývoje teploty v sanovaném kolektoru. Kromě toho je možné ovlivnit intenzitu reakce (28) přidávkou stabilizátorů. Pod tímto termínem se rozumí rozpustné organické či anorganické látky, jejichž přítomnost v kolektoru vede ke zpomalení reakce (28). Většinou se nelze vyhnout

současnému zpomalení ROS-produkujících reakcí a také částečnému spotřebování produkovaných ROS reakcemi se stabilizátory. Pozitivní dopad stabilizace peroxidu na prodloužení vzdálenosti, na kterou je porézním prostředím kolektoru transportovatelný, ale převažuje nad sníženou produkcí ROS a nad ztrátou části ROS v konkurenčních reakcích (Watts et al. 2007). Pomocí optimalizace dávkování stabilizátorů do aplikovaných roztoků, resp. snižováním jejich koncentrace až k nule, lze cíleně vyvolat nárůst teploty a produkci O₂, pokud to charakter kontaminace a hydrogeologická situace vyžaduje. Touto cestou lze např. snížit viskozitu tuhých fází ropných látek tak, aby se staly čerpatelnými, stripovat těkavé látky nebo vynášet DNAPL tzv. airliftem (bublinami kyslíku) [5].

Zásadním původcem ROS-neproductivního rozkladu peroxidu vodíku je pevná matrice kolektoru. Zákonitosti vlivu minerálních povrchů na způsob rozkladu peroxidu (ROS-produktivní versus ROS-neproductivní) jsou aktuálním výzkumným tématem, protože heterogenní katalytické děje na fázových rozhraních hrají v prostředí kolektoru možná významnější roli, než homogenní katalýza v roztoku. Základní horninotvorné minerály (křemen, živce, slídy,...) jsou dosud stranou zájmu vzhledem k jejich malému měrnému povrchu a také proto, že v prostředí kolektoru představují spíše jen „nosič“ pro srážení koloidů a biopovlaků. Pruček a Heřmánek (Pruček, Hermanek, a Zbořil 2009, Heřmánek et al. 2007) poukazují na to, že vedle všeobecně akceptované důležitosti měrného povrchu minerálů hraje zásadní roli také jejich krystalinita. To je parametr, který především u Fe a Mn prochází velkými změnami během stárnutí původně amorfních sraženin jejich oxidů (např. ferrihydrit → goethit). Studie věnující se tématu katalytické aktivity minerálů Fe a Mn při rozkladu peroxidu vodíku (Huang, Lu, a Chen 2001, Kwan a Voelker 2002, Watts a Teel 2005, Teel et al. 2007, Valentine a Wang 1998) je nutné pokládat pouze za první kroky v poznání účinků celého minerálního komplexu. K němu patří další velká skupina - sekundární jílové minerály (hlinitokřemičitany), jejichž úloha v rozkladu peroxidu vodíku je také velkou neznámou, stejně jako procesy krystalizace / rozpouštění těchto minerálů při aplikacích peroxidu, resp. stabilizovaného peroxidu.

K nejpoužívanějším anorganickým stabilizátorům peroxidu vodíku patří fosforečnany, jako organické stabilizátory jsou používány jednoduché (např. octová, citronová) i složité organické kyseliny (např. malonová nebo amino – polyoctové kyseliny jako EDTA) a cyklodextriny (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011). Principy stabilizačního účinku těchto látek nejsou dosud precizně vysvětleny. U organických kyselin se jako pravděpodobný jeví mechanismus rozpouštění amorfních forem Fe a Mn a jejich komplexace. Účast takto komplexovaných kovů v redox cyklu s peroxidem vodíku je za určitých podmínek možná, komplexované kovy nejsou pro Fentonovu reakci „blokované“ absolutně. Zde však hraje roli také stáří komplexů, neboť mají tendenci vytvářet klastry (polymerizovat, „zrát“ - Pierre a Gautier-Luneau 2000, Francis a Dodge 1993, Königsberger et al. 2000), takže jejich efektivita ve Fentonově cyklu je v čase proměnlivá. Přebytek stabilizátoru v roztoku také přináší další pozitivní účinek – brání srážení oxihydroxidů vynikajících z Fe (III) čerstvě vystoupivšího z Fentonovy reakce (10).

Zde je vhodné zmínit fakt, že kromě Fe jsou ROS-produktivní katalytické účinky vlastní i dalším přechodným kovům v rozpuštěné formě (např. Cu a Ru, Anipsitakis a Dionysiou 2004) a proto je důležitým faktorem selektivita komplexačních činidel vůči jednotlivým kovům a stabilita jednotlivých komplexů v prostředí s přítomností OH⁻. Medicínská literatura připisuje toxické působení zprostředkované produkcí ROS v lidském organismu celé řadě dalších kovů (Cr, Co, Cd, Pb, Zn - Jomova a Valko 2011).

Citronová kyselina je, jak naznačuje práce N. Quiciho (Quici et al. 2007) nebo R. G. Zeppa (Zepp, Faust, a Hoigne 1992), ve Fentonově systému poměrně rychle odbourávána. Podobně byla studována také stabilita amino-octových kyselin (Höbel a Sonntag 1998, Sillanpää, Agustiono Kurniawan a Lo 2011). Souhrnně lze konstatovat, že rychlostní konstanty těchto látek s hydroxylovým radikálem jsou cca o dva řády nižší, než tytéž konstanty u cílových polutantů ($n \cdot 10^7$ vs $n \cdot 10^9$ M⁻¹s⁻¹). V reakčním roztoku by tudíž koncentrace organických stabilizátorů neměly řádově převyšovat koncentrace cílových polutantů, jinak by podíl organických stabilizátorů významně konkuroval polutantům

v reakcích s $\text{OH}\cdot$.

Současně s odbouráním původních komplexantů se ovšem na hřišti objevují další hráči – meziproducty a koncové producty jejich degradace, které mohou významně ovlivňovat probíhající reakce. Např. u amino – poly – octových kyselin to bývá kyselina octová. Podobné producty oxidace – jednoduché organické kyseliny, aldehydy, ketony – se (díky ještě menším rychlostním konstantám s ROS) během aplikace peroxidu vodíku hromadí v kolektoru a po jejím ukončení představují organický substrát pro rekolonizaci mikroorganismy (vzhledem k vysokému prokysličení jde o aerobní společenstva). Dalším zdrojem tohoto typu látek jsou cílové organické polutanty a půdní organická hmota. Většina studií poukazuje pouze na částečnou mineralizaci až na CO_2 (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011), zbytek neodstraněného TOC v bilancích představují právě zmiňované organické kyseliny, aldehydy a ketony.

U přídatku organických komplexotvorných látek je možné poukázat na podobnost s činnostmi mikroorganismů – řada z nich disponuje v případě nedostatku biodostupného Fe schopnostmi produkovat sloučeniny, které stejně jako stabilizátory peroxidu rozpouštějí minerály Fe do vstřebatelné formy (Kraemer 2004). Řada těchto tzv. sideroforů je strukturně blízká citronové kyselině a aminooctovým kyselinám. Jak uvádí Engelmann (Engelmann et al. 2003), účinky organických komplexotvorných kyselin jsou podle podmínek prooxidační nebo naopak antioxidační.

Nízké pH potřebné pro klasickou Fentonovu reakci nebo jeho případné snížení může být realizovatelné u AOP, v kolektoru podzemních vod s sebou nese negativní aspekty, jako např. mobilizaci těžkých kovů obsažených v zemině. Proto je v současné sanační praxi představa infiltrace velkých objemů anorganických kyselin do kolektoru za účelem navození vhodných pH podmínek pro klasické Fentonovo uspořádání pokládána za nepřijatelnou a realizují se spíše modifikované postupy jakožto ohleduplnější k životnímu prostředí (MŽP ČR 2010).

Reaktivita ROS s organickými látkami a efektivita odbourávání cílových polutantů

Problematika reaktivity ROS, zejména hydroxylového radikálu, s půdní organickou hmotou, ať už přirozenou nebo kontaminující, je velice složitá. Interakce organických látek s ROS se odvíjejí od jejich struktury (polarity), podstatnou roli ovšem hraje také způsob, jakým jsou cílové polutanty vázány na půdní sorpční komplex a jakou část jejich bilance v kolektoru tvoří NOM – vázaná frakce. Pro řadu cílových polutantů představuje forma vázaná na NOM hlavní položku v jejich bilanci v kolektoru. A právě forma vázaná na NOM bývá pro ROS nejhůře přístupná. Přímá úměra je pozorována mezi odolností kontaminace vůči ataku ROS a obsahem NOM a také dobou kontaktu kontaminace s NOM (stářím ekologické zátěže, Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011).

Je známo, že hydroxylový radikál jakožto specie s elektronovým deficitem (akceptor e^-) snadno reaguje především se strukturami elektron snadno uvolňujícími (donory). Z výše řečeného plyne vysoká reaktivita mezi hydroxylovým radikálem a aromatickými sloučeninami a uhlovodíky s polárními funkčními skupinami nebo s nenasycenými vazbami. Alifatické řetězce jsou vůči ataku $\text{OH}\cdot$ odolnější, ale přesto reálně probíhá jejich odbourávání, založené na krocích: 1. abstrakce vodíku, 2. tvorba peroxylového radikálu, 3. vznik alkoholu nebo aldehydu (poté, co peroxylový radikál eliminuje $\text{O}_2^- / \text{HO}_2\cdot$). Platí nepřímá úměra mezi délkou uhlovodíkového řetězce a jeho přístupností pro atak hydroxylovým radikálem (Siegrist, Crimi, a Simpkin 2011). Polarita – hydrofobita – organických látek (vyjádřená např. jejich rozdělovacím koeficientem oktanol/voda K_{OW}) a jejich forma (rozpuštěná/sorbovaná/NAPL) hraje klíčovou roli jak pro jejich přístupnost pro ROS, tak pro jejich reaktivitu s nimi. Obecně platí, že čím méně polární je cílový organický polutant, tím lépe je sorbován na půdní organickou hmotu a tím hůře je přístupný pro ROS a současně s ROS pomaleji reaguje. Význam přitom má celá reakční cesta původní organické látky – vznikající částečně oxidované meziproducty mohou díky svým odlišným vlastnostem (efektu scavengingu, chelatace, tvorby organických radikálů a reaktivity) ovlivňovat probíhající oxidační procesy. Ačkoliv je téměř pravidlem, že vznikající producty jsou snadno biodegradabilní a méně toxické, jejich identifikaci je

vhodné věnovat pozornost. Vysoce oxidované organické látky mohou pro atak hydroxylového radikálu představovat problém. Kromě již zmíněných perchlorovaných methanů a ethanů lze jako příklad uvést práci autora Burbano (Burbano et al. 2005), která dokládá jen 32 % mineralizaci MTBE a masivní tvorbu produktů jako je tercbutylalkohol a aceton. I když jsou tyto produkty biodegradovatelné, vzhledem k jejich obdobné toxicitě jako má výchozí MTBE není v tomto případě in situ chemická oxidace sama o sobě dostačující sanační metodou.

Produkce hydroxylového radikálu v CHP systémech je použitelná k odbourávání téměř všech běžných polutantů tvořících staré ekologické zátěže: chlorovaných rozpouštědel (ethenů), chlorbenzenů, fenolů, kresolů, chlorfenolů, nitrofenolů, PCB, BTEX, ropných látek, PAU i nitro- a aminosloučenin (Huling a Pivetz 2006).

Specifický efekt dvourychlostního rozběhnutí ROS produkujících reakcí byl pozorován u látek fenolické povahy (Lu, Chen, a Huang 2002). Počáteční nižší rychlost úbytku fenolických látek je dána omezeným zdrojem Fe^{2+} . Posléze dochází ke vzniku katecholů či hydrochinonů schopných tvorby komplexů s Fe^{3+} , ve které je Fe lépe přístupné přímé či nepřímé redukci na Fe^{2+} . V tomto případě by tedy odbourávání bez tvorby meziproduktů schopných redukce Fe (III) probíhalo velice pomalu, ve skutečnosti reakce nabývá po několika minutách potřebných ke tvorbě katecholů vysoké rychlosti a lze ji označit jako autokatalytickou.

Stejný efekt byl pozorován i v případě degradace PAU (Chen a Pignatello 1997), která je však paušálně méně efektivní (při vyjádření efektivity jako molárního poměru oxidant : polutant). Redukce Fe^{3+} na Fe^{2+} bývá limitujícím faktorem v cyklu tvorby hydroxylového radikálu. Řada autorů se proto soustředí na zodpovězení otázky, jak tento krok v reakčním sledu podpořit.

Zajímavé výsledky v tomto směru přinášejí např. práce Hulinga a Vioneho (Huling et al. 2001, Vione et al. 2004), které jako zdroj autoredukčně účinkujících benzendiolů/benzendionů identifikují rašelinnou složku půdní matrice resp. NOM.

Místně specifická omezení pro použití CHP a shrnutí rizik

Technologie in-situ chemické oxidace s využitím peroxidu vodíku je razantním sanačním instrumentem s celou řadou omezení a rizik, která musí být při jejím nasazení monitorována a minimalizována. Již ve fázi laboratorních testů, které mají být dle příručky MŽP (MŽP ČR 2010) nedílnou součástí všech aplikací této technologie, je nutné vyloučit spolukontaminaci těžkými kovy nebo přítomnost cílových polutantů odolných ataku ROS. Tato dvě omezení je nutno chápat jako vylučující pro potenciální nasazení CHP na dané lokalitě.

Druhou skupinou omezení jsou konkrétní hydrogeologické situace, např. odběr podzemní vody v blízkosti potenciální aplikace CHP pro účel její úpravy na vodu pitnou může vyžadovat ekonomicky náročná zajištění hydraulické izolovanosti místa aplikace CHP, která činí tuto metodu neproveditelnou. Dalšími podobnými komplikacemi, které se v reálné sanační praxi často vyskytují, jsou podzemní inženýrské sítě (riziko šíření roztoků či plynů preferenčními cestami), sanace ve výrobních areálech za provozu (riziko výronu plynů v budovách a omezená možnost distribuce roztoků), nedostatečná prozkoumanost sanovaného území z hlediska kvality, resp. formy kontaminace (riziko přítomnosti dosud neidentifikovaných kontaminujících látek, resp. riziko dosud nezjištěného výskytu NAPL u organických polutantů). Problematická je také nehomogenita – přítomnost zajiřovaných, málo propustných poloh v jinak dobře propustném kolektoru bývá zdrojem rebound efektu. Méně propustné polohy zůstávají neprosycené aplikovanými roztoky a díky své vysoké sorpční kapacitě jsou zdrojem rozpouštění cílových polutantů po ukončení aplikace CHP. Tento efekt je nejnáze omezen při použití penetračních sond jako infiltračních míst pro roztoky CHP. Ekonomika tohoto způsobu zásaku umožňuje realizaci husté sítě zasakovacích bodů.

Eliminace výše uvedených rizik je zodpovědností zhotovitelů sanačních prací. Do značné míry je relevanci těchto rizik možné odhadnout na základě pilotních terénních

testů, kdy jsou projevy aplikace CHP sledovány na omezeném množství infiltrovaných roztoků (obvykle do 1 t H₂O₂).

Mobilizace těžkých kovů může při aplikacích CHP představovat riziko i v případech, kdy materiál kolektoru obsahuje pouze jejich přirozené koncentrace. Tomuto aspektu věnuje pozornost celá řada studií (např. Bennedsen et al. 2011, Monahan, Teel, a Watts 2005, Villa, Trovó, a Nogueira 2008) a dotýká se jej i tato dizertační práce.

V neposlední řadě je aplikace CHP technologií, při níž se nakládá s chemickými látkami, což obnáší dodržování speciálních dopravních, vodopravních a bezpečnostní předpisů, jako i používání chemicky kompatibilních materiálů.

Mezi rizika sanačního využití ISCO pomocí CHP lze řadit i její technologické nezvládnutí, které může vést k neefektivnímu využití finančních prostředků bez dosažení cílových limitů sanace.

3. VÝSLEDKY A DISKUZE

V praktické části disertační práce jsou popsány výsledky experimentálních prací realizovaných na TUL v laboratoři Výzkumného centra pokročilých sanačních technologií (ARTEC) při Fakultě mechatroniky, informatiky a mezioborových studií, v chemické laboratoři fakulty přírodovědně – humanitní a pedagogické při TUL a během pracovní stáže v laboratoři analytické chemie na Fakultät für Chemie, Univerzität Duisburg-Essen.

Experimentální data v této dizertační práci pocházejí ze dvou zdrojů – jednak ze samostatné výzkumné činnosti, jednak z testů CHP na laboratorní a pilotní úrovni realizovaných ve spolupráci se společností Aquatest a.s., s jejímž souhlasem jsou publikována. Modelové lokality Farmak Olomouc, Spolchemie Ústí nad Labem a Slovnaft Košice byly vybrány pro sběr dat k dokumentaci těchto výzkumných cílů:

- **Ověření degradability cílových polutantů, screening tvorby rizikových produktů**

Degradabilita jednotlivých polutantů z modelových lokalit včetně potenciální tvorby stabilních rizikových produktů byla před laboratorním testováním CHP rešeršována. Pro všechny polutanty z modelových lokalit byly nalezeny studie deklarující odbouratelnost v CHP systémech. Pokud laboratorní testy realizované v rámci sanačních prací přinesly výsledky v rozporu s daty publikovanými pro dané cílové látky, byla degradabilita dále testována v přesně definovaných reakčních systémech, tj. bez přítomnosti zeminy z lokality, s modelovým polutantem uměle přidaným do demineralizované vody. Zvláštní důraz byl věnován ověření reakčního mechanismu avizovaného skupinou autorů okolo profesora R. J. Wattse (např. Teel a Watts 2002, Smith, Teel a Watts 2004).

V laboratorním měřítku byl také testován průběh kontaktu CHP roztoků s LNAPL z lokalit Farmak Olomouc a Slovnaft Košice, protože byl předpoklad, že k němu během pilotních zkoušek reálně dojde.

- **Ověření efektivity stabilizace peroxidu vodíku citronovou kyselinou a ověření vlivu teploty na stabilizované i nestabilizované reakční systémy**

Citronová kyselina byla vybrána k testování v CHP systémech jako snadno biologicky odbouratelný a nerizikový organický komplexant. Laboratorně byla ověřována především závislost rychlosti spotřeby H₂O₂ na její koncentraci v reakčních systémech. Během terénních testů se monitoring stabilizačního efektu koncentroval na teplotu jako indikátorový procesní parametr.

- **Ověření mobilizace toxických kovů a jejich migrace**

Tato problematika byla řešena jak pomocí laboratorní charakterizace vzorků zemin ze všech modelových lokalit, tak i v terénním měřítku odběrem vzorků

v průběhu pilotních testů CHP na modelových lokalitách. Koncentrace TK v podzemních vodách byly sledovány v čase a z jejich vývoje v jednotlivých pozorovacích vrtech lze usuzovat na intenzitu mobilizace a transportu TK.

3.1 Odbourávání cílových polutantů a tvorba meziproduktů

Odbourání organických polutantů je primárním cílem *in-situ* aplikace CHP na kontaminovaných lokalitách. Testování degradability cílových polutantů ale hraje při množství studií publikovaných na toto téma stále menší úlohu v laboratorní etapě testování CHP pro sanační využití. Cíl laboratorních testů se posouvá spíše k otázkám efektivity spotřeby H_2O_2 , kterými se zabývá kap. 3.4. Níže popsány výsledky s degradabilitou CCl_4 ale ukazují, že ne všechny rešeršně doložené reakční mechanismy musí být nutně platné. A to zejména v případě, kdy předpokládané reakční mechanismy nejsou podloženy kinetickými studiemi s výstupy v podobě konkrétní rychlostní konstanty odbourávání cílových látek v definovaném reakčním systému.

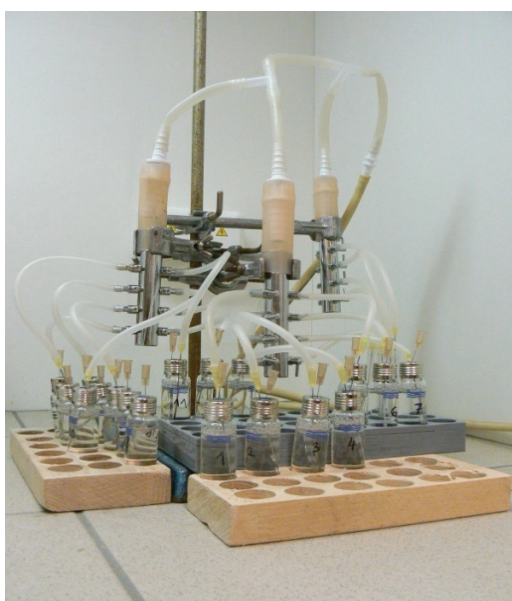
Problematika degradability výchozích polutantů navíc nekončí jejich odstraněním, podstatný je celý reakční mechanismus včetně vznikajících meziproduktů a koncových produktů reakcí. Screening reakčních systémů na potenciálně rizikové vedlejší produkty proto patří mezi žádoucí činnosti v průběhu laboratorní etapy testování CHP. Dalším důvodem pro zařazení monitoringu meziproduktů je fakt, že pro většinu sanovaných průmyslových areálů není k dispozici detailní historie nakládání s chemickými látkami. Přítomnost dosud neidentifikovaných chemikálií může ovlivňovat probíhající CHP a vést k tvorbě nežádoucích reakčních meziproduktů a produktů. Screening reakčních roztoků pro neznámé analyty byl zařazen vedle rutinní analytické postupy během testů pro lokality Farmak Olomouc a Spolchemie Ústí nad Labem a postihoval jak možné neidentifikované složky kontaminace, tak sekundární produkty reakcí.

Na modelových lokalitách se setkáváme se třemi druhy cílových organických látek. Do první skupiny patří polutanty dobře odbouratelné hydroxylovým radikálem, s rychlostní konstantou $k_{OH} = n \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (chlorbenzen, toluen, krezoly, chlorované etheny). Jako meziprodukty adice hydroxylového radikálu na $C=C$ dvojnou, resp. aromatickou vazbu, vznikají jejich hydroxyderiváty: Chlorfenol (z chlorbenzenu – např. Sedlak a Andren 1991), krezoly (z toluenu – např. Huling et al. 2011), methyldihydroxybenzeny (z krezolů – např. Kavitha a Palanivelu 2005), a chloroctové kyseliny (z chlorovaných ethenů – např. Schröder et al. 2003, Hoekstra 2003). Další reaktivita monohydroxylovaných produktů s hydroxylovým radikálem je paušálně menší, stále však dostatečná pro typický časový rámec *in situ* aplikací CHP (hodiny – dny do jejich odbourání z reakčních roztoků). Mineralizace, stanovená jako molární podíl uhlíku transformovaného na CO_2 se pohybuje mezi 40 a 80 %. Zbývající uhlík končí v reakčních systémech ve formě jednoduchých organických kyselin (octová, štavelová), které s hydroxylovým radikálem reagují jen pomalu ($k_{OH} = n \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Tyto cílové kontaminanty jsou tedy za předpokladu fungující aktivace rozkladu H_2O_2 vedoucí k produkci OH^\bullet odbourávány, čímž je naplněn hlavní smysl použití CHP. Níže prezentovaná data (kap. 3.3.1.) z laboratorních testů se vzorky z lokality Farmak Olomouc slouží pro ověření informace o odbouratelnosti cílových látek. Součástí laboratorních testů byl také screening přítomnosti tepelně stabilních reakčních meziproduktů. Tedy látek separovatelných plynovou chromatografií a identifikovatelných hmotnostní spektrometrií. (Screening nebyl prováděn technikou LC/MS, která je vhodná k identifikaci polárnějších a tepelně nestabilních organických látek, tedy typických netoxických koncových produktů oxidace).

Obr. 5: Ukázky používaných reaktorů



System v komunikaci s atmosférou
přes sorpční trubičku



System bez přítomnosti kyslíku (pod
proudem dusíku).



System srovnávající efekt úbytku
TOL při stripování O_2 produkovaným
z H_2O_2 a při absolutním stripování N_2 .

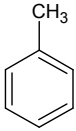
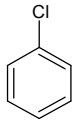
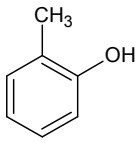
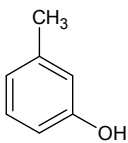
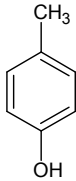
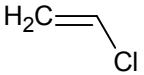
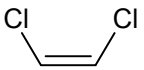
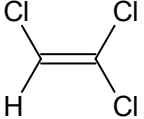
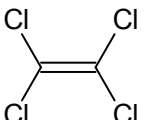
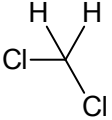
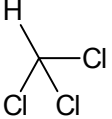
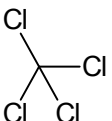
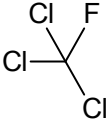
3.2 Odbourávání cílových polutantů a tvorba meziproduktů

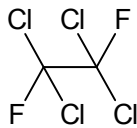
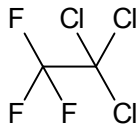
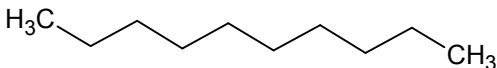
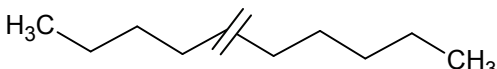
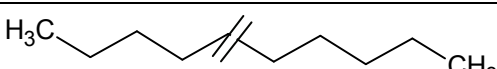
Odbourání organických polutantů je primárním cílem *in-situ* aplikace CHP na kontaminovaných lokalitách. Testování degradability cílových polutantů ale hraje při množství studií publikovaných na toto téma stále menší úlohu v laboratorní etapě testování CHP pro sanační využití. Cíl laboratorních testů se posouvá spíše k otázkám efektivity spotřeby H_2O_2 , kterými se zabývá kap. 3.4. Níže popsané výsledky s degradabilitou CCl_4 ale ukazují, že ne všechny rešeršně doložené reakční mechanismy musí být nutně platné. A to zejména v případě, kdy předpokládané reakční mechanismy nejsou podloženy kinetickými studiemi s výstupy v podobě konkrétní rychlostní konstanty odbourávání cílových látek v definovaném reakčním systému.

Problematika degradability výchozích polutantů navíc nekončí jejich odstraněním, podstatný je celý reakční mechanismus včetně vznikajících meziproduktů a koncových produktů reakcí. Screening reakčních systémů na potenciálně rizikové vedlejší produkty proto patří mezi žádoucí činnosti v průběhu laboratorní etapy testování CHP. Dalším důvodem pro zařazení monitoringu meziproduktů je fakt, že pro většinu sanovaných průmyslových areálů není k dispozici detailní historie nakládání s chemickými látkami. Přítomnost dosud neidentifikovaných chemikálií může ovlivňovat probíhající CHP a vést k tvorbě nežádoucích reakčních meziproduktů a produktů. Screening reakčních roztoků pro neznámé analyty byl zařazen vedle rutinní analytické postupy během testů pro lokality Farmak Olomouc a Spolchemie Ústí nad Labem a postihoval jak možné neidentifikované složky kontaminace, tak sekundární produkty reakcí.

Na modelových lokalitách se setkáváme se třemi druhy cílových organických látek. Do první skupiny patří polutanty dobře odbouratelné hydroxylovým radikálem, s rychlostní konstantou $k_{OH} = n \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (chlorbenzen, toluen, krezoly, chlorované etheny). Jako meziprodukty adice hydroxylového radikálu na $C=C$ dvojnou, resp. aromatickou vazbu, vznikají jejich hydroxyderiváty: Chlorfenol (z chlorbenzenu – např. Sedlak a Andren 1991), krezoly (z toluenu – např. Huling et al. 2011), methyldihydroxybenzeny (z krezolů – např. Kavitha a Palanivelu 2005), a chloroctové kyseliny (z chlorovaných ethenů – např. Schröder et al. 2003, Hoekstra 2003). Další reaktivita monohydroxylovaných produktů s hydroxylovým radikálem je paušálně menší, stále však dostatečná pro typický časový rámec *in situ* aplikací CHP (hodiny – dny do jejich odbourání z reakčních roztoků). Mineralizace, stanovená jako molární podíl uhlíku transformovaného na CO_2 se pohybuje mezi 40 a 80 %. Zbývající uhlík končí v reakčních systémech ve formě jednoduchých organických kyselin (octová, štavelová), které s hydroxylovým radikálem reagují jen pomalu ($k_{OH} = n \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Tyto cílové kontaminanty jsou tedy za předpokladu fungující aktivace rozkladu H_2O_2 vedoucí k produkci OH^\bullet odbourávány, čímž je naplněn hlavní smysl použití CHP. Níže prezentovaná data (kap. 3.3.1.) z laboratorních testů se vzorky z lokality Farmak Olomouc slouží pro ověření informace o odbouratelnosti cílových látek. Součástí laboratorních testů byl také screening přítomnosti tepelně stabilních reakčních meziproduktů. Tedy látek separovatelných plynovou chromatografií a identifikovatelných hmotnostní spektrometrií. (Screening nebyl prováděn technikou LC/MS, která je vhodná k identifikaci polárnějších a tepelně nestabilních organických látek, tedy typických netoxických koncových produktů oxidace).

Struktura, cas, k_{OH} a Henryho konstanta cílových polutantů

cílový polutant	struktura	cas	k_{OH}	Henryho konstanta***
			$M^{-1} \cdot s^{-1}$	$M \cdot atm^{-1}$
toluen		108-88-3	$3,0 \cdot 10^{9**}$	$1,5 \cdot 10^{-1}$
chlorbenzen		108-90-7	$5,6 \cdot 10^{9**}$	$2,7 \cdot 10^{-1}$
krezoily (ortho, meta, para)	  	95-48-7 108-39-4 106-44-5	$1,1 \cdot 10^{10**}$ nejsou data $1,2 \cdot 10^{10**}$	$1,2 \cdot 10^3$ $1,4 \cdot 10^3$ $2,5 \cdot 10^3$
vinylchlorid (VC)		75-01-4	$1,2 \cdot 10^{9**}$	$3,9 \cdot 10^{-2}$
1,2-cis DCE		156-59-2	nejsou data	$2,4 \cdot 10^{-1}$
trichlorethen (TCE)		79-01-6	$3,3 \cdot 10^{9**}$	$1,0 \cdot 10^{-1}$
perchlorethe n (PCE)		127-18-4	$4,9 \cdot 10^{8**}$	$5,9 \cdot 10^{-2}$
dichlormeth an		75-09-2	$9,9 \cdot 10^7$	$3,6 \cdot 10^{-1}$
chloroform (trichlormethan, CHCl ₃)		67-66-3	$5,0 \cdot 10^6*$	$2,5 \cdot 10^{-1}$
tetrachlorme tan (CCl ₄)		56-23-5	$< 2,0 \cdot 10^6*$	$3,4 \cdot 10^{-2}$
CFC 11		75-69-4	nejsou data	$1,2 \cdot 10^{-2}$

CFC 112		76-11-9	nejsou data	1,0.10 ⁻²
CFC 113		76-13-1	nejsou data	2,0.10 ⁻³
zástupci NEL:				
dekan (C ₁₀ H ₂₂)		124-18-5	nejsou data	2,1.10 ⁻⁴
eicosan (C ₂₀ H ₄₂)		112-95-8	nejsou data	3,1
tetrakontan (C ₄₀ H ₈₂)		4181-95-7	nejsou data	nejsou data
*	(Bennedsen 2011)			
**	(http://kinetics.nist.gov/solution/)			
***	(Sander 1999, hodnota z nejaktuálnější studie)			

Výrazně komplikovanější je situace se druhou skupinou cílových polutantů – nepolárních ropných látek (NEL). Narozdíl od první skupiny cílových látek je u alifatických uhlovodíků reakčním mechanismem s OH[•] nikoliv adice, nýbrž abstrakce H. Přes alkylové a alkylperoxylové radikály jsou původní uhlovodíkové řetězce derivatizovány hydroxylovými a karbonylovými skupinami. Sledování kinetiky je u ropných látek komplikováno složitostí jejich směsí, které v jednotlivých frakcích obsahují stovky až tisíce chemických individuí. Proto se NEL stanovují skupinově jako C₁₀-C₄₀ a existuje tak minimum údajů o reaktivitě individuálních alifatických uhlovodíků s OH[•]. Uhlovodíky s delšími řetězci jsou navíc nepolární a tudíž za standardních podmínek velmi omezeně rozpustné ve vodě. Složení NAPL nepolárních uhlovodíků se v prostředí kolektoru nebo nesaturované zóny různí podle stáří jejich úniku. S rostoucím stářím je NAPL ochuzována o těkavější, rozpustnější a biodegradovatelnější složky. V úspěšné sanaci starých NAPL motorové nafty (případ lokality Slovnaft Košice) se vedle radikálových degradací uplatňují principy:

- termálně zvýšené rozpustnosti a snížené viskozity (aplikace CHP je směřována k produkci tepla, nutné je současné sanační čerpání a separace NAPL)
- chemicky zvýšené rozpustnosti (produkty primárního ataku hydroxylového radikálu na uhlovodíkové řetězce jsou strukturou a vlastnostmi blízké povrchově aktivním látkám – mohou zprostředkovávat další rozpouštění NAPL, typická je tvorba pěny při odchodu bublin kyslíku z reakčního systému, viz též práci Ndjou'ou a Cassidy 2006)

Efektivita odbourání NEL se v publikované literatuře pohybuje od 30 % u nerafinované ropy (Millioli, Freire, a Cammarota 2003) přes 50 % u naftové / kerosínové frakce (Kong, Watts, a Choi 1998) k >90 % u čistě naftové frakce (Watts a Dilly 1996). Mineralizace přitom může dosahovat pouze několik jednotek % z přítomného uhlíku, což dále nasvědčuje masivní tvorbě nereaktivních povrchově aktivních produktů. Efektivita odbourávání NEL byla sledována během laboratorních testů CHP pro lokalitu Slovnaft Košice, kap. 3.3.3.1.

Poslední skupina cílových perzistentních látek (lokalita Spolchemie Ústí nad Labem) je charakteristická minimální reaktivitou s OH[•] ($k_{OH^{\bullet}} < n \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) a jedná se o

tetrachlormethan, chloroform a freony. CCl_4 představuje zástupce stabilních perchlorovaných derivátů uhlíků, které jsou díky symetrické molekule a vysokému oxidačnímu stavu uhlíku (4+, oproti stavu 4- např. v methanu) nesnadno oxidovatelné. V naprosté většině reakcí, do nichž CCl_4 za standardních podmínek vstupuje, akceptuje e^- nebo $2e^-$ a H^+ a tedy se redukuje. Série článků garantovaných prof. R. J. Wattsem uvádí data, která podporují možnost reduktivního degradačního mechanismu CCl_4 v CHP reakčním systému. K tomuto tématu publikovala zmíněná autorská skupina následující studie, k nimž uvádím jejich základní výstupy:

- Teel a Watts 2002 – GC/MS indikováno odbourávání CCl_4 , podpořeno produkcí Cl^- v reakčním systému v molárním poměru 1:4 vůči odbouranému CCl_4 . V systému s potlačením redukujících specií k odbourávání CCl_4 nedocházelo. Naopak potlačením OH^- se průběh degradace CCl_4 nezměnil.
- Smith, Teel a Watts 2004 – tato studie se snaží pomocí kompetičních reakcí identifikovat ROS zodpovědnou za degradaci CCl_4 . Kromě CHP systému byl studován i alkalický roztok KO_2 , obsahující přímo rozpuštěný superoxidový radikál $\text{O}_2^{\cdot-}$. Dále byly otestovány přísady spurozpuštědel o různé polaritě a korelována závislost intenzity odbourávání CCl_4 na polaritě spurozpuštědla. Autoři se tím snažili podpořit hypotézu o tom, že reaktivita $\text{O}_2^{\cdot-}$ je v CHP systému zvýšena přítomností H_2O_2 , který je méně polární než voda. Chloridy nebyly sledovány.
- Watts et al. 2005 zdokumentovali odbourávání 1-hexanolu v CHP systému katalyzovaném rozpuštěným MnO_2 . S rostoucím pH systému = transformací MnO_2 do pevných forem bylo odbourávání 1-hexanolu potlačeno (H_2O_2 se spotřebovával ROS – neproduktivně). CCl_4 je již používán jako indikátor přítomnosti reduktivních specií, je dokumentována jeho degradace při vyšších hodnotách pH systému a tvorba Cl^- v molárním poměru 1:2 vůči odbouranému CCl_4 .
- Watts, Howsawkung, a Teel 2005 a Smith, Teel, a Watts 2006 řeší odbourávání CCl_4 ve formě DNAPL. Závěr – CCl_4 se odbourává. Chloridy byly sledovány, ale data nejsou publikována (1. studie), resp. sledovány nebyly (2. studie).
- Furman et al. 2009 se zabývá CHP systémem s MnO_2 jako katalyzátorem, reaktivita $\text{O}_2^{\cdot-}$ je prokazována na odbourávání jiné perzistentní a perchlorované látky – hexachlorethanu (odbourává se, chloridy nesledovány).
- Howsawkung et al. 2010 studovali koexistenci aerobní biodegradace a redukce CCl_4 prostřednictvím $\text{O}_2^{\cdot-}$. Tetrachlormethan se odbourával, produkce chloridů sledována nebyla.

Výsledky této autorské skupiny nebyly v průběhu posledních 13 let podpořeny jinými autory, ačkoliv bylo ve stejném období publikováno téměř 100 studií zabývajících se degradabilitou CCl_4 (rešerše na Web of knowledge, klíčová slova „carbon tetrachloride degradability“). Z nich většina se principiálně věnuje systémům anaerobní mikrobiální degradace a abiotické reduktivní dehalogenace (cca 80 studií). Oba tyto sanační přístupy se částečně překrývají, ne vždy je v biologických systémech možné eliminovat účinek reduktivních abiotických složek a naopak. Žádná ze studií však nepředpokládá redukci CCl_4 superoxidovým radikálem. Pro reakční mechanismus předpokládaný autory ze skupiny profesora R. J. Wattse (redukce CCl_4 zprostředkovaná $\text{O}_2^{\cdot-}$) není podpora ani v medicínské a biologické literatuře, která se věnuje mechanismům toxického působení CCl_4 na živé organismy. Toxicita CCl_4 je detailně prostudovaná a ačkoliv je superoxidový radikál anion běžnou součástí živých organismů, v identifikovaných mechanismech interakce CCl_4 s živými organismy $\text{O}_2^{\cdot-}$ nefiguruje. Naopak, reaktivita $\text{O}_2^{\cdot-}$ s organickými látkami ve vodném prostředí je generálně malá (Sonntag 2006).

Do základního uspořádání experimentů k ověření degradability CCl_4 byly zahrnuty tři CHP systémy používané autory ze skupiny prof. Wattse pro degradaci CCl_4 : systém katalyzovaný Fe^{3+} 1 mM (1), systém katalyzovaný MnO_2 28,8 mM (2) a systém přímého dávkování $\text{O}_2^{\cdot-}$ jako KO_2 100 mM (3). Zachovány byly i ostatní reakční podmínky: uzavřený vialkový reaktor, 400 mM koncentrace H_2O_2 a 0,5 mM koncentrace CCl_4 . Namísto extrakce reaktoru po uběhnutí reakční doby (2 hod.) byla zvolena jiná metodika stanovení CCl_4 : Skrz septum ve víčku byla propíchnuta jehla se sorpční trubičkou a

následně druhá jehla připojená na tlakovou lahev s kyslíkem, jehož průtok byl předem nastaven pro optimální stripování vialkového reaktoru. Po 30 minutách probublávání byla sorpční trubička extrahována sirouhlíkem a koncentrace CCl₄ v extraktu byly stanoveny na GC/MS. Úvodní sadou experimentů v tomto uspořádání se nepodařilo zopakovat výsledky prof. Wattse. Byly sice zaznamenány úbytky CCl₄ v reaktorech, ale dosahovaly jen jednotek % (max. 15 %), na rozdíl od 100 % indikovaných prof. Wattsem. Především se však nepodařilo v reálných roztocích stanovit chloridy v množství větším, než odpovídajícím kontrolním vzorkům (požadované hodnoty deionizované vody). Na základě těchto předběžných experimentů bylo navrženo několik metodických úprav pro realizaci níže popsaných detailních testů.

Metodika detailních testů se od předběžných testů lišila zejména nasazením tří dalších experimentálních sad. Jednalo se o dva další reakční systémy (4 a 5) s opakovaně prokázanou degradací CCl₄ v reduktivních podmínkách (Matheson a Tratnyek 1994, Koester a Asmus 1971) při níž chloridy figurují jako jeden z koncových produktů a o stripovací sadu 6 (viz níže). Zařazení těchto dvou sad mělo ověřit metodickou správnost použitých postupů při předanalytickém zpracování vzorků pro stanovení chloridů. Šlo tedy o další pozitivní kontrolu vedle umělého přídatku NaCl do systému. Součástí kontroly byly také všechny použité pracovní roztoky. Stabilita chloridů v reakčních systémech byla ověřena přípravou kalibračních křivek Cl⁻ v kompletních reakčních systémech (1 – 5) bez CCl₄.

Tabulka 9: Složení reakčních roztoků a suspenzí – degradabilita CCl₄

č.:	označení sady	H ₂ O ₂ mM	katalyzátor				isopropanol mM	Nano ZVI mM	CCl ₄ μl
			Fe(II) mM	Fe(III) mM	MnO ₂ mM	KO ₂ mM			
1	1 - Fe(III)/H ₂ O ₂	400	-	1	-	-	-	-	100
2	2 - MnO ₂ /H ₂ O ₂	400	-	-	28,8	-	-	-	100
3	KO ₂ /H ₂ O ₂	400	-	-	-	100	-	-	100
4	isopropanol•	0,5	0,5	-	-	-	500	-	100
5	NZVI	-	-	-	-	-	-	20	100
6	stripovací sada	40-400	-	1	-	-	-	-	0,5 mM

Dalším rozdílem oproti předběžným testům bylo vyřazení monitoringu CCl₄. Tento krok umožnil zpracování početnějších sad vzorků s důrazem čistě na monitoring chloridů. Aby mohl být tento krok učiněn bez obav ze ztráty kontroly nad přítomností CCl₄ v reakčních systémech, byl v detailních testech CCl₄ dávkován v podobě 100 μl kapky čistého CCl₄. Tato byla v průběhu testů míchána miniaturním magnetickým míchadélkem, takže byl zajištěn roztok saturovaný CCl₄ po celou dobu experimentu (2 hod.). (Vyjimku představují vzorky se suspenzí NZVI – u nich by obsah reaktoru bez míchání a magnetická separace zbytkové Fe-suspenze byla zařazena po ukončení testu). Sada 5 (isopropanol•) byla během testu udržována v anoxických podmínkách pomocí proudu dusíku (obr. 5).

Pro monitoring intenzity stripování CCl₄ z reaktorů v závislosti na objemu vyprodukovaného O₂ byl připraven samostatný test s variabilní dávkou H₂O₂ (sada 6). Ze stechiometrie rovnice (28)



byly vypočítány dávky H₂O₂ odpovídající produkci 10 – 70 ml O₂. Vialkové reaktory byly po dobu testu (2 hod.) ponechány v komunikaci s atmosférou přes sorpční trubičku. Po extrakci náplně trubiček sirouhlíkem bylo stanoveno množství stripovaného CCl₄ a

vypočítán jeho podíl na výchozím množství CCl_4 (graf 15). Koncentrace CCl_4 odpovídala v této sadě předběžným testům (0,5 mM).

V čase 2 hod. bylo ke všem vzorkům ze sad 1 – 5 přidáno 100 μl 50 % NaOH. Tím bylo zajištěno vysrážení Fe oxihydroxidů, které byly po 5 min. odfiltrovány (velikost pórů filtru 0,45 μm). V případě sady 3 bylo nutné vzorky ještě cca na 10 minut vystavit do ultrazvukové lázně, aby se přítomný superoxid převedl na kyslík a roztoky se odplynily. Takto upravené vzorky byly nastříkovány do iontového chromatografu pro stanovení chloridů.

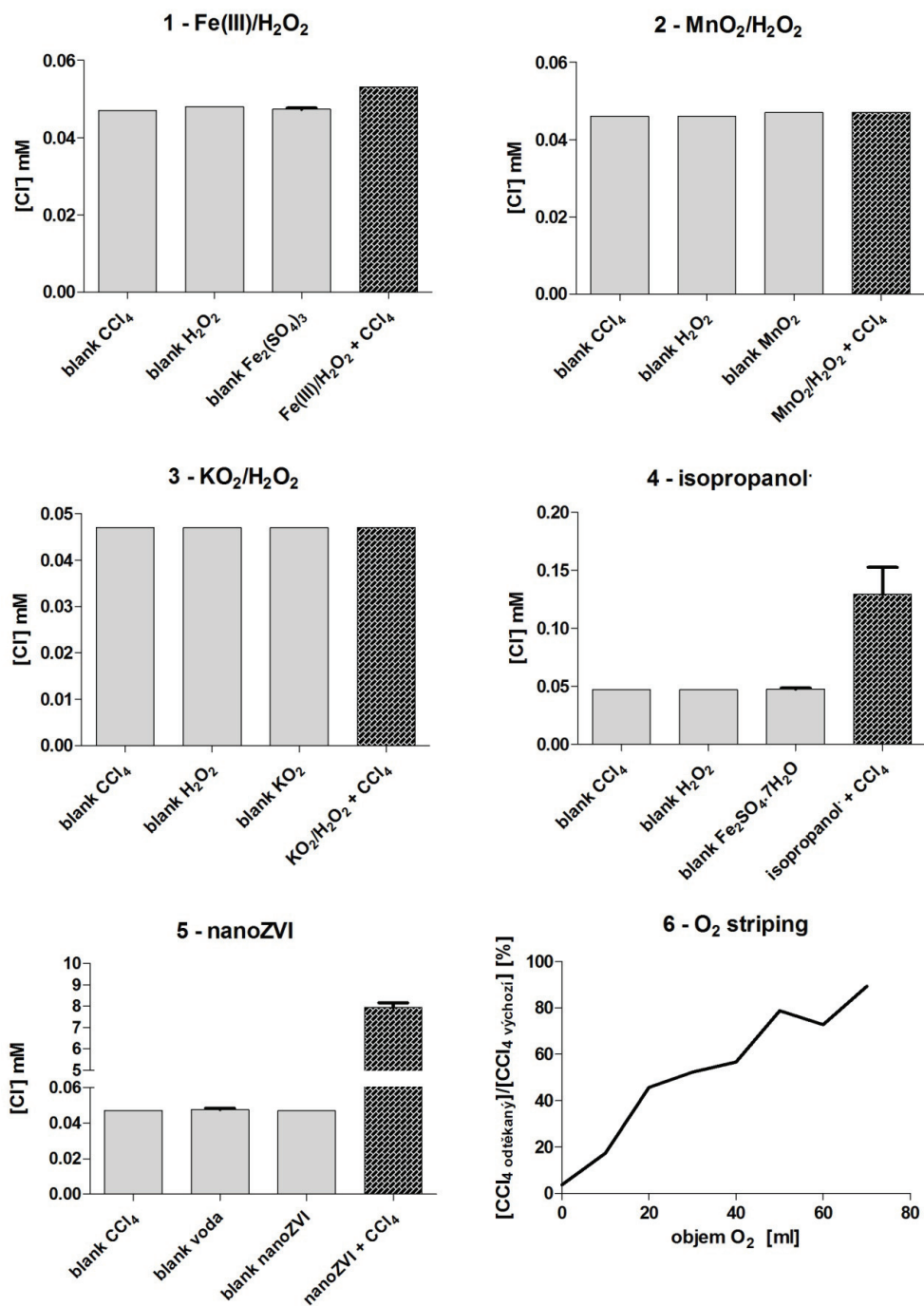
Všechny vzorky byly nasazeny v triplikátu ve 20 ml vialkách s 16 ml reakčního roztoku. Zásobní roztoky byly připraveny vždy čerstvé do deionizované vody ze zařízení Millipore (odpor 16 M Ω). Výjimkou byl roztok KO_2 , který byl rozpouštěn ve 33 mM NaOH.

Dodavatelem následujících chemikálií v p.a. čistotě byla Sigma Aldrich: $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, resp. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ jako zdroje Fe(II) resp. Fe(III), CCl_4 99,9 %, NaOH 50 %, H_2O_2 30 %, H_2SO_4 96 %, KO_2 , CS_2 a isopropanol. Oxid mangančitý (MnO_2) byl pořízen u Macherey Nagel. Suspenze NZVI byla připravena z materiálu Nanofer 25S dodaného firmou Nanoiron. Suchý NZVI prášek byl suspendován v deionizované vodě pod dusíkem. Výsledná suspenze obsahovala 223 g.l^{-1} celkového Fe a podíl Fe^0 byl metodou měření objemu H_2 stanoven na 12 % celkového Fe. Tato suspenze byla použita pro přípravu 4M zásobní suspenze dávkované do reaktorů.

Ke stanovení chloridů byl využit iontový chromatograf Metrohm s vodivostním detektorem. Separace aniontů probíhala na koloně Metrosep A Supp 4 - 250/4.0 a mobilní fáze byla tvořena 1,8 mM NaHCO_3 + 1,7 mM Na_2CO_3 . Detekční a kvantifikační limit pro chloridy byl vypočten jako 0,004 a 0,013 mM pomocí dvojnásobku a desetinásobku směrodatné odchylky z deseti opakovaných měření.

Pro záchyt CCl_4 (sada 6) byly využity sorpční trubičky SKC s náplní aktivní uhlí. Sirouhlíkové extrakty z trubiček byly měřeny na GC/MS s iontovou pastí Finnigan. Separace probíhala na koloně DB-5 s He jako nosným plynem. MS byl operován v módu sledování jednoho iontu na hodnotě $m/z = 117$ (hmotnostně spektrometrické vyjádření poměru molekulové hmotnosti a jednotek elementárního náboje).

Výsledky detailního testu degradability CCl_4



Pro sanaci lokality Spolchemie Ústí nad Labem je odbouratelnost CCl_4 v CHP systému podstatnou informací. Proto byla experimentálně ověřena část výsledků publikovaných prof. R. J. Wattsem. Důraz byl při plánování experimentů kladen na metodické podchycení procesů, které potenciálně mohou vést k nedegradačnímu úbytku

CCl₄ z reaktorů a na potvrzení případné probíhající reakce monitoringem produktů (v tomto případě chloridů).

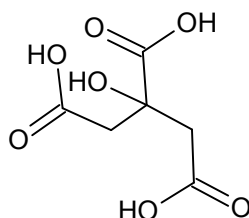
Vedle praktického dopadu na modelové lokalitě má zodpovězení otázky platnosti degradace CCl₄ v CHP systému také obecný vědecký přínos. Nejnovější publikace o ISCO (např. Siegrist, Crimi, and Simpkin 2011 nebo Bennedsen 2011) pokládají tento mechanismus za platný.

Laboratorními testy byla prokázána odbouratelnost toluenu, chlorbenzenu, krezolů, chlorovaných ethenů a ropných látek dieselové frakce. Naopak za persistentní látky je v systému CHP nutno pokládat chlorované methany a freony. Jelikož byla provedenými testy zpochybněna možnost reduktivní degradace CCl₄, měla by být degradabilita dalších perchlorovaných látek systémem CHP brána jako přinejmenším neprokázaná. To se týká zejména hexachlorethanu, který ale není jako polutant zastoupen na modelových lokalitách. Laboratorní testy jako součást technologie ISCO by měly přinášet kompletní bilanci degradovaných látek včetně identifikace meziproductů a koncových produktů. Jen takto detailním ověřováním mohou být včas na pravou míru uvedena zavádějící východiska z odborné literatury.

Ze své podstaty je součástí aplikace CHP k sanaci kolektorů s kontaminací těžkými látkami vždy jejich přenos do půdního vzduchu bez ohledu na jejich odbouratelnost. Proto by využití CHP mělo být kombinováno s odsáváním půdního vzduchu z reaktivní zóny. Při dimenzování filtračních prvků ventingu je potřeba zohlednit velké hmotnostní toky cílových polutantů v úvodních dnech zásaku v případě, že jsou indicie pro přítomnost reziduální nebo volné NAPL. V takových případech jsou nutné velké objemy filtrů s dostatečnou kapacitou sorbentu a zdvojené filtry pro možnost kontinuálního provozu ventingu. Jak ukázal monitoring složení vzdušín v průběhu pilotních testů, O₂ může být jejich dominantní složkou. To je rovněž potřeba zohlednit při volbě sorbentu, protože některé polutanty mohou být za těchto podmínek sorbovány jen omezeně např. na klasické aktivní uhlí.

3.3 Stabilizace peroxidu vodíku

Stabilizace peroxidu vodíku je nezbytnou součástí technologie CHP, pokud nemá být sanovaná oblast prostoupena sítí aplikačních vrtů o velké hustotě (např. 1x1 m). Současný vývoj cen penetračních vrtných souprav sice pomalu činí i takové řešení proveditelným, nicméně ekonomicky nenáročné způsoby stabilizace H₂O₂ mohou přinášet značné úspory prostředků vynaložených na vlastní peroxid vodíku. Nejzákladnějším způsobem omezení ROS-neproduktivní spotřeby peroxidu vodíku je řízení jeho dávkování ve vazbě na teplotu kolektoru (detaily v kap. 3.4.2.). Druhým způsobem omezení rychlosti spotřeby H₂O₂, který byl studován v laboratorním i terénním měřítku během zpracování této práce, je přítomnost citronové kyseliny, resp. citronanu draselného v oxidovaných maticích.



Citronová kyselina

(3-hydroxypropan-1,2,3-trikarboxylová kyselina)

cas 77-92-9

molární hmotnost 192,124

Kyselina citronová (H_4cit) může díky třem karboxylovým a jedné hydroxylové funkční skupině čtyřnásobně disociovat (při logaritmickeém vyjádření je $pK_1 = 3,13$, $pK_2 = 4,76$, $pK_3 = 6,4$ a $pK_4 = 11$), přičemž deprotonací vznikající anionty jsou označovány $(H_3cit)^- \rightarrow (H_2cit)^{2-} \rightarrow (Hcit)^{3-} \rightarrow (cit)^{4-}$. Koordinační chemie komplexů železa a citronové kyseliny není dosud zcela známa ani v pevné fázi, ani v roztocích. Dosud nejsou komerčně dostupné precizně strukturně definované materiály (viz. Kolář 2008) a v odborné literatuře panuje roztržštěnost jak v metodikách přípravy a názvosloví, tak v předpokládané struktuře Fe(III)-CA komplexů.

Problematicke strukturně pevných komplexů Fe(III)-CA se intenzivně věnuje např. skupina okolo I. Gautier-Luneau. Ta podává ve svých pracích přehled o známých pevných strukturách Fe(III)-CA (Pierre a Gautier-Luneau 2000 a Gautier-Luneau et al. 2005): jednojaderný komplex $[Fe(cit)_2]^{5-}$, dvoujaderné komplexy $[Fe_2(cit)_2(H_2O)_2]^{2-}$ a $[Fe_2(Hcit)_3]^{3-}$, osmijaderný komplex $[Fe_8(\mu_3-O)_2(\mu_2-OH)_2(cit)_6(OAc)_2(im)_2]^{8-}$ a devítijaderný komplex $[Fe_9O(cit)_8(H_2O)_3]^{7-}$. Předpokládá 5 základních módů koordinace mezi Fe a 1 až 2 CA, jichž se vždy účastní hydroxylová skupina na C2.

Ke strukturám Fe(III)-CA v roztocích se nejčerstvěji vyjádřili A. M. N. Silva a kol. (Silva et al. 2009), kteří selektují výstupy dřívějších prací a doplňují je vlastními poznatky z ESI-MS experimentů:

- Mírný přebytek CA nad Fe (méně než 10x molárně) nebo přebytek Fe vede ke tvorbě oligomerních, typicky trojjaderných komplexů s dosud neidentifikovanou strukturou.
- Při přebytku CA nad Fe více než 10x molárně dominuje komplex $[Fe(cit)_2]^{5-}$.
- Nižší hodnoty pH favorizují vznik oligomerních komplexů, zatímco vyšší hodnoty pH vedou opět spíše ke komplexu $[Fe(cit)_2]^{5-}$.
- V blízkce neutrálních oblastech pH a při přibližně ekvimolárním zastoupení Fe(III) a CA vznikají polymerní červenohnědé kulovité struktury o molární hmotnosti n. 10^5 , jejichž základní jednotkou je jednojaderný komplex $[Fe(cit)]^-$.
- V roztocích dosud nebyly rozpoznány podmínky existence jen jedné formy Fe(III)-CA komplexů, vždy je přítomno několik forem současně.

Je zřejmé, že při neznalosti základních zákonitostí tvorby a transformací Fe(III)-CA komplexů v jednoduchém systému s deionizovanou vodou se lze jen obtížně věnovat základnímu výzkumu v komplikovaných systémech se zeminou jako jednou ze složek reakční matrice. Nejde jen o účast dalších komplexace schopných kovů, ale i dalších organických a anorganických ligandů, jejichž přítomnost vede ke vzniku struktur směsných komplexů. Tématika přítomnosti CA v právě takových systémech je ale již cca 20 let studována autory z oblasti výzkumu aplikovaného, konkrétně jako jedna z modifikací Fentonova činidla.

Zájem o komplexační činidla jako modifikátory Fe-katalyzované Fentonovy reakce iniciovala práce autorů Sun a Pignatello (Sun a Pignatello 1992). Ve stejné době byly již rutinně používány Fe-CA komplexy při studiu kinetiky produkce OH^\cdot ve foto-Fentonově systému (Zepp, Faust, a Hoigne 1992), kde se využívá fotokatalytické schopnosti Fe-CA k redukci Fe do stavu $2+$. Detailní srovnání vlivu poměrů mezi DTPA, EDTA a CA k Fe na redox oscilaci Fe^{3+}/Fe^{2+} -CA pomocí cyklické voltametrie přinesli Engelmann a kol. (Engelmann et al. 2003). Tito autoři uvádějí aktivitu Fe-CA v ROS produktivním rozkladu H_2O_2 v rozsahu molárních poměrů CA:Fe od 0,5:1 do 15:1. Seol a Javandel (Seol a Javandel 2008) se věnovali vsádkovým a kolonovým experimentům s matricí voda/zemina, přičemž testovali efektivitu odbourávání chlorovaných ethenů při různých poměrech dávek Fe(II) a H_2O_2 . Od molárního poměru 1:330 (Fe: H_2O_2) popisují výrazný pokles účinnosti degradace. Konečně Schmidt a kol. (Schmidt et al. 2011) srovnávali přítomnost CA, malonové a fytové kyseliny v CHP systému. Autoři se nezabývali vlivem přítomnosti stabilizátorů na produkci ROS, popisují však CA a fytovou kyselinu jako efektivní stabilizátory H_2O_2 . V této souvislosti je vhodné zmínit ještě starší práci o rychlosti rozpouštění Fe z jeho amorfních a krystalických oxidů pomocí 13-ti různých komplexantů včetně CA (Miller, Zelazny, a Martens 1986). Právě rozpouštění Fe a Mn minerálů lze pokládat za příčinu snížené reaktivity H_2O_2 s kolektorovými matricemi.

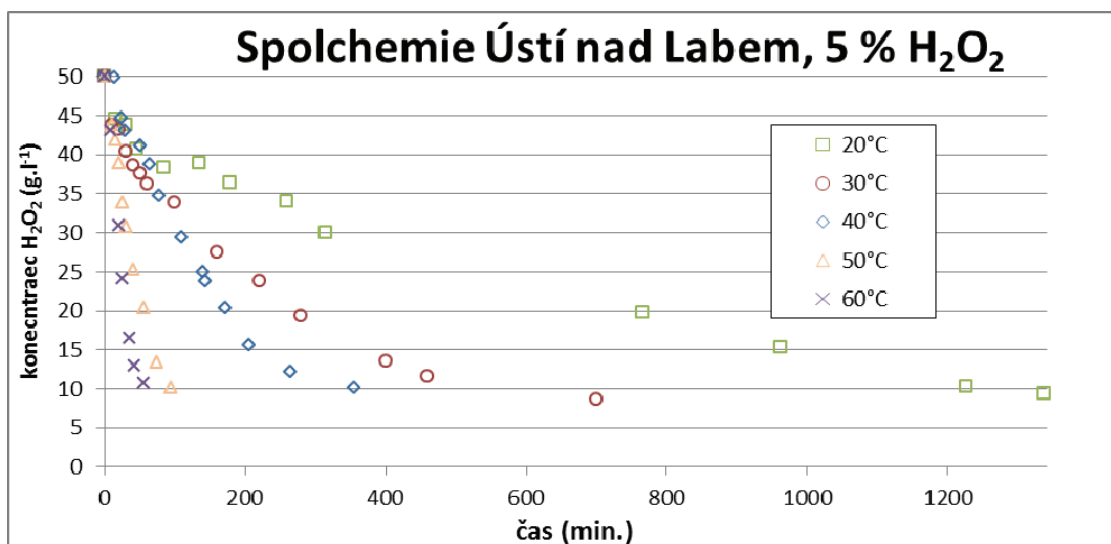
Zájem o technologické využití CHP stabilizovaného organickými kyselinami dokládají také dizertační práce C. Ciottiho (Ciotti, C. 2010) a L. R. Bennedsena (Bennedsen 2011). Využití Fe-CA komplexů pro foto-Fentonovu reakci (ex-situ on site) se věnuje dizertační práce M. Koláře (Kolář 2008).

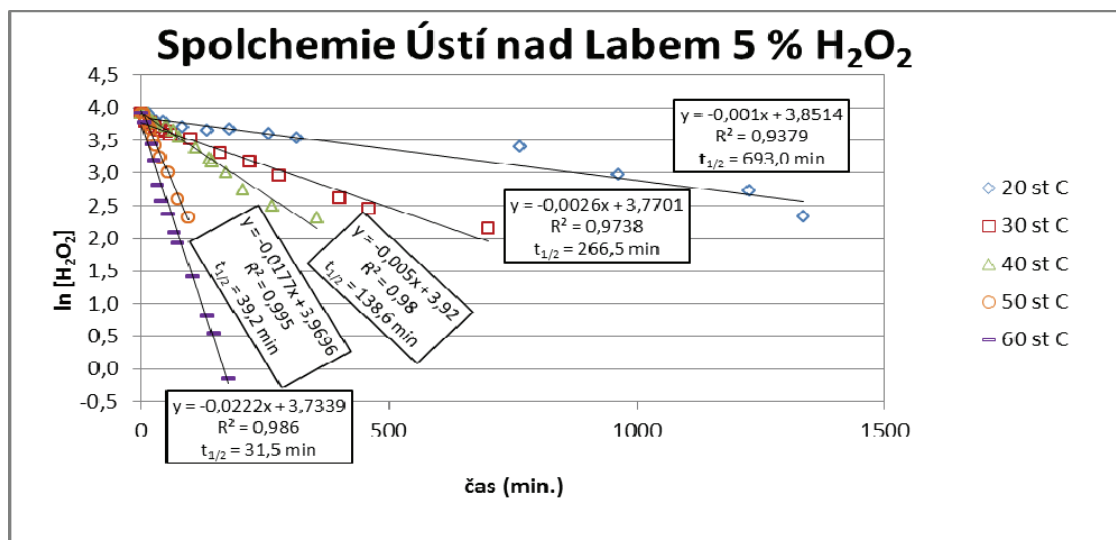
V následujících testech se vzorky z lokalit Spolchemie Ústí nad Labem, Slovnaft Košice, Úžín a Permon Křivoklát byla ověřována rychlost spotřeby H_2O_2 při různých teplotách (20, 30, 40, 50 a 60 °C). Rychlost spotřeby H_2O_2 byla také sledována v systémech s přítomností CA. Ověřovány byly různé molární poměry CA : $Fe_{celk.}$, většinou se vycházelo z poměru 1:1. Nemíchané reaktory s obsahem 50 g zeminy a 100 ml roztoku H_2O_2 v podzemní vodě byly po dobu testu umístěny v lázních temperovaných na danou teplotu. Koncentrace H_2O_2 byly monitorovány do poklesu alespoň na koncentraci $c_{1/5} = 0,2 \cdot c_0$ (10, resp. 2 $g \cdot l^{-1}$). Spotřeba H_2O_2 v reaktoru vyhovuje kinetickému modelu pseudo prvního řádu reakce. Pro všechny testy byly proto měřené koncentrace H_2O_2 graficky znázorněny jako časová závislost $\ln [H_2O_2]$. Tento přístup umožňuje po proložení lineárních regresních přímek přehledné porovnání všech reakčních systémů pomocí parametru $t_{1/2}$ (poločas rozkladu H_2O_2). Pro reakce pseudo prvního řádu platí:

$$t_{1/2} = -\frac{0,693}{k}$$

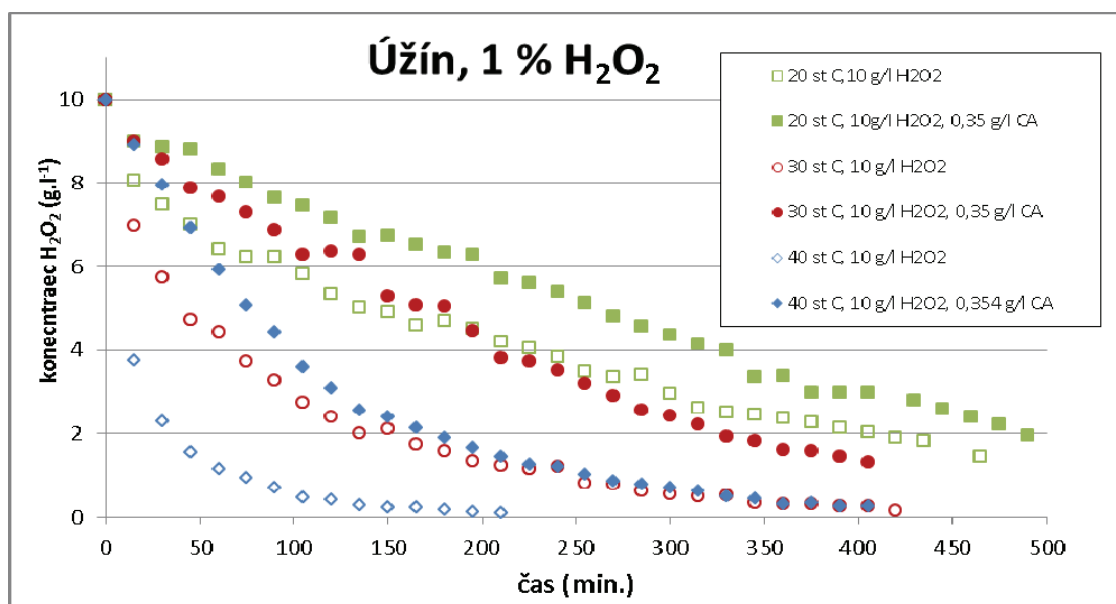
kde k je směrnice lineární regresní přímky.

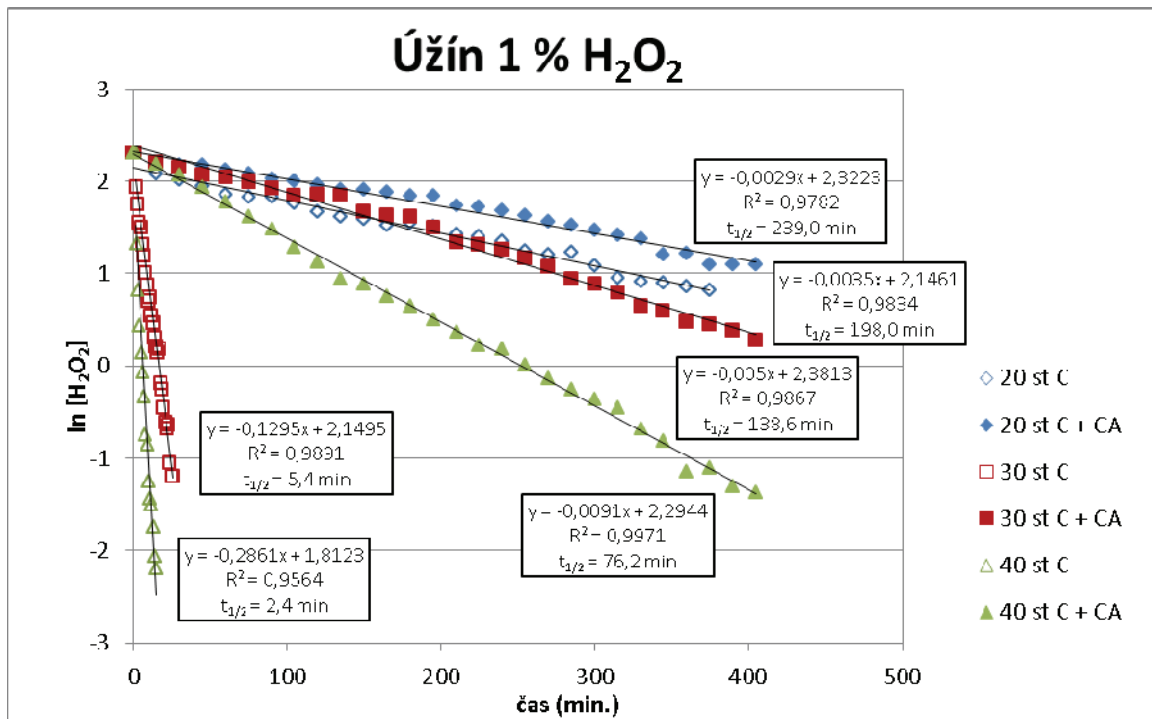
Následující grafy přinášejí srovnání rychlostí spotřeby 5 % H_2O_2 zeminou z lokality Spolchemie Ústí nad Labem. Poločas rozpadu $t_{1/2}$ se s rostoucí teplotou reaktorů exponenciálně zkracoval. Tento test ilustruje důležitost monitoringu teploty během terénních aplikací H_2O_2 a řízení zásaku tak, aby teplota narůstala pouze minimálně.





Podobně detailní kinetická data byla získána pro materiál z lokality Úžín. V testu bylo z důvodu nízkého obsahu Fe_{celk.} pracováno s 1 % H₂O₂





Teplota je klíčovým fyzikálně chemickým parametrem při transportu roztoků peroxidu vodíku kolektorem podzemní vody. Migraci reaktivní zóny a ovlivněných podzemních vod lze sledovat rovněž pomocí dalších parametrů (Eh, pH, rozpuštěný kyslík), ale pouze v případě teploty je investice do detailního monitorovacího systému ekonomicky přijatelná a má potenciál k dalším přínosům v podobě vizualizace hydraulických poměrů na lokalitě a v podobě efektivnějšího dávkování komponent Fentonovy reakce. Udržení nízké teploty v kolektoru lze chápat jako základní formu stabilizace H₂O₂.

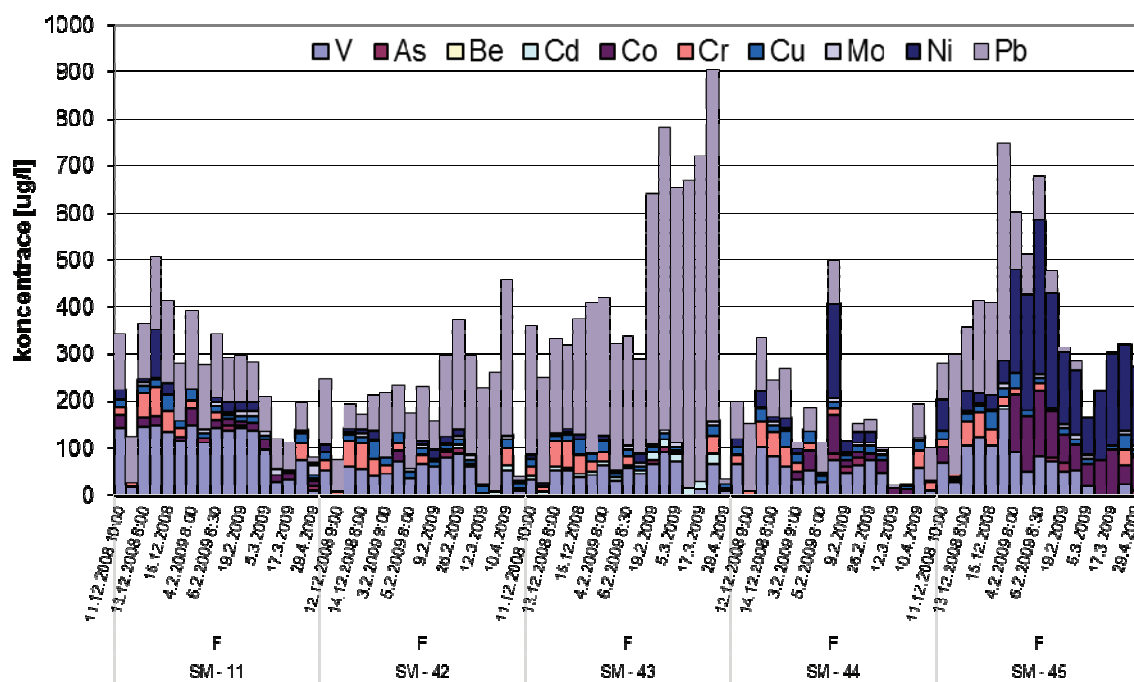
Na laboratorní a terénní úrovni bylo ověřeno, že dávkováním citronové kyseliny do Fentonových roztoků dochází ke stabilizaci H₂O₂ vyjádřené jako prodloužení jeho t_{1/2}. Přidávky CA vedou ke stabilizaci H₂O₂ v širokém rozsahu teplot. Bylo realizováno pouze omezené množství experimentů věnujících se:

- roli doby kontaktu CA s matricí kolektoru (roli formy Fe-CA komplexů a jejich strukturní transformaci v čase a dopad této transformace na jejich katalytickou účast ve Fentonově reakci),
- roli dávkování CA z pohledu konkurenčních reakcí mezi CA a hydroxylovým radikálem.

Těmto aspektům využití CA pro stabilizaci H₂O₂ by měla být věnována další výzkumná pozornost.

3.4 Mobilizace TK

V současné sanační praxi je tolerována dočasná mobilizaci TK během epizod aplikace CHP i nad hodnoty „kritérií znečištění zemin a podzemní vody“ dle metodického pokynu MŽP, pokud zásah současně vede k dosažení svého hlavního cíle, tedy splnění sanačních limitů pro organické polutanty. Charakterizace vzorků zemin, které byly z modelových lokalit dodány pro laboratorní testy, neindikovala jejich antropogenní zátěž toxickými kovy. Pro všechny lokality bylo i přesto doporučeno sledování koncentrací TK v průběhu pilotních testů. Následující obrázek ukazuje příklad výsledků terénního monitoringu toxických kovů v průběhu aplikace Fentonova činidla na lokalitě Farmak Olomouc.



Při aplikaci modifikací CHP s využitím citronové kyseliny jako komplexačního činidla došlo vedle rozpouštění a komplexace Fe také k mobilizaci TK. U dvou ze tří modelových lokalit byl dominantním TK Zn. I když je toxicita a tedy rizikovost Zn významně nižší (a např. kritérium „C“ MŽP pro Zn řádově vyšší) než u ostatních TK, stanovené koncentrace Zn byly u tohoto kovu o dva řády vyšší než koncentrace ostatních TK. Na základě dosavadních výsledků nelze určit, jestli se v případě Zn jedná o preferenční tvorbu komplexů s CA (jak ukazuje např. práce autorů Di Palma a Mecozzi (Di Palma a Mecozzi 2007) nebo jestli jsou lokality antropogenně zatížené kontaminací Zn. Při aplikaci objemů typických pro pilotní zkoušku (1 – 2 m³ 30 % H₂O₂) dochází do několika měsíců k návratu koncentrací TK ve vrtech situovaných v reaktivní zóně na původní hodnoty. Mobilizace TK by tudíž měla patřit ke sledovaným parametrům při plnoprovozním sanačním nasazení CHP, kdy dosahují objemy aplikovaného 30 % H₂O₂ řádově stovky m³.

Na lokalitě Farmak Olomouc byla zdokumentována jak mobilizace TK v průběhu terénní zkoušky CHP, tak opětovný pokles koncentrací TK po cca 2 měsících od ukončení pilotní aplikace. Současně nebylo indikováno šíření mobilizovaných TK mimo reakční zónu po směru proudění podzemních vod. Zatímco na této lokalitě bylo cílem postihnout monitoringem TK i fázi zpětného poklesu jejich koncentrací, na dalších lokalitách bylo cílem pouze potvrdit závěry laboratorních testů ohledně toho, že kolektor není zatížen masivní spolukontaminací TK. Tento závěr sice pilotní testy potvrdily, nicméně v případě lokality Spolchemie Ústí nad Labem byla dalšími laboratorními pracemi zjištěna zátěž kolektoru wolframem a potenciálně též zinkem. Monitoring TK má proto na lokalitě místo i v dalších etapách projektovaného sanačního využití CHP. Zvláštní zřetel je třeba mobilizačním procesům TK věnovat v situacích, kdy:

- se používají vysoké koncentrace komplexačních činidel,
- se v blízkosti sanované oblasti nachází jímací území nebo jiné zdroje pitné vody, které mohou být migrací TK ohrožené
- je pravděpodobnost existence preferenčních cest šíření podzemních vod z místa aplikace CHP

V tomto kontextu je vhodné zmínit fakt, že během pilotních zkoušek se osvědčilo kombinování CHP s klasickými sanačními technologiemi. Jde především o již zmíněný

venting s funkcí řízeného odvodu plynů (včetně par kontaminujících látek) z kolektoru, ale také o využití sanačního čerpání jako nejefektivnějšího způsobu odstraňování zmobilizované reziduální NAPL. Obě technologie mohou být také spojeny do jednoho systému odvodu směsi plynné a kapalné fáze z kolektoru s následnou separací a čištěním. Sanačním čerpáním lze v kolektorech s průlinovou propustností současně udržovat reaktivní zónu v hydraulicky vymezené depresi tak, aby riziko migrace TK bylo minimální. Technologie musí být materiálově kompatibilní s roztoky H_2O_2 , jehož reziduální koncentrace se v čerpané vodě mohou vyskytnout.

4. SHRUTÍ A ZÁVĚR

Sanační metody založené na koncepci in-situ degradace cílových polutantů představují jeden z nejrychleji se rozvíjejících oborů environmentálního inženýrství. Tato dizertační práce se věnuje problematickým aspektům jedné z oxidačních technologií, která jako zdroj hydroxylových radikálů v kontaminovaném horninovém prostředí využívá katalytického rozkladu peroxidu vodíku.

Byly identifikovány tři teoretické nedostatky této technologie: Nízká rychlost reakce produkovaných ROS s cílovými polutanty, vysoká rychlost ROS-neproduktivní spotřeby peroxidu vodíku a nedostatečná rychlost zpětné imobilizace toxických kovů mobilizovaných během aplikací peroxidu vodíku. Cílem dizertační práce bylo ověřit, zda uvedené aspekty této technologie hrají významnou úlohu i v praxi a eventuálně testovat způsoby, jak technologii in-situ aplikace peroxidu vodíku z tohoto hlediska optimalizovat. K tomuto účelu byly využity reálné kolektorové matrice z 5-ti lokalit, na nichž společnost Aquatest a.s. zvažovala ISCO s využitím peroxidu vodíku jako potenciální sanační metodu. Na lokalitách, kde byla na základě laboratorní etapy testů tato metoda vybrána, pokračoval výzkum i během terénních zkoušek a eventuálně i během provozního uplatnění metody.

Konkrétními cíli dizertační práce bylo ověření rychlosti degradace cílových polutantů, ověření stability peroxidu vodíku v závislosti na teplotě a dávce citronové kyseliny a ověření obsahu toxických kovů v testovaných maticích a v kolektoru. Výsledky realizovaných testů jsou shrnuty v následujících bodech:

Degradabilita cílových polutantů v ROS-produktivních reakčních systémech (CHP)

- Dostatečná rychlost odbourávání byla potvrzena pro toluen, chlorbenzen, CIE, krezoly a látky C_{10} - C_{40} . U těchto látek zároveň nebyly nalezeny toxické meziprodukty jako důsledek ataku jejich molekul hydroxylovým radikálem.
- Rozsáhlá, avšak marná experimentální snaha byla věnována potvrzení degradability tetrachlormethanu. Tento polutant je navzdory publikovaným studiím nutné pokládat za perzistentní v reakčním systému CHP. Jeho in-situ degradace reduktivními technologiemi je možná, avšak nikoliv optimální. Výjimku představuje reduktivně-radikálová degradace pomocí Cu-PDTC. Perzistentní v CHP systému jsou rovněž chloroform a fluorované uhlovodíky.
- Během terénních zkoušek bylo prakticky ověřeno, že aplikace peroxidu vodíku může být v kombinaci se sanačním čerpáním a ventingem využita k mobilizaci reziduálních DNAPL a LNAPL. Zde sice tato technologie opouští in-situ koncepci, zůstává ale účinným nástrojem dekontaminace horninového prostředí, vhodným i do zdrojových míst (ohnisek) kontaminačních mraků. Současně by mělo být zdůrazněno, že vzhledem k produkci velkých objemů kyslíku by technologie venting měla být povinnou součástí aplikace CHP, pokud cílovými polutanty jsou těkavé látky.

Stabilizace peroxidu vodíku

- Jako jednoznačně základní opatření pro stabilizaci peroxidu vodíku v horninovém prostředí bylo na základě provedených testů doporučeno udržování teploty kolektoru na co nejnižších hodnotách. Pro lokalitu Spolchemie Ústí nad Labem byla získána negativně exponenciální závislost $t_{1/2(H_2O_2)}$ na teplotě. Záměrný nárůst teploty má své místo pouze při zahajování aplikací v ohniscích kontaminačních mraků, kde se předpokládá přítomnost reziduální NAPL formy kontaminace nebo přítomnost málo viskózních frakcí uhlovodíků.
- Dávkování citronové kyseliny do reaktivních systémů zpomaluje spotřebu peroxidu vodíku a umožňuje tak jeho transport do větší vzdálenosti od místa aplikace. Nepublikovaná experimentální data naznačují existenci optimálního poměru CA:Fe, v sanační praxi však bude vzhledem k nehomogenitám v reaktivní zóně pravděpodobně nadále upřednostňováno nadoptimální dávkování citronové kyseliny (1 – 10 g.l⁻¹) tak, aby během transportu horninovým prostředím nebyla kompletně spotřebována dříve, než peroxid vodíku. Pouze okrajový význam má potvrzení poznatků o produkci ROS v aerobním systému kolektorová matrice-CA (bez peroxidu vodíku, nepublikovaná data).
- Výsledky laboratorních testů z lokality Slovnaft Košice naznačují, že koncepce primárního zasáknutí samotné CA zhoršuje efektivitu degradace cílových polutantů. Tento výsledek přičítám zneprístupnění Fe pro oscilaci mezi oxidačními stavy 2+ a 3+ s tím, jak původně jednoduchý komplex Fe-CA vytváří polymerní struktury. Ustanovení kinetiky tohoto procesu bude vyžadovat schopnost analyticky rozlišit speciaci Fe mezi jednoduchou a polymerní strukturou. Z provedených testů je zřejmé, že produkty degradace CA nemají stabilizační účinky na peroxid vodíku. Nad rámec této práce byla jejich identifikace a testování jejich potenciální role v CHP.
- Poměrně slibným postupem, který však vyžaduje další výzkum, je náhrada CA jejími solemi. Tento systém si zachovává stabilizační funkci vůči H₂O₂ a současně nesnižuje tak výrazně pH. Jeho potenciál je tedy v omezení mobilizace toxických kovů.
- V laboratorním i terénním měřítku bylo ověřeno, že autochtonní formy Fe jsou dostatečným zdrojem pro katalytický rozklad peroxidu vodíku na všech testovaných lokalitách. Dávkování Fe (II) při pilotním testu v areálu Farmaku Olomouc bránilo efektivnímu šíření peroxidu od místa aplikace a vedlo k nárůstu teploty přes 50 °C – při dalších aplikacích od něj bylo upuštěno.

Mobilizace toxických kovů

- Na všech lokalitách byla zjištěna mobilizace toxických kovů během aplikace CHP. Maximální koncentrace byly stanoveny u zinku (až > 100 mg.l⁻¹), ostatní toxické kovy dosahovaly maximálně jednotek mg.l⁻¹.
- Na lokalitě Farmak Olomouc nebylo zaznamenáno šíření toxických kovů mimo oblast reaktivní zóny a potvrzen byl i pokles jejich koncentrací v čase 3 měsíce po aplikaci CHP. Na ostatních lokalitách byl pokles koncentrací toxických kovů pomalejší a jejich monitoring probíhá i při současných etapách provozních aplikací.
- S výjimkou wolframu na lokalitě Spolchemie Ústí nad Labem není zřejmý antropogenní původ detekovaných toxických kovů. V případě wolframu je toxicita dosud neznámá.
- Mobilizace toxických kovů musí být prozatím vnímána jako automatická komplikace při využití CHP. Personál zhotovitelských firem autorizovaný k sanačnímu inženýringu musí se znalostí místní hydrogeologické situace posoudit rizika šíření roztoků z reaktivní zóny preferenčními cestami, z nich plynoucí potenciál ohrožení podzemní vody a přijmout taková opatření, aby k šíření TK z reaktivní zóny nedošlo. Zpětná imobilizace TK byla potvrzena, ale další studium speciace jednotlivých TK při míchání podzemní vody z reaktivní a neovlivněné zóny by mělo tyto procesy blíže kvantifikovat.

Metoda ISCO s využitím katalytického rozkladu peroxidu vodíku představuje funkční sanační alternativu. Během projektové přípravy je ale nutné ověřit, zda se na lokalitě nevyskytují kontraindikace pro použití této metody. Efektivita vlastní provozní aplikace je potom dána především kvalitou monitoringu a jeho propojením s řízením dávkování. Na většině lokalit je žádoucí kombinace této metody s ventingem a případně sanačním čerpáním.

SEZNAM PUBLIKACÍ V PRŮBĚHU DOKTORSKÉHO STUDIA

- [1] Laboratorní srovnání oxidačních účinků peroxidu, persulfátu a manganistanu, Sborník konference Inovativní *in situ* sanační technologie (2007), Vodní zdroje Ekomonitor, ISBN 978-80-86832-26-5
- [2] Laboratorní aplikace oxidačních činidel na vzorky podzemní vody s obsahem chlorovaných uhlovodíků, Sborník konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi (2008), Vodní zdroje Ekomonitor, ISBN 978-80-86832-37-1
- [3] ISCO – Feasibility of multiple contaminant oxidation – comparative laboratory study of five different oxidation reagents, Sborník konference ECOR 5 (2008), Redox Technologies, Inc.
- [4] Pilotní aplikace Fentonova činidla v prostředí se směšnou kontaminací, Sborník konference Sanační technologie XII (2009), Vodní zdroje Ekomonitor, ISBN 978-80-86832-44-9
- [5] Pilotní aplikace modifikovaného Fentonova činidla na lokalitě Spolchemie Ústí nad Labem, Sborník konference Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi III (2010), Vodní zdroje Ekomonitor, ISBN 978-80-86832-53-1
- [6] Metodická příručka MŽP pro použití oxidačních technologií *in situ* (2006). První aktualizace (2010).MŽP, 2010. http://www.mzp.cz/cz/metodiky_ekologicke_zateze
- [7] Citric acid function and behavior in modified Fenton reagent *in-situ* applications, Sborník konference PAOT (2011), Redox Technologies, Inc.
- [8] Kritické zamyšlení nad sanačním využitím modifikovaného Fentonova činidla, Sborník konference Sanační technologie XV (2012), Vodní zdroje Ekomonitor, ISBN 978-80-86832-53-1

Kapitola v knize:

1. Černík M. a kol., Chemicky podporované *in situ* sanační technologie, Vydavatelství VŠCHT Praha 2010, 76-94, ISBN 978-80-7080-767-5.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Aisen, Philip, Caroline Enns, a Marianne Wessling-Resnick. 2001. „Chemistry and biology of eukaryotic iron metabolism“. *The International Journal of Biochemistry & Cell Biology* 33 (10): 940–959. doi:10.1016/S1357-2725(01)00063-2.
2. Allègre, Claude, Gérard Manhès, a Éric Lewin. 2001. „Chemical composition of the Earth and the volatility control on planetary genetics“. *Earth and Planetary Science Letters* 185 (1-2) (únor 15): 49–69. doi:10.1016/S0012-821X(00)00359-9.
3. Alsheyab, Mohammad, Jia-Qian Jiang, a Cécile Stanford. 2009. „On-line production of ferrate with an electrochemical method and its potential application for wastewater treatment – A review“. *Journal of Environmental Management* 90 (3) (březen): 1350–1356. doi:10.1016/j.jenvman.2008.10.001.
4. Anipsitakis, George P., a Dionysios D. Dionysiou. 2004. „Radical Generation by the Interaction of Transition Metals with Common Oxidants“. *Environmental Science & Technology* 38 (13): 3705–3712. doi:10.1021/es035121o.
5. Arienzo, M. 2000. „Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene in water and soil slurry utilizing a calcium peroxide compound“. *Chemosphere* 40 (4): 331–337. doi:10.1016/S0045-6535(99)00212-X.
6. Atkinson, Roger. 2007. „Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: a review“. *Atmospheric Environment* 41, Supplement (0): 200–240. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.10.068.
7. Bennedsen, Lars R. 2011. „Activated peroxygens for remediation of contaminated soil and groundwater“.
8. Bennedsen, Lars R., Anne Krischker, Torben H. Jørgensen, a Erik G. Søgaard. 2011. „Mobilization of metals during treatment of contaminated soils by modified Fenton’s reagent using different chelating agents“. *Journal of Hazardous Materials*. doi:10.1016/j.jhazmat.2011.10.068. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389411013082>.
9. Bennedsen, Lars R., Jens Muff, a Erik G. Søgaard. 2012. „Influence of chloride and carbonates on the reactivity of activated persulfate“. *Chemosphere* 86 (11) (březen): 1092–1097. doi:10.1016/j.chemosphere.2011.12.011.
10. Bezdekova, Kamila, a Michal Vesely. 2002. „Vliv adsorpce polutantů na rychlost jejich fotokatalytické degradace“. *Chemické listy* 96 (10): 792–799.
11. Bielski, B. H. J., D. E. Cabelli, R. L. Arudi, a A. B. Ross. 1985. „Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution“. *Journal of physical and chemical reference data* 14 (4): 1041–1100.
12. Brown, R.A. Brown. 2003. „In situ chemical oxidation: Performance, practise and pitfalls.“ AFCEE Technology transfer workshop.
13. Burbano, Arturo A., Dionysios D. Dionysiou, Makram T. Suidan, a Teri L. Richardson. 2005. „Oxidation kinetics and effect of pH on the degradation of MTBE with Fenton reagent“. *Water Research* 39 (1) (leden): 107–118. doi:10.1016/j.watres.2004.09.008.
14. Buxton, G. V., C. L. Greenstock, W. P. Helman, a A. B. Ross. 1988. „Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/•O⁻) in aqueous solution“. *Journal of physical and chemical reference data* 17 (2): 513–886.
15. Ciotti, C., Ciotti C. 2010. „Advanced oxidation processes (AOPs) as innovative technology for the remediation of contaminated sites“. <http://dspace.uniroma2.it/dspace/handle/2108/626>.
16. Claire, M. W., D. C Catling, a K. J Zahnle. 2006. „Biogeochemical Modelling of the Rise in Atmospheric Oxygen“. *Geobiology* 4 (4) (prosinec 1): 239–269. doi:10.1111/j.1472-4669.2006.00084.x.
17. Cornell, R. M., a Udo Schwertmann. 2003. *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences, and Uses*. John Wiley & Sons.
18. Criddle, C. S., J. T. DeWitt, D. Grbić-Galić, a P. L. McCarty. 1990. „Transformation of Carbon Tetrachloride by Pseudomonas Sp. Strain KC Under

- Denitrification Conditions.“ *Applied and Environmental Microbiology* 56 (11) (leden 11): 3240–3246.
19. Crimi, Michelle L., a Jesse Taylor. 2007. „Experimental Evaluation of Catalyzed Hydrogen Peroxide and Sodium Persulfate for Destruction of BTEX Contaminants“. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 16 (1): 29–45. doi:10.1080/15320380601077792.
 20. Criquet, J, P Nebout, a N Karpel Vel Leitner. 2010. „Enhancement of carboxylic acid degradation with sulfate radical generated by persulfate activation“. *Water science and technology: a journal of the International Association on Water Pollution Research* 61 (5): 1221–1226. doi:10.2166/wst.2010.008.
 21. Černík M. a kol. 2010. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Vydavatelství VŠCHT Praha.
 22. ČR, MŽP. 2012. „Staré ekologické zátěže, resp. kontaminovaná místa“. http://www.mzp.cz/cz/stare_ekologicke_zateze.
 23. Do, Si-Hyun, Yong-Jae Kwōn, a Sung-Ho Kong. 2010. „Effect of metal oxides on the reactivity of persulfate/Fe(II) in the remediation of diesel-contaminated soil and sand“. *Journal of Hazardous Materials* 182 (1–3) (říjen 15): 933–936. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.06.068.
 24. Dowideit, Peter, a Clemens von Sonntag. 1998. „Reaction of Ozone with Ethene and Its Methyl- and Chlorine-Substituted Derivatives in Aqueous Solution“. *Environ. Sci. Technol.* 32 (8): 1112–1119. doi:10.1021/es971044j.
 25. Dybas, Michael J., David W. Hyndman, Robert Heine, James Tiedje, Katrina Linning, David Wiggert, Thomas Voice, Xianda Zhao, Leslie Dybas, a Craig S. Criddle. 2002. „Development, Operation, and Long-Term Performance of a Full-Scale Biocurtain Utilizing Bioaugmentation“. *Environmental Science & Technology* 36 (16) (srpen 1): 3635–3644. doi:10.1021/es0114557.
 26. Elsner Martin, a Hofstetter Thomas B. 2011. „Current Perspectives on the Mechanisms of Chlorohydrocarbon Degradation in Subsurface Environments: Insight from Kinetics, Product Formation, Probe Molecules, and Isotope Fractionation“. V *Aquatic Redox Chemistry*, 1071:407–439. ACS Symposium Series. American Chemical Society. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-2011-1071.ch019>.
 27. Engelmann, Mark D., Robert T. Bobier, Terrance Hiatt, a I. Francis Cheng. 2003. „Variability of the Fenton reaction characteristics of the EDTA, DTPA, and citrate complexes of iron“. *BioMetals* 16 (4): 519–527. doi:10.1023/A:1023480617038.
 28. Feitz, Andrew J., Sung Hee Joo, Jing Guan, Quan Sun, David L. Sedlak, a T. David Waite. 2005. „Oxidative transformation of contaminants using colloidal zero-valent iron“. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 265 (1–3) (září 1): 88–94. doi:10.1016/j.colsurfa.2005.01.038.
 29. FMC, FMC. 2006. „Klozur activated persulfate - selection guide“.
 30. Francis, A. J., a C. J. Dodge. 1993. „Influence of Complex Structure on the Biodegradation of Iron-Citrate Complexes“. *Applied and Environmental Microbiology* 59 (1) (leden 1): 109–113.
 31. Furman, Olha, Derek F. Laine, Alexander Blumenfeld, Amy L. Teel, Kenichi Shimizu, I. Francis Cheng, a Richard J. Watts. 2009. „Enhanced Reactivity of Superoxide in Water–Solid Matrices“. *Environ. Sci. Technol.* 43 (5): 1528–1533. doi:10.1021/es802505s.
 32. Gabaldón, Toni. 2010. „Peroxisome diversity and evolution“. *Philosophical Transactions of the Royal Society B: Biological Sciences* 365 (1541) (březen 12): 765–773. doi:10.1098/rstb.2009.0240.
 33. Gautier-Luneau, Isabelle, Claire Merle, Delphine Phanon, Colette Lebrun, Frédéric Biaso, Guy Serratrice, a Jean-Louis Pierre. 2005. „New Trends in the Chemistry of Iron(III) Citrate Complexes: Correlations Between X-ray Structures and Solution Species Probed by Electrospray Mass Spectrometry and Kinetics of Iron Uptake from Citrate by Iron Chelators“. *Chemistry – A European Journal* 11 (7): 2207–2219. doi:10.1002/chem.200401087.
 34. Graedel, T. E., M. L. Mandich, a C. J. Weschler. 1986. „Kinetic Model Studies of Atmospheric Droplet Chemistry 2. Homogeneous Transition Metal Chemistry in

- Raindrops“. *Journal of Geophysical Research* 91 (D4): 5205–5221. doi:10.1029/JD091iD04p05205.
35. Graham, Nigel, Cheng-chun Jiang, Xiang-Zhong Li, Jia-Qian Jiang, a Jun Ma. 2004. „The influence of pH on the degradation of phenol and chlorophenols by potassium ferrate“. *Chemosphere* 56 (10) (září): 949–956. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.04.060.
 36. Groves, John T. 2006. „High-valent iron in chemical and biological oxidations“. *Journal of Inorganic Biochemistry* 100 (4) (duben): 434–447. doi:10.1016/j.jinorgbio.2006.01.012.
 37. von Gunten, Urs. 2003. „Ozonation of drinking water: Part II. Disinfection and by-product formation in presence of bromide, iodide or chlorine“. *Water Research* 37 (7) (duben): 1469–1487. doi:10.1016/S0043-1354(02)00458-X.
 38. Gutteridge, John M.C. 1991. „Hydroxyl radical formation from the auto-reduction of a ferric citrate complex“. *Free Radical Biology and Medicine* 11 (4): 401–406. doi:10.1016/0891-5849(91)90157-X.
 39. Gutteridge, John M.C., a Barry Halliwell. 1989. „Iron toxicity and oxygen radicals“. *Baillière's Clinical Haematology* 2 (2) (duben): 195–256. doi:10.1016/S0950-3536(89)80017-4.
 40. Halliwell, B, J M Gutteridge, a C E Cross. 1992. „Free radicals, antioxidants, and human disease: where are we now?“ *The Journal of laboratory and clinical medicine* 119 (6) (červen): 598–620.
 41. Halliwell, Barry. 2006. „Reactive Species and Antioxidants. Redox Biology Is a Fundamental Theme of Aerobic Life“. *Plant Physiology* 141 (2) (leden 6): 312–322. doi:10.1104/pp.106.077073.
 42. Hermanek, Martin, Radek Zboril, Ivo Medrik, Jiri Pechousek, a Cenek Gregor. 2007. „Catalytic Efficiency of Iron(III) Oxides in Decomposition of Hydrogen Peroxide: Competition between the Surface Area and Crystallinity of Nanoparticles“. *J. Am. Chem. Soc.* 129 (35): 10929–10936. doi:10.1021/ja072918x.
 43. Höbel, Bernd, a Clemens von Sonntag. 1998. „OH-Radical induced degradation of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) in aqueous solution: a pulse radiolysis study“. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2* (3): 509–514. doi:10.1039/a708167g.
 44. Hoekstra, Eddo J. 2003. „Review of concentrations and chemistry of trichloroacetate in the environment“. *Chemosphere* 52 (2): 355–369. doi:10.1016/S0045-6535(03)00213-3.
 45. Hoigné, J, H Bader, W.R Haag, a J Staehelin. 1985. „Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—III. Inorganic compounds and radicals“. *Water Research* 19 (8): 993–1004. doi:10.1016/0043-1354(85)90368-9.
 46. Howsawkung, Jimmy, Amy L. Teel, Thomas F. Hess, Ronald L. Crawford, a Richard J. Watts. 2010. „Simultaneous abiotic reduction–biotic oxidation in a microbial-MnO₂-catalyzed Fenton-like system“. *Science of The Total Environment* 409 (2) (prosinec 15): 439–445. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.10.009.
 47. <http://kinetics.nist.gov/solution/>. „NIST solution kinetics database on the web“.
 48. Huang, Hsu-Hui, Ming-Chun Lu, a Jong-Nan Chen. 2001. „Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide and 2-chlorophenol with iron oxides“. *Water Research* 35 (9) (červen): 2291–2299. doi:10.1016/S0043-1354(00)00496-6.
 49. Huling, Scott G, Robert G Arnold, Raymond A Sierka, a Matthew R Miller. 2001. „Influence of Peat on Fenton Oxidation“. *Water Research* 35 (7) (květen): 1687–1694. doi:10.1016/S0043-1354(00)00443-7.
 50. Huling, Scott G., Sangchul Hwang, Dennis Fine, a Saebom Ko. 2011. „Fenton-like initiation of a toluene transformation mechanism“. *Water Research* 45 (16): 5334–5342. doi:10.1016/j.watres.2011.08.001.
 51. Huling, Scott G., a Bruce E. Pivetz. 2006. *In-Situ Chemical Oxidation*. <http://stinet.dtic.mil/oai/oai?&verb=getRecord&metadataPrefix=html&identifier=ADA507297>.

52. Chai, X.-S, Q.X Hou, Q Luo, a J.Y Zhu. 2004. „Rapid determination of hydrogen peroxide in the wood pulp bleaching streams by a dual-wavelength spectroscopic method“. *Analytica Chimica Acta* 507 (2) (duben 8): 281–284. doi:10.1016/j.aca.2003.11.036.
53. Chen, Ruzhong, a Joseph J. Pignatello. 1997. „Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds“. *Environmental Science & Technology* 31 (8): 2399–2406. doi:10.1021/es9610646.
54. Isaksen, I. S. A., a S. B. Dalsøren. 2011. „Getting a Better Estimate of an Atmospheric Radical“. *Science* 331 (6013) (červenec 1): 38–39. doi:10.1126/science.1199773.
55. J.Q., Jiang. 2007. „Research progress in the use of ferrate(VI) for the environmental remediation“. *Journal of Hazardous Materials* 146 (3): 617–623. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.075.
56. Jomova, Klaudia, a Marian Valko. 2011. „Advances in metal-induced oxidative stress and human disease“. *Toxicology* 283 (2-3) (květen 10): 65–87. doi:10.1016/j.tox.2011.03.001.
57. Kakosová et al., Kakosová, (první) Hrabák, Černík, a Kvapil. 2010. „Laboratorní testy mobilizace kovů v systémech voda-zemina-modifikované Fentonovo činidlo“. V *Inovativní sanační technologie ve výzkumu a praxi III*. Roč. 3. Beroun: Ekomonitor Chrudim.
58. Kavitha, V., a K. Palanivelu. 2005. „Destruction of cresols by Fenton oxidation process“. *Water Research* 39 (13) (srpen): 3062–3072. doi:10.1016/j.watres.2005.05.011.
59. Keenan, Christina R., a David L. Sedlak. 2008a. „Factors Affecting the Yield of Oxidants from the Reaction of Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Oxygen“. *Environmental Science & Technology* 42 (4): 1262–1267. doi:10.1021/es7025664.
60. David L. Sedlak 2008b. „Ligand-Enhanced Reactive Oxidant Generation by Nanoparticulate Zero-Valent Iron and Oxygen“. *Environmental science & technology* 42 (18) (září 15): 6936–6941.
61. Killian, Paul F., Clifford J. Bruell, Chenju Liang, a Michael C. Marley. 2007. „Iron (II) Activated Persulfate Oxidation of MGP Contaminated Soil“. *Soil and Sediment Contamination: An International Journal* 16 (6): 523–537. doi:10.1080/15320380701623206.
62. Koester, R., a K.- Asmus. 1971. Reaction of chlorinated ethylenes with hydrated electrons and OH-radicals in aqueous solution.
63. Kolář, Michal. 2008. „Degradation of organic pollutants employing various photocatalytic systems“. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II. <http://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00731166>.
64. Kong, Sung-Ho, Richard J. Watts, a Jin-Ho Choi. 1998. „Treatment of petroleum-contaminated soils using iron mineral catalyzed hydrogen peroxide“. *Chemosphere* 37 (8) (říjen): 1473–1482. doi:10.1016/S0045-6535(98)00137-4.
65. Königsberger, Lan-Chi, Erich Königsberger, Peter M May, a Glenn T Hefter. 2000. „Complexation of iron(III) and iron(II) by citrate. Implications for iron speciation in blood plasma“. *Journal of Inorganic Biochemistry* 78 (3) (únor 29): 175–184. doi:10.1016/S0162-0134(99)00222-6.
66. Koppová, Koppová Hana. 2009. „Studie technické proveditelnosti - závěrečná zpráva“. sdružení „Sanace Farmaku Olomouc“.
67. Kostka, Joel E., Eberhard Haeferle, Ralf Viehweger, a J. W. Stucki. 1999. „Respiration and Dissolution of Iron(III)-Containing Clay Minerals by Bacteria“. *Environmental Science & Technology* 33 (18): 3127–3133. doi:10.1021/es990021x.
68. Koutsospyros, A., W. Braidá, C. Christodoulatos, D. Dermatas, a N. Strigul. 2006. „A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny“. *Journal of Hazardous Materials* 136 (1) (srpen 10): 1–19. doi:10.1016/j.jhazmat.2005.11.007.

69. Kraemer, Stephan M. 2004. „Iron oxide dissolution and solubility in the presence of siderophores“. *Aquatic Sciences - Research Across Boundaries* 66 (březen 1): 3–18. doi:10.1007/s00027-003-0690-5.
70. Kump, Lee R. 2008. „The rise of atmospheric oxygen“. *Nature* 451 (7176) (leden 17): 277–278. doi:10.1038/nature06587.
71. Kwan, Wai P., a Bettina M. Voelker. 2002. „Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the Presence of Dissolved Iron and Ferrihydrite“. *Environ. Sci. Technol.* 36 (7): 1467–1476. doi:10.1021/es011109p.
72. Lee, Changha, a David L. Sedlak. 2009. „A novel homogeneous Fenton-like system with Fe(III)–phosphotungstate for oxidation of organic compounds at neutral pH values“. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 311 (1–2) (září 15): 1–6. doi:10.1016/j.molcata.2009.07.001.
73. Lesser, Michael P. 2011. „Oxidative Stress in Tropical Marine Ecosystems“. V *Oxidative Stress in Aquatic Ecosystems*, ed. Doris Abele, José Pablo Vázquez-Medina, a Tania Zenteno-Savín, 7–19. John Wiley & Sons, Ltd. <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/9781444345988.ch1/summary>.
74. Li, C., X.Z. Li, a N. Graham. 2005. „A study of the preparation and reactivity of potassium ferrate“. *Chemosphere* 61 (4) (říjen): 537–543. doi:10.1016/j.chemosphere.2005.02.027.
75. Liang, Chenju, Clifford J Bruell, Michael C Marley, a Kenneth L Sperry. 2004a. „Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. II. Activated by chelated ferrous ion“. *Chemosphere* 55 (9) (červen): 1225–1233. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.01.030.
76. Liang, Chenju, Clifford J. Bruell, Michael C. Marley, a Kenneth L. Sperry. 2004b. „Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. I. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple“. *Chemosphere* 55 (9) (červen): 1213–1223. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.01.029.
77. Liang, Chenju, Zih-Sin Wang, a Nihar Mohanty. 2006. „Influences of carbonate and chloride ions on persulfate oxidation of trichloroethylene at 20 °C“. *Science of The Total Environment* 370 (2–3) (listopad 1): 271–277. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.08.028.
78. Lin, Yao-Tung, Chih-Huang Weng, a Fang-Ying Chen. 2008. „Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron“. *Separation and Purification Technology* 64 (1) (listopad 20): 26–30. doi:10.1016/j.seppur.2008.08.012.
79. Lu, Ming-Chun, Jong-Nan Chen, a Hsu-Hui Huang. 2002. „Role of goethite dissolution in the oxidation of 2-chlorophenol with hydrogen peroxide“. *Chemosphere* 46 (1) (leden): 131–136. doi:10.1016/S0045-6535(01)00076-5.
80. Lukeš, Lukeš P. 2001. .
81. Mácová, Zuzana, Karel Bouzek, Ján Híveš, Virender K. Sharma, Raymond J. Terry, a J. Clayton Baum. 2009. „Research progress in the electrochemical synthesis of ferrate(VI)“. *Electrochimica Acta* 54 (10) (duben 1): 2673–2683. doi:10.1016/j.electacta.2008.11.034.
82. Machala, Libor, Radek Zboril, Virender K. Sharma, Jan Filip, Dalibor Jancik, a Zoltan Homonnay. 2009. „Transformation of Solid Potassium Ferrate(VI) (K₂FeO₄): Mechanism and Kinetic Effect of Air Humidity“. *European Journal of Inorganic Chemistry* 2009 (8): 1060–1067. doi:10.1002/ejic.200801068.
83. Martins, Ayrton F., Carla da S. Frank, a Marcelo L. Wilde. 2007. „Treatment of a Trifluraline Effluent by Means of Oxidation-Coagulation with Fe(VI) and Combined Fenton Processes“. *CLEAN – Soil, Air, Water* 35 (1): 88–99. doi:10.1002/clen.200600017.
84. Matějů V. a kol., Matějů V. a kol. 2006. *Kompéndium sanačnických technologií*. Ekomonitor Chrudim.
85. Matheson, Leah J., a Paul G. Tratnyek. 1994. „Reductive Dehalogenation of Chlorinated Methanes by Iron Metal“. *Environ. Sci. Technol.* 28 (12): 2045–2053. doi:10.1021/es00061a012.
86. Melson, William G., a George Switzer. 1966. „Plagioclase-spinel-graphite xenoliths in metallic iron-bearing basalts, Disko Island, Greenland“. *The American mineralogist* 51 (5-6) (květen): 664–676.

87. Mertens, Ralf, Clemens von Sonntag, Johan Lind, a Gabor Merenyi. 1994. „A Kinetic Study of the Hydrolysis of Phosgene in Aqueous Solution by Pulse Radiolysis“. *Angewandte Chemie International Edition in English* 33 (12): 1259–1261. doi:10.1002/anie.199412591.
88. Mikutta, R., M. Kleber, K. Kaiser, a R. Jahn. 2005. „Review“. *Soil Science Society of America Journal* 69 (1): 120. doi:10.2136/sssaj2005.0120.
89. Miller, W.P., L.W. Zelazny, a D.C. Martens. 1986. „Dissolution of synthetic crystalline and noncrystalline iron oxides by organic acids“. *Geoderma* 37 (1) (únor): 1–13. doi:10.1016/0016-7061(86)90039-X.
90. Millioli, Valéria S., Denize D. C. Freire, a Magali C. Cammarota. 2003. „Petroleum oxidation using Fenton’s reagent over beach sand following a spill“. *Journal of Hazardous Materials* 103 (1-2) (říjen 1): 79–91. doi:16/S0304-3894(03)00223-1.
91. Monahan, Mary Jo, Amy L. Teel, a Richard J. Watts. 2005. „Displacement of five metals sorbed on kaolinite during treatment with modified Fenton’s reagent“. *Water Research* 39 (13) (srpen): 2955–2963. doi:10.1016/j.watres.2005.04.064.
92. Moon, Byung-Hyun, Young-Bae Park, a Kyung-Hun Park. 2011. „Fenton oxidation of Orange II by pre-reduction using nanoscale zero-valent iron“. *Desalination* 268 (1–3) (březen 1): 249–252. doi:10.1016/j.desal.2010.10.036.
93. Mueller, Nicole, Jürgen Braun, Johannes Bruns, Miroslav Černík, Peter Rissing, David Rickerby, a Bernd Nowack. 2012. „Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe“. *Environmental Science and Pollution Research* 19 (2): 550–558. doi:10.1007/s11356-011-0576-3.
94. MŽP ČR, MŽP ČR. 2010. „Metodická příručka MŽP pro použití oxidačních technologií in situ (2006). První aktualizace (2010).“
95. Ndjou’ou, Anne-Clarisse, a Daniel Cassidy. 2006. „Surfactant production accompanying the modified Fenton oxidation of hydrocarbons in soil“. *Chemosphere* 65 (9) (listopad): 1610–1615. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.03.036.
96. Nikolay, Strigul. 2010. „Does speciation matter for tungsten ecotoxicology?“. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73 (6) (září): 1099–1113. doi:10.1016/j.ecoenv.2010.05.005.
97. Oh, Seok-Young, Seung-Gu Kang, a Pei C. Chiu. 2010. „Degradation of 2,4-dinitrotoluene by persulfate activated with zero-valent iron“. *Science of The Total Environment* 408 (16) (červenec 15): 3464–3468. doi:10.1016/j.scitotenv.2010.04.032.
98. Di Palma, L., a R. Mecozzi. 2007. „Heavy metals mobilization from harbour sediments using EDTA and citric acid as chelating agents“. *Journal of Hazardous Materials* 147 (3) (srpen 25): 768–775. doi:10.1016/j.jhazmat.2007.01.072.
99. Penny, Christian, Stephane Vuilleumier, a Francoise Bringel. 2010. „Microbial degradation of tetrachloromethane: mechanisms and perspectives for bioremediation“. *Fems Microbiology Ecology* 74 (2) (listopad): 257–275. doi:10.1111/j.1574-6941.2010.00935.x.
100. Petigara, Bhakti R., Neil V. Blough, a Alice C. Mignerey. 2002. „Mechanisms of Hydrogen Peroxide Decomposition in Soils“. *Environmental Science & Technology* 36 (4): 639–645. doi:10.1021/es001726y.
101. Petrov, V. D., a F. Van Breusegem. 2012. „Hydrogen peroxide--a central hub for information flow in plant cells“. *AoB Plants* 2012 (0) (duben 18): pls014–pls014. doi:10.1093/aobpla/pls014.
102. Phillips, D. H., D. B. Watson, Y. Roh, a B. Gu. 2003. „Mineralogical Characteristics and Transformations during Long-Term Operation of a Zerovalent Iron Reactive Barrier“. *Journal of Environment Quality* 32 (6): 2033. doi:10.2134/jeq2003.2033.
103. Pierre, J L, a I Gautier-Luneau. 2000. „Iron and citric acid: a fuzzy chemistry of ubiquitous biological relevance“. *Biometals: An International Journal on the Role of Metal Ions in Biology, Biochemistry, and Medicine* 13 (1) (březen): 91–96.

104. Pignatello, Joseph J., Esther Oliveros, a Allison MacKay. 2006. „Advanced Oxidation Processes for Organic Contaminant Destruction Based on the Fenton Reaction and Related Chemistry“. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 36 (1) (leden): 1–84. doi:10.1080/10643380500326564.
105. Pitter, Pitter. 1999. *Hydrochemie*. Vydavatelství VŠCHT Praha.
106. Prucek, Robert, Martin Heřmánek, a Radek Zbořil. 2009. „An effect of iron(III) oxides crystallinity on their catalytic efficiency and applicability in phenol degradation—A competition between homogeneous and heterogeneous catalysis“. *Applied Catalysis A: General* 366 (2) (září 25): 325–332. doi:10.1016/j.apcata.2009.07.019.
107. Quici, Quici N., Morgada M. E., Gettar R. T., Bolte M., a Litter M. I. 2007. „Photocatalytic degradation of citric acid under different conditions: TiO₂ heterogeneous photocatalysis against homogeneous photolytic processes promoted by Fe(III) and H₂O₂“. *Applied Catalysis. B, Environmental* 71 (3/4): 8. doi:10.1016/j.apcatb.2006.09.001.
108. Ravishankara, A.R. 2003. „OZONE | Photochemistry of Ozone“. V *Encyclopedia of Atmospheric Sciences*, 1642–1649. Oxford: Academic Press. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B012227090800292X>.
109. Roberts, Julian L., a Donald T. Sawyer. 1981. „Facile degradation by superoxide ion of carbon tetrachloride, chloroform, methylene chloride, and p,p'-DDT in aprotic media“. *Journal of the American Chemical Society* 103 (3): 712–714. doi:10.1021/ja00393a057.
110. Sander R. 1999. „Compilation of Henry's law constants for inorganic and organic species of potential importance in environmental chemistry“. <http://www.ceset.unicamp.br/~mariaacm/ST405/Lei%20de%20Henry.pdf>.
111. Saran, Manfred, Ingrid Beck-Speier, Barbara Fellerhoff, a Georg Bauer. 1999. „Phagocytic killing of microorganisms by radical processes: consequences of the reaction of hydroxyl radicals with chloride yielding chlorine atoms“. *Free Radical Biology and Medicine* 26 (3–4): 482–490. doi:10.1016/S0891-5849(98)00187-7.
112. Sedlak, DI, a Aw Andren. 1991. „Oxidation of Chlorobenzene with Fenton Reagent“. *Environmental Science & Technology* 25 (4) (duben): 777–782. doi:10.1021/es00016a024.
113. Seol, Yongkoo, a Iraj Javandel. 2008. „Citric acid-modified Fenton's reaction for the oxidation of chlorinated ethylenes in soil solution systems“. *Chemosphere* 72 (4) (červen): 537–542. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.03.052.
114. Shahwan, T., S. Abu Sirriah, M. Nairat, E. Boyacı, A.E. Eroğlu, T.B. Scott, a K.R. Hallam. 2011. „Green synthesis of iron nanoparticles and their application as a Fenton-like catalyst for the degradation of aqueous cationic and anionic dyes“. *Chemical Engineering Journal* 172 (1) (srpen 1): 258–266. doi:10.1016/j.cej.2011.05.103.
115. Sharma, Virender K. 2002. „Potassium ferrate(VI): an environmentally friendly oxidant“. *Advances in Environmental Research* 6 (2) (březen): 143–156. doi:10.1016/S1093-0191(01)00119-8.
116. Sharma Virender K. 2008. *Ferrates: Synthesis, Properties, and Applications in Water and Wastewater Treatment*. American Chemical Society.
117. Sharma, Virender K., George W. Luther III, a Frank J. Millero. 2011. „Mechanisms of oxidation of organosulfur compounds by ferrate(VI)“. *Chemosphere* 82 (8): 1083–1089. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.12.053.
118. Shen, Xun, Jingdong Tian, Jun Li, Xinyuan Li, a Yuling Chen. 1992. „Formation of the excited ferryl species following fenton reaction“. *Free Radical Biology and Medicine* 13 (5) (listopad): 585–592. doi:10.1016/0891-5849(92)90152-7.
119. Schmidt, Jeremy T., Mushtaque Ahmad, Amy L. Teel, a Richard J. Watts. 2011. „Hydrogen peroxide stabilization in one-dimensional flow columns“. *Journal of Contaminant Hydrology* 126 (1-2) (září 25): 1–7. doi:10.1016/j.jconhyd.2011.05.008.

120. Schröder, P., M. Matucha, S.T. Forczek, H. Uhlířová, K. Fuksová, a J. Albrechtová. 2003. „Uptake, translocation and fate of trichloroacetic acid in a Norway spruce/soil system“. *Chemosphere* 52 (2): 437–442. doi:10.1016/S0045-6535(03)00208-X.
121. Siegrist, Robert L., Michelle Crimi, a Thomas J. Simpkin. 2011. *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. 1st Edition. Springer.
122. Silva, Andre M. N., XiaoLe Kong, Mark C. Parkin, Richard Cammack, a Robert C. Hider. 2009. „Iron(III) Citrate Speciation in Aqueous Solution“. *Dalton Transactions* (40) (říjen 7): 8616–8625. doi:10.1039/B910970F.
123. Skurlatov, Yuri I., Richard G. Zepp, a George L. Baughman. 1983. „Photolysis rates of (2,4,5-trichlorophenoxy)acetic acid and 4-amino-3,5,6-trichloropicolinic acid in natural waters“. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 31 (5) (zář 1): 1065–1071. doi:10.1021/jf00119a036.
124. Smith, Brant A., Amy L. Teel, a Richard J. Watts. 2004. „Identification of the Reactive Oxygen Species Responsible for Carbon Tetrachloride Degradation in Modified Fenton’s Systems“. *Environ. Sci. Technol.* 38 (20): 5465–5469. doi:10.1021/es0352754.
125. Watts R. J. 2006. „Mechanism for the destruction of carbon tetrachloride and chloroform DNAPLs by modified Fenton’s reagent“. *Journal of Contaminant Hydrology* 85 (3-4) (květen 30): 229–246. doi:10.1016/j.jconhyd.2006.02.002.
126. Sonntag, Clemens. 2006. *Free-radical-induced DNA Damage and Its Repair: a Chemical Perspective*. Springer.
127. Strigul, Nikolay, Agamemnon Koutsospyros, a Christos Christodoulatos. 2010. „Tungsten speciation and toxicity: Acute toxicity of mono- and polytungstates to fish“. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 73 (2): 164–171. doi:10.1016/j.ecoenv.2009.08.016.
128. Sun, Yunfu., a Joseph J. Pignatello. 1992. „Chemical treatment of pesticide wastes. Evaluation of iron(III) chelates for catalytic hydrogen peroxide oxidation of 2,4-D at circumneutral pH“. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 40 (2): 322–327. doi:10.1021/jf00014a031.
129. Tai, Chao, a Guibin Jiang. 2005. „Dechlorination and destruction of 2,4,6-trichlorophenol and pentachlorophenol using hydrogen peroxide as the oxidant catalyzed by molybdate ions under basic condition“. *Chemosphere* 59 (3) (duben): 321–326. doi:10.1016/j.chemosphere.2004.10.024.
130. Teel, Amy L., Dennis D. Finn, Jeremy T. Schmidt, Lynn M. Cutler, a Richard J. Watts. 2007. „Rates of trace mineral-catalyzed decomposition of hydrogen peroxide“. *Journal of environmental engineering* 133 (8): 853–858.
131. Teel, Amy L., a Richard J. Watts. 2002. „Degradation of carbon tetrachloride by modified Fenton’s reagent“. *Journal of Hazardous Materials* 94 (2) (říjen 4): 179–189. doi:10.1016/S0304-3894(02)00068-7.
132. Tomiyasu, Hiroshi, Hiroshi Fukutomi, a Gilbert Gordon. 1985. „Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution“. *Inorg. Chem.* 24 (19): 2962–2966. doi:10.1021/ic00213a018.
133. Tratnyek, Paul G., a Richard L. Johnson. 2006. „Nanotechnologies for environmental cleanup“. *Nano Today* 1 (2) (květen): 44–48. doi:10.1016/S1748-0132(06)70048-2.
134. Truran Jr., J.W., a A. Heger. 2003. „1.01 - Origin of the Elements“. V *Treatise on Geochemistry*, ed. Editors-in-Chief: Heinrich D. Holland, 1–15. Oxford: Pergamon. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080437516010598>.
135. Tsitonaki, Aikiterini, Petri B., Crimi M., Mosbaek H., Siegrist R. J., Bjerg P. L. 2010. „In Situ Chemical Oxidation of Contaminated Soil and Groundwater Using Persulfate: A Review“. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 40 (1): 55–91. doi:10.1080/10643380802039303.
136. Valentine, R. L., a H. C. A. Wang. 1998. „Iron oxide surface catalyzed oxidation of quinoline by hydrogen peroxide“. *Journal of environmental engineering* 124 (1): 31–38.
137. Vejražka, M. 2004. „Signální funkce volných radikálů“. *Vesmír*.

138. Villa, Ricardo D., Alam G. Trovó, a Raquel F. Pupo Nogueira. 2008. „Environmental implications of soil remediation using the Fenton process“. *Chemosphere* 71 (1) (březen): 43–50. doi:10.1016/j.chemosphere.2007.10.043.
139. Vione, Davide, Fabrizio Merlo, Valter Maurino, a Claudio Minero. 2004. „Effect of humic acids on the Fenton degradation of phenol“. *Environmental Chemistry Letters* 2 (3): 129–133. doi:10.1007/s10311-004-0086-3.
140. Waldemer, Rachel H., Paul G. Tratnyek, Richard L. Johnson, a James T. Nurmi. 2006. „Oxidation of Chlorinated Ethenes by Heat-Activated Persulfate: Kinetics and Products“. *Environ. Sci. Technol.* 41 (3): 1010–1015. doi:10.1021/es062237m.
141. Wang, Wei, Minghua Zhou, Qiong Mao, Junjie Yue, a Xu Wang. 2010. „Novel NaY zeolite-supported nanoscale zero-valent iron as an efficient heterogeneous Fenton catalyst“. *Catalysis Communications* 11 (11): 937–941. doi:10.1016/j.catcom.2010.04.004.
142. Watts, Richard J, Dennis D Finn, Lynn M Cutler, Jeremy T Schmidt, a Amy L Teel. 2007. „Enhanced stability of hydrogen peroxide in the presence of subsurface solids“. *Journal of contaminant hydrology* 91 (3-4) (květen 14): 312–326. doi:10.1016/j.jconhyd.2006.11.004.
143. Watts, Richard J, Judith Sarasa, Frank J Loge, a Amy L Teel. 2005. „Oxidative and Reductive Pathways in Manganese-Catalyzed Fenton’s Reactions“. *Journal of Environmental Engineering* 131 (1) (leden 1): 158–164. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:1(158).
144. Watts, Richard J., Brett C. Bottenberg, Thomas F. Hess, Mark D. Jensen, a Amy L. Teel. 1999. „Role of Reductants in the Enhanced Desorption and Transformation of Chloroaliphatic Compounds by Modified Fenton’s Reactions“. *Environ. Sci. Technol.* 33 (19): 3432–3437. doi:10.1021/es990054c.
145. Watts, Richard J., a Samuel E. Dilly. 1996. „Evaluation of iron catalysts for the Fenton-like remediation of diesel-contaminated soils“. *Journal of Hazardous Materials* 51 (1-3) (listopad): 209–224. doi:10.1016/S0304-3894(96)01827-4.
146. Watts, Richard J., Jimmy Howsawkung, a Amy L. Teel. 2005. „Destruction of a Carbon Tetrachloride Dense Nonaqueous Phase Liquid by Modified Fenton’s Reagent“. *Journal of Environmental Engineering* 131 (7): 1114–1119. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:7(1114).
147. Watts, Richard J., a Amy L. Teel. 2005. „Chemistry of Modified Fenton’s Reagent (Catalyzed Propagations–CHP) for In Situ Soil and Groundwater Remediation“. *Journal of Environmental Engineering* 131 (4) (duben): 612–622. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2005)131:4(612).
148. Xiong, Jin, a Carl E. Bauer. 2002. „Complex Evolution of Photosynthesis“. *Annual Review of Plant Biology* 53 (1): 503–521. doi:10.1146/annurev.arplant.53.100301.135212.
149. Zeien, Zeien H. 1995. *Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden*. Rheinische Friedrich-Wilhelms Universität, Bonn.
150. Zepp, Richard G., Bruce C. Faust, a Juerg Hoigne. 1992. „Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction“. *Environmental Science & Technology* 26 (2): 313–319. doi:10.1021/es00026a011.

