
TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta mechatroniky, informatiky a mezioborových studií

Studijní program: B3942 – Nanotechnologie
Studijní obor: 3942R002 – Nanomateriály

**Využití nulmocného železa na odstranění
kontaminace HCH a chlorbenzeny z horninového
prostředí**

**The using zero-valent iron for removing HCH
and chlorbenzenes contamination from
enviroment**

Bakalářská práce

Autor:	Hana Šourková
Vedoucí práce:	Ing. Lenka Lacinová, Ph.D.
Konzultant:	Dr. Vinod Vellora Thekkae Padil, Ph.D.

V Liberci

17. 5. 2013

Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé bakalářské práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li bakalářskou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím bakalářské práce a konzultantem.

Datum 17. 5. 2013

Podpis

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí mé bakalářské práce Ing. Lence Lacinové, Ph.D. za její čas, připomínky, cenné rady a pomoc při zpracování této práce. Dále bych ráda poděkovala pracovníkům laboratoře za jejich ochotu a pomocnou ruku.

Abstrakt

Literární část bakalářské práce obsahuje všeobecný přehled: vzniku hexachlorcyklohexanu (HCH) a chlorovaných benzenů (CB), chování HCH a CB v životním prostředí, možné způsoby sanací lokalit s kontaminací HCH a CB, s důrazem na využití nulmocného železa. Experimentální část obsahuje návrh a provedení tří typů testů s nulmocným železem na vodě, pocházející z lokality výsypky lomu Hájek s kontaminací hexachlorcyklohexany a chlorbenzeny. Všechny testy byly prováděny formou vsádkových testů. První test spočíval v porovnání účinnosti reduktivní dehalogenace HCH a CB pro tři různé typy nulmocných želez lišící se svými rozměry: železné špony (makroželezo), mikroželezo a nanoželezo. Účinnost degradace kontaminantů rostla se zmenšujícím se rozměrem částic železa, neúčinnějším typem bylo tedy nulmocné nanoželezo (nZVI). Druhým testem byla určena účinná koncentrace nZVI pro odbourávání HCH a CB. Na základě výsledků druhého testu byla zvolena koncentrace (0,2 g/l) nZVI, se kterou proběhl kinetický test. Rychlost odbourávání jednotlivých izomerů HCH klesala v pořadí $\gamma > \alpha > \beta > \delta > \epsilon$. Dosažené výsledky budou sloužit k přípravě sanačních prací na lokalitě Hájek. Součástí bakalářské práce byla také validace analytického stanovení HCH a CB, která byla modifikací normy ČSN EN ISO 6468 - Jakost vod - Stanovení některých organochlorových insekticidů, polychlorovaných bifenyly a chlorbenzenů - Metoda plynové chromatografie po extrakci kapalina-kapalina.

Klíčová slova: hexachlorcyklohexan (HCH), chlorované benzeny (CB), nulmocné (elementární) železo, nulmocné nanoželezo (nZVI), sanace kontaminovaných podzemních vod, lom Hájek

Abstract

The theoretical part of the bachelor thesis is dealing with general summary of hexachlorocyclohexanes (HCH) and chlorbenzenes (CB) origin, their impact on the environment and possible ways to remediation of the HCH and CB contaminated areas, with emphasis on using of the zerovalent iron. The experimental part is dealing with devise and executions of three types tests on the hexachlorocyclohexane- and chlorbenzene-contaminated water come from Hájek quarry's slag heap, using zerovalent iron. All tests were executed by batch test method. First trial was based on the collation of HCH and CB reductive dehalogenation efficiency for three kinds of different-sized zerovalent iron: iron shaving (macroiron), microiron and nanoiron. Degradation efficiency grows with reducing size of iron particles, the most effecient type was nano zerovalent iron (nZVI). Second trial set the effective concentration of nZVI for HCB and CB degradation. On these results was chosen nZVI concentration (0,2 g/l), for the following kinetic test. Degradation rate of the single HCH isomers falls in this order $\gamma > \alpha > \beta > \delta > \epsilon$. Achieved results will help in remediation of Hájek locality. The validation of analytic determination HCH and CB is part of this bachelor thesis and lies on modification of ČSN EN ISO 6468 - Water Quality - Determination of certain organochlorine insecticides, polychlorinated biphenyls and chlorbenzenes - Gas chromatographic method.

Keywords: hexachlorocyclohexane (HCH), chlorbenzenes (CB), zerovalent (elementary) iron, nanoparticles zerovalent iron (nZVI), groundwater remediation, quarry Hájek

Obsah

Prohlášení	3
Poděkování	4
Abstrakt	5
Abstract	6
Seznam ilustrací	9
Seznam grafů	10
Seznam použitých termínů a zkratk	11
Úvod	12

Literární rešerše

1 Charakteristika HCH, chlorbenzeny	13
1.1 Izomery HCH a jejich chemicko-fyzikální vlastnosti	13
1.1.1 Použití HCH	16
1.1.2 Zdroje znečištění	17
1.1.3 Chování HCH v životním prostředí	18
1.1.4 Dopady na zdraví člověka	19
1.1.5 Možnosti degradace HCH v horninovém prostředí	20
1.2 Izomery chlorbenzenů a jejich chemicko-fyzikální vlastnosti	24
1.2.1 Chlorbenzeny použití	26
1.2.2 Zdroje znečištění	26
1.2.3 Chování v životním prostředí	27
1.2.4 Dopady na zdraví člověka	28
1.2.5 Možnosti sanace chlorbenzenů v horninovém prostředí	29
2 Metody stanovení HCH, CB	31
2.1 SPME	31
2.2 Extrakce kapalina-kapalina	33
3 Odstraňování kontaminantů z horninového prostředí	34
3.1 Reduktivní schopnost nulmocného železa	34
4 Lokalita Hájek	37

Praktická část – metodika a výsledky testů

5 Metodika testů s nulmocným železem	39
5.1 Použitý materiál a příprava vzorků na testy	40
5.1.1 Příprava a ověření suspenze nZVI	42
5.2 Porovnávací test různých druhů nulmocných želez	44

5.3	Koncentrační test s nZVI.....	49
5.4	Kinetický test s nZVI.....	52
6	Validace analytického stanovení HCH a CB.....	58
6.1	Modifikovaný postup extrakce kapalina-kapalina.....	58
6.2	Validace modifikovaného postupu	60
7	Výsledky a diskuze.....	65
	Závěr.....	69
	Citovaná literatura	71
	Přílohy	76
A	Fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných izomerů HCH	76
B	Fyzikálně-chemické vlastnosti chlorbenzenů.....	78
C	Testy se železem: dodatkové tabulky a grafy.....	84
C.1	Porovnávací test.....	84
C.2	Koncentrační test.....	91
C.3	Kinetický test.....	92
C.3.1	Slepé vzorky	92
C.3.2	Vzorky se železem.....	94
D	Výpočty chyb	99
E	Charakteristika kontaminované vody – Hájek.....	100
F	Charakteristika plynových chromatografů	101
G	Příložené CD	101

Seznam ilustrací

Obr. 1.1: Struktury izomerů HCH (konfigurační vzorce - Haworthova projekce) [3]	13
Obr. 1.2: Schéma syntézy HCH [5].....	14
Obr. 1.3: Struktury izomerů HCH (konformační vzorce - bočná projekce) [7]	15
Obr. 1.4: cyklohexan Newmanova projekce [8].....	15
Obr. 1.5:ekvatoriální a axiální pozice [10].....	16
Obr. 1.6: Použití HCH v Evropě [13].....	17
Obr. 1.7: Anaerobní degradace γ - a β -HCH [3]	21
Obr. 1.8: Degradční cesty HCH [16]	22
Obr. 1.9:Elektrofilní substituce benzenu [18]	25
Obr. 1.10: Zpracování balastních izomerů HCH na chlorbenzeny [5].....	25
Obr. 1.11: Zprávy o stavu vybraných chlorbenzenů v USA v průběhu roku 2001 [17]	28
Obr. 2.1: DI-SPME, HS-SPME [23]	32
Obr. 3.1: Nanoželezo [26]	35
Obr. 4.1:Lokalita Hájek.....	37
Obr. 4.2: Průměrné celoroční koncentrace [$\mu\text{g/l}$] v odpadní vodě z drenáže 2008 [31].....	38
Obr. 5.1: Slepý vzorek sedimentace – voda Hájek.....	40
Obr. 5.2: Použitá nulmocná železa	41
Obr. 5.3: Laboratorní dispergátor a) [30]	42
Obr. 5.4: Práce se suspenzí nZVI	43
Obr. 5.5: Porovnávací test: a) 0.den, b) 6.den	44
Obr. 5.6: Změny vzorků – porovnávací test	45
Obr. 5.7: Koncentrační test po 7 dnech	49
Obr. 5.8: Vzorky kinetický test	53
Obr. 6.1: Postup extrakce	59
Obr. 6.2: Extrakce – třepačky.....	62
Obr. 6.3: Filtrované vzorky	62
Obr. B.1: monochlorbenzen [33].....	78
Obr. B.2: 1,2-dichlorbenzen [33]	78
Obr. B.3: 1,3-dichlorbenzen [33]	79
Obr. B.4: 1,4-dichlorbenzen [33]	79
Obr. B.5: 1,2,3-trichlorbenzen [33].....	80
Obr. B.6: 1,2,4-trichlorbenzen [33].....	80
Obr. B.7: 1,3,5-trichlorbenzen [33].....	81
Obr. B.8: 1,2,3,4-tetrachlorbenzen [33]	81
Obr. B.9: 1,2,3,5-tetrachlorbenzen [33]	82
Obr. B.10: 1,2,4,5-tetrachlorbenzen [33]	82
Obr. B.11: pentachlorbenzen [33]	83
Obr. B.12: hexachlorbenzen [33]	83

Seznam grafů

Graf 5.1: Závislost odbourávání sumy izomerů HCH na typu a koncentraci Fe.....	46
Graf 5.2: Závislost koncentrace sumy CB + benzenu na typu a koncentraci Fe	47
Graf 5.3: Závislost pH na typu a koncentraci Fe.....	48
Graf 5.4: Závislost ORP _H na typu a koncentraci Fe	48
Graf 5.5: Závislost koncentrace Σ HCH a Σ CB+ benzenu na koncentraci Fe.....	50
Graf 5.6: Závislost koncentrace izomerů HCH na koncentraci nanoFe	50
Graf 5.7: Závislost koncentrace CB a benzenu na nanoFe.....	51
Graf 5.8: Závislost ORP _H a pH na koncentraci nanoFe.....	52
Graf 5.9: Časový vývoj pH pro slepý vzorek a vzorek s Fe.....	53
Graf 5.10: Časový vývoj ORP _H pro slepý vzorek a vzorek s Fe	54
Graf 5.11: Časová závislost odbourávání Σ HCH pro slepý vzorek a vzorek s Fe	54
Graf 5.12: Časový vývoj koncentrace izomerů HCH vzorek s 0,2 g/l Fe	55
Graf 5.13: Časová závislost koncentrace Σ CB+benzen pro slepý vzorek a vzorek s Fe	56
Graf 5.14: Časový vývoj koncentrace CB a benzenu vzorek s 0,2 g/l Fe	57
Graf C.1: Závislost koncentrace izomerů HCH na koncentraci špon.....	86
Graf C.2: Závislost koncentrace izomerů HCH na koncentraci mikroFe.....	86
Graf C.3: Závislost koncentrace izomerů HCH na koncentraci nanoFe	87
Graf C.4: Závislost koncentrace CB a benzenu na koncentraci špon.....	87
Graf C.5: Závislost koncentrace CB a benzenu na koncentraci mikroFe.....	88
Graf C.6: Závislost koncentrace CB a benzenu na koncentraci nanoFe.....	88
Graf C.7: Závislost koncentrace Σ HCH a Σ (CB+ benzenu) na koncentraci špon.....	89
Graf C.8: Závislost koncentrace Σ HCH a Σ (CB+ benzenu) na koncentraci mikroFe.....	89
Graf C.9: Závislost koncentrace Σ HCH a Σ (CB+ benzenu) na koncentraci nanoFe.....	90
Graf C.10: Závislost koncentrace izomerů HCH pro slepý vzorek na čase	93
Graf C.11: Závislost koncentrace CB a benzenu pro slepý vzorek na čase	93
Graf C.12: Závislost ORP _H a pH pro slepý vzorek na čase	94
Graf C.13: Závislost koncentrace izomerů HCH pro vzorek s 0,2 g/l Fe na čase	96
Graf C.14: Závislost koncentrace CB a benzenu pro vzorek 0,2 g/l Fe na čase.....	96
Graf C.15: Časová závislost koncentrace Σ HCH pro slepý vzorek a vzorek s Fe	97
Graf C.16: Časová závislost koncentrace Σ CB+benzen pro slepý vzorek a vzorek s Fe.....	97
Graf C.17: Časová závislost ORP _H a pH pro vzorek 0,2 g/l Fe.....	98

Seznam použitých termínů a zkratek

α -, β -, γ -, δ -,

ϵ -, η -, θ -HCH izomery 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexanu

CB chlorbenzeny = sloučeniny, kde je atom(y) vodíku na benzenu nahrazen(y) atomem(y) chlóru

DCB suma dichlorbenzenů, (s čísly – typ kongeneru dichlorbenzenů)

Fe(0) nulmocné (elementární, kovové) železo (železo v oxidačním stavu nula)

GC-ECD plynový chromatograf s detekcí elektronového záchytu

GC-MS plynový chromatograf s hmotnostním spektrometrem

HCB hexachlorbenzen

HCH 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan

lindan izomer γ -HCH, taktéž název insekticidu obsahující více než 99 % izomer γ -HCH

MCB monochlorbenzen

mikroFe železo o rozměrech mikrometrů

nanoFe železo o rozměrech nanometrů

nZVI nulmocné (elementární) nanoželezo (nanoparticles zerovalent iron)

ORP_H oxidačně-redukční potenciál udaný proti standardní vodíkové elektrodě

PeCB pentachlorbenzen

pH vodíkový exponent (záporný dekadický logaritmus aktivity volných H⁺ iontů)

POP perzistentní organické polutanty

Remediace viz sanace

Sanace ozdravení, přijetí k opatření nápravě

SPME mikroextrakce tuhou fází (solid phase microextraction)

TCB suma trichlorbenzenů, (s čísly – typ kongeneru trichlorbenzenů)

TeCB suma tetrachlorbenzenů, (s čísly – typ kongeneru tetrachlorbenzenů)

Úvod

Izomery 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexanu (HCH) a dvanáct kongenerů chlorovaného benzenu (CB) patří mezi chlorované uhlovodíky. Tyto látky jsou uměle vyrobené a svými specifickými vlastnostmi spadají do skupiny perzistentních organických látek s toxickými vlastnostmi. Lidskou činností se tyto látky rozšířily téměř po celém světě, i když je jejich výroba a použití značně omezeno nebo zcela zakázáno. Směs izomerů HCH, později jen izomer γ -HCH (lindan), se používala jako insekticid, což vedlo na některých místech k znečištění půd a vod. Nezpracované odpadní zbytky z výroby těchto látek se na nezabezpečených skládkách staly ekologickou hrozbou.

Takovou lokalitou v ČR je výsypka lomu Hájek, kam bylo v 70. letech minulého století umístěno přes 3000 tun nezabezpečených balastních izomerů HCH a chlorbenzenů, pocházejících z výroby γ -HCH. Proto bylo přistoupeno k základním sanačním pracím na této lokalitě, aby se eliminovala rizika na lidském zdraví a životním prostředí. Nyní se přistupuje k návrhu rozšíření dekontaminačních technologických postupů na lokalitě Hájek. Jednou částí z navrhovaných dekontaminačních technologií je využití nulmocného železa pro odstranění kontaminace z horninového prostředí. Návrh pilotních testů pro tuto metodu obsahuje laboratorní ověření účinnosti nulmocného železa na kontaminantech z výsypky lomu Hájek. Část těchto laboratorních testů je náplní této bakalářské práce.

Základním cílem této práce je navrhnutí a provedení testů s různými typy nulmocného železa a zhodnocení dosažených výsledků. Především s vyhodnocením účinnosti různých typů nulmocného železa na jednotlivé izomery HCH.

Testování nulmocného železa bylo rozčleněno do tří fází, testy byly vždy koncipovány jako třepací vsádkové s kontaminovanou vodou z výsypky lomu Hájek. První fáze testování se zaměřila na porovnání a výběr vhodného typu nulmocného železa pro odstranění kontaminace HCH a chlorbenzeny. V druhé fázi byl použit nejúčinnější typ nulmocného železa, který byl určen v porovnávacím testu. Koncentrační test sloužil pro výběr nejvhodnější koncentrace pro následující fázi testů. Třetí fáze byla použita k zjištění časové závislosti odbourávání jednotlivých izomerů HCH.

Kromě části s testováním nulmocného železa, obsahuje tato práce také všeobecný přehled o vlastnostech HCH a CB, lokalitě Hájek, principech reakcí nulmocného železa s chlorovanými uhlovodíky, možnostech stanovení HCH, CB a validaci modifikované normované metody ČSN EN ISO 6468 pro stanovení HCH a CB extrakcí kapalina-kapalina.

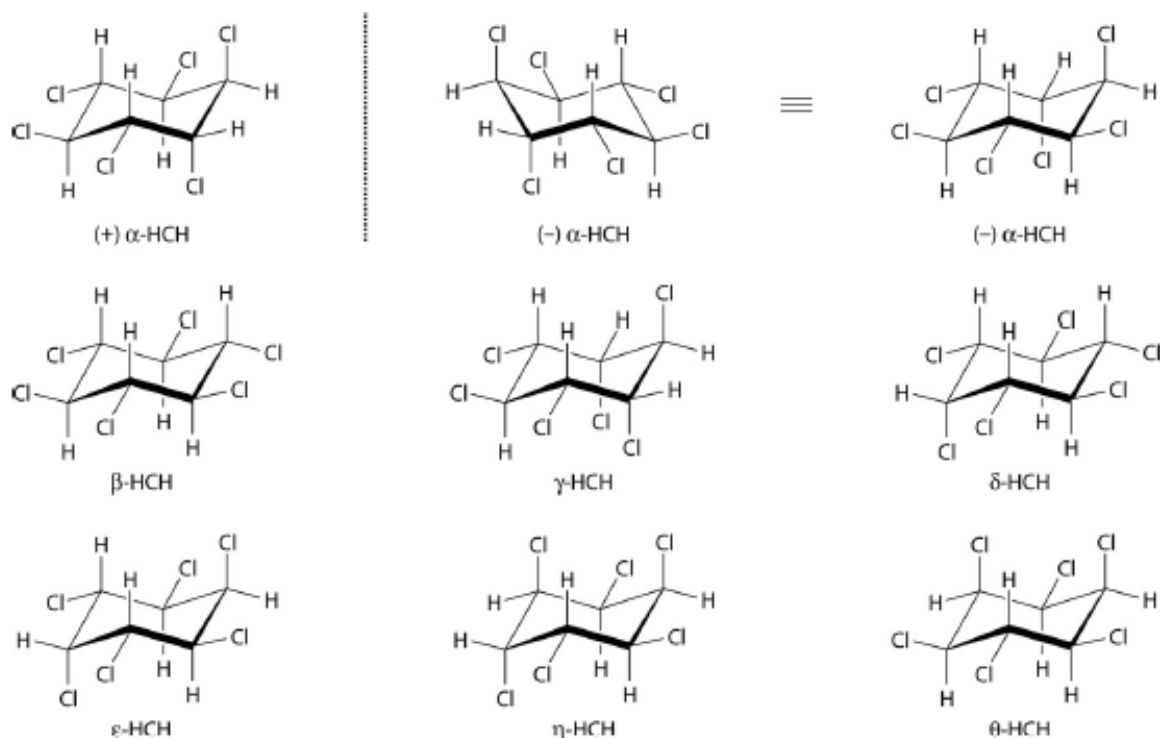
Literární rešerše

1 Charakteristika HCH, chlorbenzeny

HCH a chlorbenzeny patří do skupiny chlorovaných uhlovodíků a perzistentních (stálých) organických polutantů (POP). Chlorbenzeny a HCH mají negativní vliv na lidský organismus i životní prostředí, jsou proto zařazeny do integrovaného registru znečišťování.

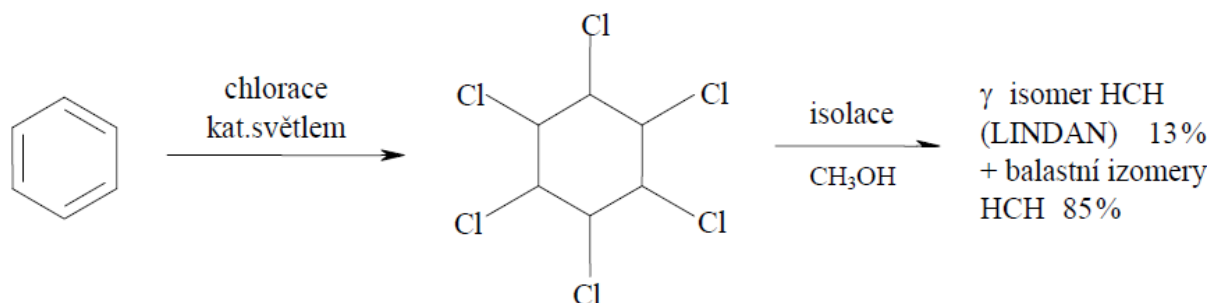
1.1 Izomery HCH a jejich chemicko-fyzikální vlastnosti

HCH je zkratkou pro 1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan. Jedná se o bílou, až jemně nažloutlou syntetickou pevnou látku tvořící vločky [1] s jemným zápachem po plísni. Vyskytuje se v 8 izomerních podobách (viz Obr. 1.1), pojmenovaných podle postavení atomů vodíků a chlórů ve struktuře molekuly [2]. Izomer α -HCH existuje ve 2 enantiomerních formách (+ a -). Izomery se liší prostorovou orientací atomů chlórů na obvodu kruhu cyklohexanu. Mezi často vyskytující se izomery můžeme zařadit stabilní izomery α -, β -, γ -, δ -HCH a poměrně nestabilní izomer ϵ -HCH, méně běžné izomery jsou η - a θ -HCH [3].



Obr. 1.1: Struktury izomerů HCH (konfigurační vzorce - Haworthova projekce) [3]

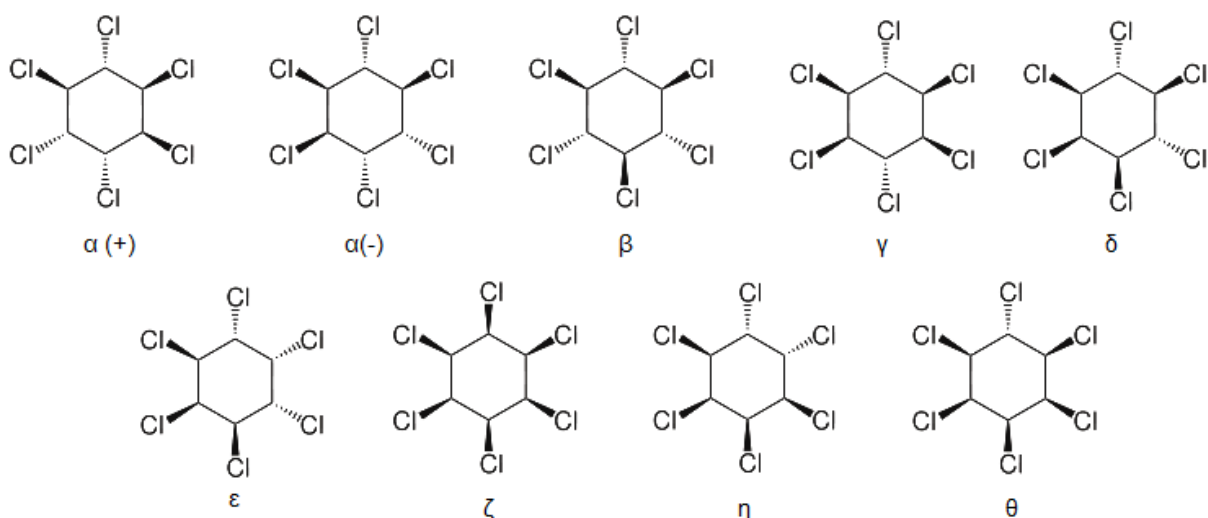
Poprvé bylo HCH syntetizováno Michaelem Faradayem v roce 1825 ve formě technické směsi [4]. Technická směs HCH se komerčně vyrábí fotochemickou adicí chlóru na benzen za přítomnosti UV záření (viz Obr. 1.2). Vznikají při ní pouze izomery α -, β -, γ -, δ - a ϵ -HCH [5], procentuální zastoupení zmíněných izomerů v technickém HCH je α (60 až 70%), β (5 až 12%), γ (10 až 13%), δ (6 až 10%) a ϵ (3 až 4%). Přestože významné insekticidní účinky má pouze izomer γ -HCH (byly prokázány až v roce 1943 F. J. D. Thomasonem [4]), bylo technické HCH v druhé polovině 20. století hojně užíváno v rozvojových zemích, jako levný a účinný insekticid. Později se místo technického HCH, začalo k insekticidním účelům používat převážně γ -HCH [3], izolované z technického HCH použitím metanolu. Čisté γ -HCH bylo distribuováno pod obchodním názvem LINDAN jako insekticidní prostředek [5].



Obr. 1.2: Schéma syntézy HCH [5]

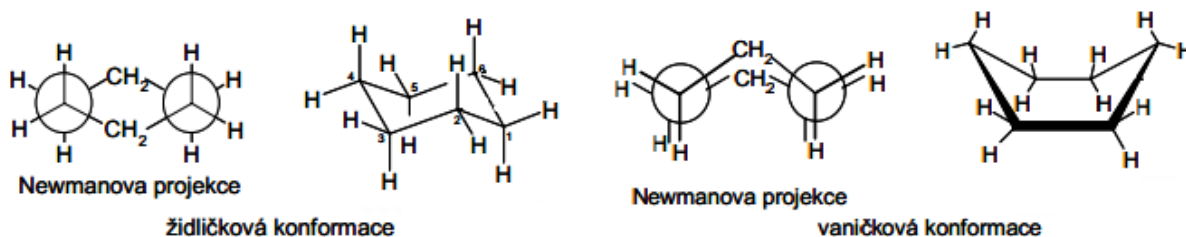
Následující odstavce se zaměřují na podrobnější popis izomerů HCH, vznikající ve velkém množství při syntéze lindanu.

Značení izomerů pomocí zkratk a, b (viz Příloha A) lze objasnit na Obr. 1.3, kde jsou znázorněny izomery HCH pomocí konformačních vzorců v bočné projekci. Souvislá úsečka značí vazby ležící v rovině nákresny (cyklický řetězec), přerušované klíny určují polohu vazby za rovinou nákresny, plné klíny naopak polohu před nákresnou. Značení a, b, pak lze chápat jako polohu před či za rovinou obrazu [6]. Toto uspořádání však nevypovídá o skutečném tvaru molekuly a nelze z ní vyvodit systematický vzorec. K tomu se používá například vyobrazení pomocí Hawthovy projekce (viz Obr. 1.1). Ta již zobrazuje reálnější uspořádání molekul a vazeb, které je důležité pro pochopení chování látky.



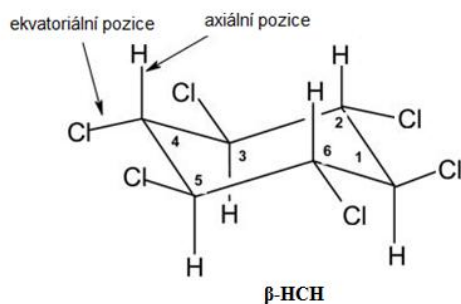
Obr. 1.3: Struktury izomerů HCH (konformační vzorce - bočná projekce) [7]

Důležitým faktorem stability u cyklohexanu je konformace. U šestiatomového kruhu s jednoduchými vazbami rozlišujeme dvě konformace, vaničkovou a židličkovou. Vaničkovou konformací nazýváme uskupení, kdy atomy uhlíku 1 a 4 leží na stejné straně roviny tvořené atomy uhlíku 2, 3, 5 a 6. Molekula v tomto tvaru je termodynamicky méně stálá, je sice bez deformačního pnutí (z valenčních elektronů), ale nachází se v ní pnutí torzní v důsledku zákrytu vazeb. Termodynamicky nejstabilnější je oproti tomu židličková konformace, kde atomy uhlíku 2, 3, 5 a 6 jsou v jedné rovině a uhlíky 1 a 4 se nacházejí na opačných stranách zmiňované roviny. Tato konformace neobsahuje torzní ani deformační pnutí z valenčních elektronů. Příklad židličkové a vaničkové konformace v Hawortově i Newmanově projekci lze vidět na cyklohexanu (Obr. 1.4.) [8].



Obr. 1.4: cyklohexan Newmanova projekce [8]

Podstatnou roli stability hraje i velikost substituentu. Objemné substituenty mají tendenci k obsazení polohy ekvatoriální (viz Obr. 1.5), kde je zobrazen izomer β -HCH. Tento izomer je ze všech izomerů HCH nejstabilnější. Z důvodu obsazení objemnějších substituentů, tj. atomů chlóru, na ekvatoriálních polohách [9].



Obr. 1.5:ekvatoriální a axiální pozice [10]

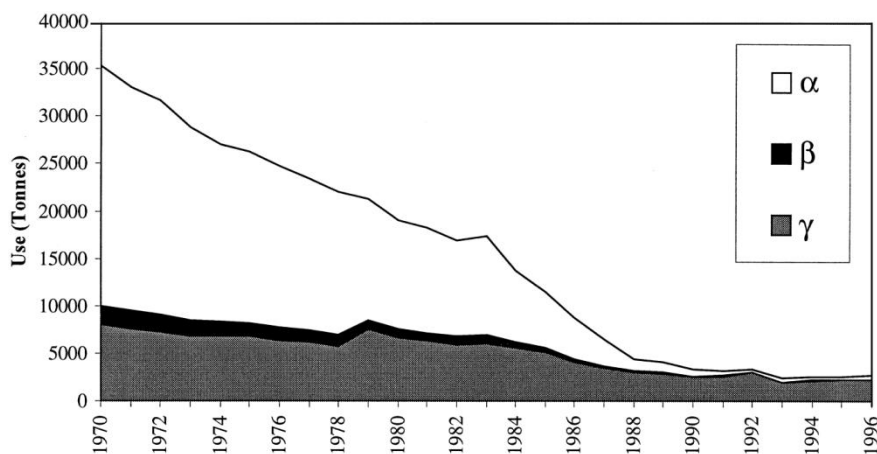
1.1.1 Použití HCH

Zpočátku se používalo technické HCH jako insekticid v ochraně ovoce, zeleniny, brambor, dřeva, k moření osiva, ochraně před hmyzem a houbami. Později se aplikoval především účinný γ -izomer pod obchodním názvem LINDAN (více jak 99% γ -izomer), taktéž jako širokospektrální insekticid, který působí při kontaktu, jak pro zemědělské, tak i pro nezemědělské účely (farmacie). Lindan se používal pro ošetření osiva, půdy, proti ektoparazitům jak ve veterinárních, tak i humánních aplikacích [11]. Např. jako přípravek proti zákožce svrabové a odstranění vši u lidí (v podobě šampónu) i pro ochranu domácích zvířat a dobytka [1]. Jeho použití bylo i jako součást insekticidních a fungicidních přípravků např. Pentalidiol, zde se jednalo o kombinaci DDT (1,1,1-trichlor-2,2-bis(4-chlorfenyl)ethan) a lindanu. Po zákazu používání DDT se používal bez této složky pod názvem Neopentalidol [12].

Technické HCH bylo vzhledem k jeho univerzálním insekticidním vlastnostem ve velkém měřítku uvedeno na trh ve 40. letech 19. Století. Slibné příležitosti na trhu po celém světě vznikly při hledání levné alternativy DDT. Avšak v důsledku klesající účinnosti gama> alfa> beta-izomeru v hubení hmyzu, bylo technické HCH postupně nahrazeno lindanem (více jak 99% γ -HCH). Výroba lindanu měla za následek obrovské množství zbytků málo účinných insekticidních izomerů HCH, které muselo být zlikvidováno nebo jinak použito. Odhaduje se 1,9 až 4,8 milionu tun HCH zbytků z globální produkce lindanu.

Od roku 1948 do roku 1997 se na celém světě použilo přibližně 10 milionů tun technického HCH [11]. Odhad možného použití technického HCH pouze v Evropě letech 1970 a 1996 je přibližně 400 000 tun. Patrný útlum použití technického HCH (skládající se především z izomerů α -, β -, γ -) a nárůst použití samotného lindanu (γ -izomer) je vidět na Obr. 1.6. Použití technického HCH bylo hlavním zdrojem γ -HCH až do pozdních 1970, až poté se stal lindan dominantní zdroj tohoto izomeru. Použití technického HCH bylo zakázáno ve

většinou západních zemí a Japonska v roce 1970, ale pokračovalo v Číně a Sovětském svazu (později Rusku) až do roku 1983 a 1990.



Obr. 1.6: Použití HCH v Evropě [13]

V důsledku přenosu toxických izomerů HCH na dlouhé vzdálenosti, který vede k nepříznivým vlivům na lidské zdraví a životní prostředí, je HCH zahrnuto do globálních opatření, které omezuje jeho výrobu a použití. Mezinárodní iniciativy pro kontrolu HCH patří např. Rotterdamská úmluva (2004), OSPAR úmluva (2005), Stockholmská úmluva (2007). Tyto iniciativy slouží ke snižování rizika toxických látek pro lidské zdraví a životní prostředí, tak i k zákazu použití zmiňovaných látek. Definitivní zákaz využití v zemědělství přinesla až Stockholmská úmluva o perzistentních organických znečišťujících látkách, platná od roku 2009. Obsahuje však výjimku (do roku 2015), týkající se farmaceutického využití lindanu v odstranění vši a svrabu, z důvodu nedostatečného množství ekvivalentní náhrady především v USA a Kanadě, v EU bylo možno použití lindanu pro farmaceutické účely pouze do roku 2007. Legální výroba technického HCH již není nikde na světě hlášena, avšak stále je indikováno využívání zbylých zásob, v zemích které nejsou součástí zmíněných úmluv [11].

1.1.2 Zdroje znečištění

Výroba a použití technického HCH a lindanu vedla ke dvěma hlavním doznívajícím problémům. První se týká bodového zdroje znečištění ve velmi vysokých koncentracích v důsledku skladování odpadních izomerů z výroby lindanu. Výrobou 1 tuny lindanu vzniká 8 až 12 tun nevyužitelného materiálu, skládající se převážně z balastních izomerů (α -, β -, δ -). Tyto izomery jsou v mnoha ohledech problematictější, než lindan sám, α -HCH tvoří hlavní část technického HCH a β - a δ -izomery jsou podstatně stabilnější než γ -HCH. Místa takto silně znečištěné HCH se nacházejí v Nizozemí, Brazílii, Německu, Španělsku, Číně, Řecku, Kanadě, USA a Indii.

Druhý problém zahrnuje difuzní znečištění životního prostředí v nižších koncentracích, v tomto případě HCH pochází buď z rozptýlených zásob, nebo z používání HCH jako insekticidu. Většina odpadů HCH byla umístěna ve skládkách v blízkosti výrobních závodů. Odtud HCH rezidua v mnoha místech prosakují do půdy a kontaminují podzemní vody. Zbytky izomerů HCH byly hlášeny v mnoha zemích ve vzorcích vzduchu, vody, půdy, potravinářských výrobcích, mléku, rybách, savcích i z lidské krve. Environmentální zbytky se nacházejí i v místech velmi vzdálených od hlavních oblastí výroby a použití jako je Arktida, Antarktida a Tichý oceán. HCH tedy i přes značnou snahu správních orgánů nadále vytváří vážné problémy v různých místech po celém světě [3].

1.1.3 Chování HCH v životním prostředí

Důležitou součástí charakterizace látek je jejich chování v životním prostředí. HCH je perzistentní látka, která je ve vodě rozpustná více než jiné chlorované pesticidy. Je prokázáno, že je schopna se dostat do všech složek životního prostředí.

Stabilita a vytrvalost izomerů HCH jsou připisovány orientaci atomů chlóru v molekule. Axiální atomy chlóru mohou být dostupné, k enzymatické degradaci čemuž odpovídá nejsnadněji degradovatelný α -HCH, který obsahuje 4 axiálně a 2 ekvatoriálně orientované atomy chlóru. Protipól je pak molekula β -izomeru, obsahující 6 vázaných atomů chlóru v ekvatoriální poloze, která je nejstálejší.

Několik studií zaměřených na charakteristiku adsorpce-desorpce HCH ukázalo [11], že mobilita je nižší v půdách s vysokým obsahem organického materiálu a vyšší v půdách s malým množstvím organické hmoty. Difúze HCH je silně ovlivněna obsahem vody v půdě a teplotou. Poločas rozpadu jednotlivých HCH se pohybuje od několika dnů až k desítkám roků v horninovém prostředí, v závislosti na mnoha faktorech, včetně klimatických, tak i typu půdy, teploty a vlhkosti. Údaje z laboratorních studií s půdou nebo z terénních šetření jsou omezené. Za různých terénních podmínek se předpokládá, že degradační rychlost klesá v pořadí $\alpha > \gamma > \beta$, viz odstavce níže, kde je vybraný přehled zajímavých časových závislostí degradace ve vodním prostředí pro zvolené izomery.

α -HCH je rozložitelný v životním prostředí abiotickými procesy, jako je fotodegradace nebo hydrolyza. Na základě laboratorních experimentů byla stanovena silná teplotní závislost hydrolyzy (např. poločas rozpadu α -HCH při teplotě 20 ° C a pH 8 je 0,8 let zatímco při nižší teplotě 5 ° C a pH 7,8 je 26 let).

γ izomer je stabilní vůči hydrolyze při pH 5 a 7 s poločasem rozpadu 732 dnů, při pH 9 je poločas 43 - 182 dnů. Vypočítané hodnoty poločasů rozpadu pro lindan: 1,1 roku při

pH 8 a 20 ° C v mořské vodě; 42 roků při pH 7,6 a 5 ° C (sladká jezerní voda) a 110 let v Severním ledovém oceánu při pH 8 a 0 ° C

V laboratorních podmínkách bylo prokázáno, že β -HCH je stabilní v sedimentu i ve vodě, a nepodléhá snadno degradaci [11].

Některé studie také uvádějí určitou možnost izomerizace (chemická reakce, při které nedochází ke změně chemického složení, ale k odlišnému uskupení atomů chlóru v molekule), například γ -HCH \rightarrow α -HCH pomocí UV záření [9] nebo izomerizace α - a γ -izomeru na β -izomer [14]. Tyto závěry vycházejí ze znatelného zvýšení hladiny β -izomeru na úkor α -izomeru na lokalitách s touto zátěží.

Neoddělitelnou součástí výskytu HCH v životním prostředí je jeho značná bioakumulace, především v tučných živočichů. Problém je především s bioakumulací v potravním řetězci, kdy na vrcholku potravního řetězce je koncentrace HCH nejvyšší [11]. Silně toxické účinky projevuje HCH pro hmyz a ryby [1].

Velké množství HCH se vyskytuje v ovzduší (především γ -izomer) [9], vázaný na prachové částice i ve formě plynu [1]. Vlivem globální destilace se dnes ve světových oceánech nachází 95 % použitého HCH do roku 1985. Ačkoliv se HCH nejvíce užívalo v subtropických a tropických pásech, dnes je jeho největší výskyt hlášen v Arktidě (ochlazení a kondenzace brání zpětnému vytékání z oceánu), jak v zamrzlé vodě, tak i v kůře stromů, či u savců a ptáků zde žijících (lední medvědi, lachtani), v extrémních případech až μg HCH/g čerstvého masa [9].

1.1.4 Dopady na zdraví člověka

Expozice HCH může nastat převážně z požití kontaminovaných rostlin, zvířat a živočišných produktů. V menším rozsahu i inhalací ovzduší a užíváním pitné vody. Větší inhalací jsou zasaženi lidé žijící v domech ošetřených proti škůdcům [11].

HCH se do lidského organismu může dostat: inhalací, kůží, orálně. Při požití HCH způsobuje narušení nervového systému projevujících se prudkými křečemi či záchvaty končícími až smrtí. Při inhalaci způsobuje dráždění sliznice nosu a hrtanu, při akutní inhalaci anemii, postižení a defekty na kůži. Chronickou inhalací nastává poškození ledvin, jater, štítné žlázy, krve, kardiovaskulárního systému, nervového a imunitního systému. Projevem může být ale i zvracení či nevolnost [1]. Dochází k poklesu testosteronu, čímž je ovlivněna spermatogeneze, také narušuje ovulaci a vývoj embryí již při dermálním styku. Stále nejsou známy veškeré toxické účinky HCH [9]. Lindan je dle klasifikace EPA zahrnut do možných lidských karcinogenů [1]. Poločas rozpadu HCH v lidském těle je 7-8 let [11].

1.1.5 Možnosti degradace HCH v horninovém prostředí

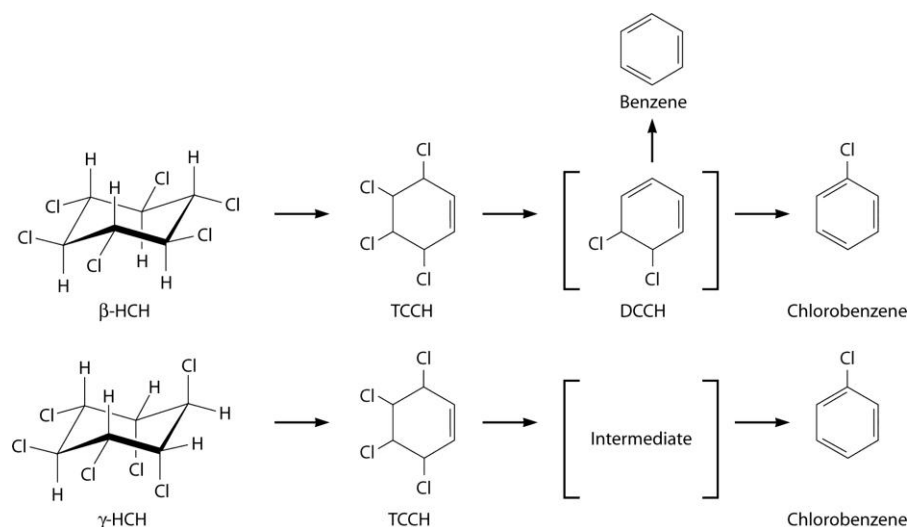
K sanaci HCH se přistupuje z důvodu snížení rizik pro lidské zdraví a životní prostředí. Následující popis metod degradace HCH v horninovém prostředí byl zpracován podle: Technologické možnosti likvidace kontaminantů odvalu lomu Hájek, okres Karlovy Vary (Josef Zeman) [15].

Základním krokem v omezení působení HCH na kontaminovaných lokalitách je zajištění skládky či úložiště. Jako první opatření se volí překrytí vrstvou jílu, tím se zamezí louhování znečišťujících látky do prostředí. Po tomto kroku je přistoupeno k vhodné technologii remediaci, která souvisí se situací na lokalitě (technické možnosti, ekonomické parametry). Dekontaminaci zemin lze rozdělit do dvou kategorií: na termické metody a alternativní metody. Termickými metodami rozumíme spalování či termickou desorpci. Spalováním půdy na popel však vznikají vedlejší toxické produkty jako dioxiny nebo furany. Proto jsou preferovány alternativní metody. Zatím vyzkoušenými náhradami za spalování jsou například biodegradace, chemická extrakce nebo mechanochemická dehalogenace. V následujících odstavcích je předložen stručný přehled těchto remediačních technologií.

- Bioremediace

Tato metoda je dlouhodobá, ale její velkou výhodou je malý vliv na prostředí. Nevyžaduje totiž těžbu, transport či skládkování kontaminované zeminy. Negativem však může být sekundární zátěž prostředí z hlediska zavádění materiálu, potřebného pro podpoření bioremediace, do prostředí (aditiva, blokační stěny atd.). Ke správné funkci bioremediace je nutné poskytnout mikroorganismům dostatečné množství živin. Tyto látky se však mohou vyluhovat do povrchových vod a zde narušit místní mikrobiální populaci, nebo podpořit její nepřírozený růst [15].

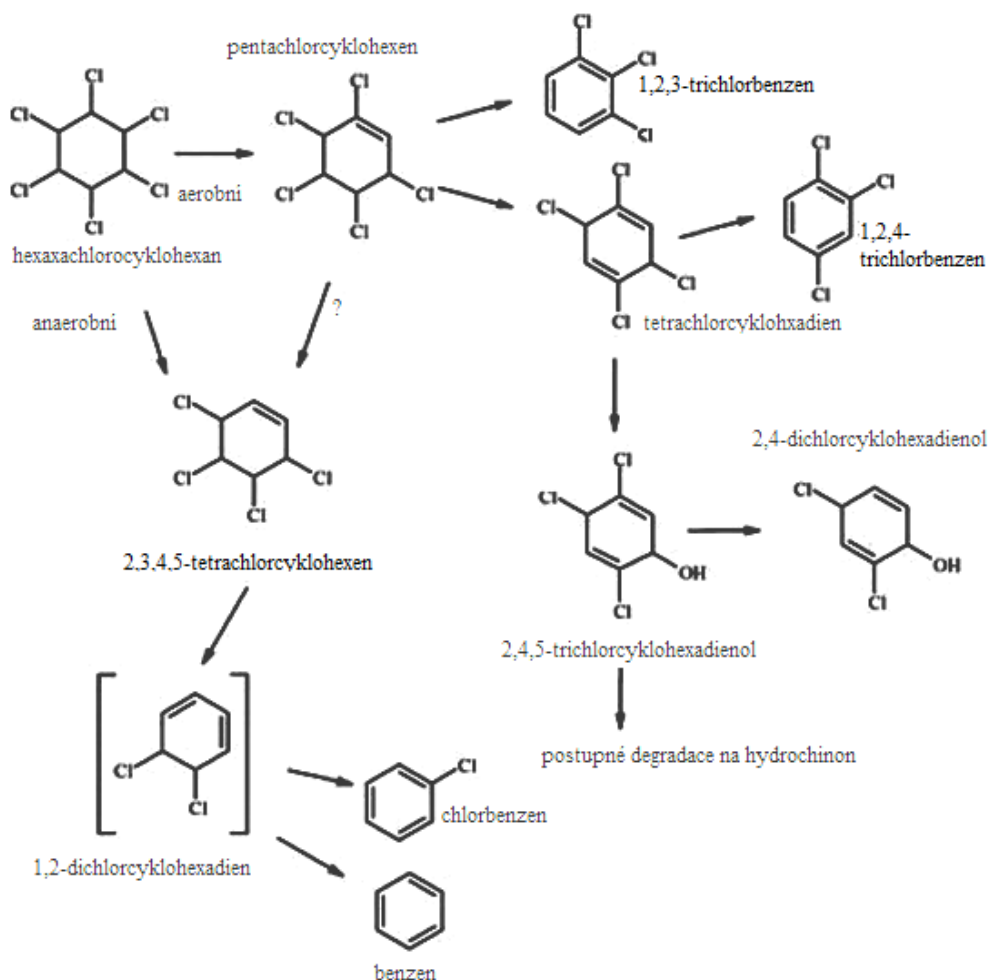
Bioremediace u HCH probíhá spontánně, ovšem bez podpory pomalu. Biodegradace může probíhat v anaerobním či aerobním prostředí. Hlavní biologický rozklad je především v anaerobním prostředí, kde byly reálně pozorovány rozklady α -, β -, γ -, a δ -HCH, neexistuje zatím žádná zpráva o rozkladu ϵ -izomeru. Rozklad HCH provádějí například bakterie *Clostridium rectum*, *Clostridium sphenoides*, *Clostridium butyricum*, *Clostridium pasteurianum* nebo *Citrobacter freundii*.



Obr. 1.7: Anaerobní degradace γ - a β -HCH [3]

Produkty těchto rozpadů mohou být chlorbenzeny, nebo benzeny [3], viz Obr. 1.7 (meziprodukty, které dosud nebyly pozorovány empiricky, jsou uvedeny v hranatých závorkách). Struktury TCCH (tetrachlorcyklohexen) a DCCH (dichlorcyklohexdien) jsou uvedeny v rovinném formátu, protože jejich prostorové uspořádání nebylo dosud stanoveno. Anaerobní degradace α -, β -, a δ -HCH probíhá dichloreeliminací (odštěpení dvou atomů chlóru za vzniku násobných vazeb) následně dehydrochlorací (odštěpení chlorovodíku (HCl) za vzniku násobné vazby) a produkce chlorbenzenu nebo v prvním kroku na pentachlorcyklohexen, následně 1,2- a 1,3-dichlorbenzen a pak chlorbenzen. Pro α - a γ -izomery byly také pozorovány meziprodukty tetrachlorcyklohexdien a trichlorbenzen. Pouze β -HCH může být převeden za anaerobních podmínek na benzen a chlorbenzen. Tyto látky jsou pak snadno v aerobních podmínkách mineralizovány (mikrobiální rozklad organických látek na základní anorganické látky = vznik oxidu uhličitého a anorganických solí).

Bioremediace α -, β -(v omezené míře), γ -, a δ -HCH probíhá i aerobní cestou, pro ε -izomeru nejsou informace dostupné. Biodegradace probíhá pomocí bakterií z rodu *Sphingomonadaceae*. Existuje více možných degradačních cest pro aerobní rozklad HCH (dle kmenů bakterií) [3]. Stručný přehled možných produktů je zobrazen na Obr. 1.8.



Obr. 1.8: Degradční cesty HCH [16]

Pro praxi se na podporu anaerobní remediace chlorovaných pesticidů s úspěchem využívá sušená zvířecí krev, jako zdroj fosfátů a živin, které regulují pH. Dále se také využívá kovů, především železa, pro zachycení molekul kyslíku a zavodnění oblasti. Voda umožňuje lepší kontakt kontaminované zeminy s mikroorganismy a především zabraňuje styku s atmosférou. V takto podporovaném anaerobním prostředí dochází k degradaci (chlorbenzenů, benzenu, chlorfenolu) na metan, oxid uhličitý a minerální kyseliny respektive jejich soli.

- Chemická extrakce

Při extrakci neboli vyluhování je kontaminant převeden do kapalně fáze rozpouštědla, například acetonu, metanolu či isopropanolu. Takto může být převedeno až 90,99 % HCH ze zeminy do isopropanolu ve třech následných extrakcích. Pro tuto metodu je třeba speciální vybavení (třepací lavice).

- In-situ termická desorpce

In-situ (na místě) termickou desorpcí rozumíme odstranění kontaminantů ze zeminy pomocí tepla v rozmezí 600-800 °C. Pro tento proces je nutné zřídit dva propojené systémy, první sloužící k zahřívání zeminy a druhý pro extrakci vznikajících par nebo kapalin v závislosti na použité teplotě a bodech tání či varu kontaminantů. U této metody je vždy důležité zvážit rizika vznikajících meziproduktů. Například γ -HCH se dehydrohalogenuje za vzniku dichlorbenzenu, který je hydrolýzou a výměnou vodíků a chlórů převeden na chlorfenoly, nižší chlorbenzeny nebo fenoly.

- Mechanochemická dehalogenace

Tato metoda využívá mechanickou energii pro posílení reduktivní dehalogenace, je výhodná především pro velmi znečištěné zeminy. Tento proces se odehrává v uzavřeném kulovém mlýně, tedy ex-situ, kde probíhá mletí a míchání. Princip spočívá v reakci kontaminantu s dárce (donorem) vodíku (hydroxidy, étery, alkoholy, hydridy) a kovem (hliník, zinek, železo nebo alkalický kov). Jako produkty vznikají soli kovů a neškodné organické látky.

Při dekontaminaci podzemních vod se uplatňují i další techniky. V principu lze volit tři možné způsoby dekontaminace. První spočívá v přečerpávání kontaminované podzemní vody, která je následovně přečištěna ve speciálním prostoru, tato metoda je označována jako sanační čerpání. Další dvě metody spočívají ve styku s reaktivním materiálem buď formou injektáže pomocí sanačních vrtů (*in-situ*) nebo v podobě propustné vertikální reakční brány, která je umístěna kolmo na směr proudění vody. Propustná brána obsahuje materiál, který buď pohlcuje, nebo degraduje kontaminant.

- Sanační čerpání

Jak bylo řečeno, tato metoda závisí na vhodné volbě technologie čištění, pro HCH se zdá být vhodnou volbou fotochemická oxidace. Také technologie s bioreaktory nebo adsorpce HCH na aktivní uhlí, které byly již vyzkoušeny provozně.

- *In-situ* remediace

Aktivní uhlí se díky své vysoké účinnosti adsorpce používá i do reaktivních bariér. Toto uspořádání bylo použito pro remediaci např. bývalé výroby lindanu v Holandsku [15], kde byla vytvořena anaerobní zóna (důležitá především pro odstranění β -HCH), což vedlo k přeměně HCH na chlorbenzeny a benzen. V druhé fázi se zde tyto látky degradovali v aerobním prostředí díky sanačnímu čerpání.

- Nanotechnologie

Jedná se o perspektivní metodu v sanačních technologiích, využívající částice v rozměrech nanometrů, které mají obrovský specifický měrný povrch, tudíž jsou mnohem reaktivnější než částice stejné látky v makroskopickém měřítku. Vhodnou vlastnost pro dekontaminaci podzemních vod má například nulmocné nanoželezo (nZVI), které je možné do lokality vpravit injektáží.

Sanace podzemních vod je velice důležitá z důvodu zabránění rizik, kterými tyto kontaminované vody hrozí svému okolí, je důležité zajistit tyto vody, před jejich sloučením s vodními zdroji, tím by se mohl kontaminant rozšířit na velké vzdálenosti a sekundárně tak kontaminovat životní prostředí.

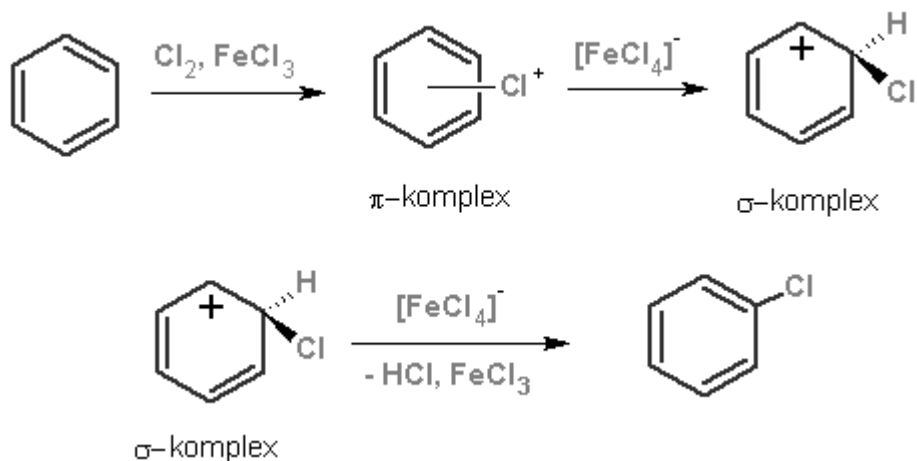
1.2 Izomery chlorbenzenů a jejich chemicko-fyzikální vlastnosti

Chlorované benzeny (CB) jsou skupina cyklických aromatických sloučenin, ve kterých je jeden nebo více atomů vodíku na benzenovém kruhu nahrazen atomem chlóru. Sumární vzorec pro tyto sloučeniny je ve tvaru $C_6H_{6-n}Cl_n$, kde $n = 1-6$.

Vyskytuje se 12 různých forem chlorovaných benzenů, monochlorbenzen (MCB), dichlorbenzen (DCB) ve třech izomerech (1,2-DCB, 1,3-DCB, 1,4-DCB), trichlorbenzen (TCB) se třemi izomery (1,2,3-TCB, 1,2,4-TCB, 1,3,5-TCB), tetrachlorobenzen (TeCB) taktéž se třemi izomery (1,2,3,4-TeCB, 1,2,3,5-TeCB, 1,2,4,5-TeCB), pentachlorbenzen (PeCB) a hexachlorbenzen (HCB).

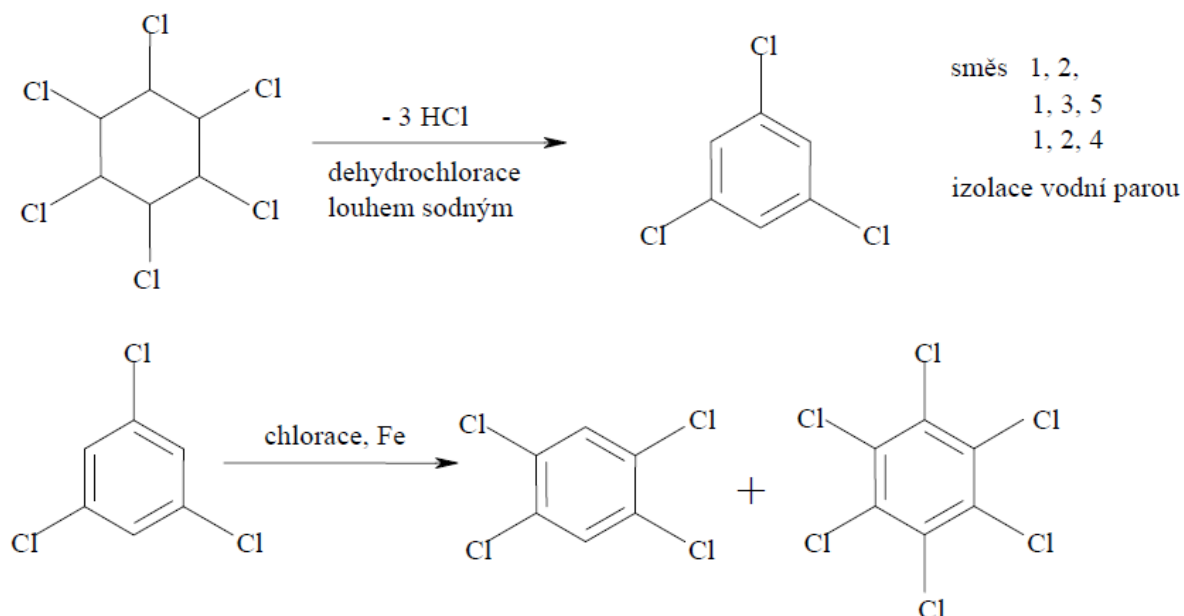
MCB, 1,2-DCB, 1,3-DCB, a 1,2,4-TCB jsou bezbarvé kapaliny, zatímco všechny ostatní kongenery (příbuzné látky) jsou bílé krystalické pevné látky. Obecně platí, že hořlavost chlorbenzenů je nízká, stejně tak i rozpustnost ve vodě (klesá s počtem chlórů), taktéž tlak nasycené páry je nízký a klesá se stupněm chlorace [17].

Chlorované benzeny vznikají v první řadě elektrofilní substitucí chlóru na benzen (halogenací), pro syntézu chlorbenzenu viz Obr. 1.9, se využívá Lewisovy kyseliny, zde chloridu železitého, který je schopen přijmout chloridový anion. Vzniká tak chloridový kation (elektrofilní činidlo), kation se napojí na aromatický kruh benzenu za vzniku tzv. π -komplexu, tím přestane existovat aromatické jádro, na uhlíku a vedle chlóru následně vzniká kladný náboj. Tato situace je prezentována σ -komplexem, avšak molekula se snaží přejít ke stabilnější formaci s aromatickým kruhem za vzniku chlorbenzenu [18].



Obr. 1.9: Elektrofílní substituce benzenu [18]

Při syntéze chlorbenzenu vznikají jako vedlejší produkty 1,2-DCB, 1,4-DCB, v nezanedbatelném množství 1,3-DCB, který je při této reakci velmi neobvyklý, z důvodu sterické překážky (při elektrofílní substituci se druhé substituenty váží do poloh orto- a para-, resp. 1,2 a 1,4). 1,3-DCB lze připravit speciálními alkylačními procesy. Těmi se dají připravit i další stupně chlorace [17]. Chlorované benzeny běžně vznikají jako vedlejší produkty jiných chemických reakcí například PeCB vzniká při výrobě tri- a tetrachlorethylenu [1]. Některé CB lze připravit i dehydrochlorací balastních izomerů HCH [5], viz Obr. 1.10.



Obr. 1.10: Zpracování balastních izomerů HCH na chlorbenzeny [5]

Fyzikálně-chemické vlastnosti chlorbenzenů jsou uvedeny v Příloze B.

1.2.1 Chlorbenzeny použití

Chlorbenzeny se vyrábí především jako meziprodukty, při výrobě pesticidů či jiných chemikálií. Používají se však i jako samostatné výrobky, jejich použití je však legislativně upraveno z důvodu jejich toxicity [17].

Monochlorbenzen je používán jako výchozí látka pro syntézu např. fenolu, anilinu. Velkou roli hraje při aplikaci jako rozpouštědla pro různé účely (lepidla, vosky), taktéž se setkáme s využitím ve farmacii či zušlechťování kaučuku.

Dichlorbenzeny se užívají jako meziprodukty při výrobě barviv, agrochemikálií a léčiv, také jako lapače zápachu v průmyslové výrobě, všechny mají insekticidní účinky, které se využívají. 1,2-DCB se používá především v automobilovém a metalurgickém průmyslu jako rozpouštědlo pro odstranění uhlíku a odmašťování kovových částí, také jako rozpouštědlo nezelezných kovů nebo pro odmašťování kůže a vlny. 1,4-DCB je používán jako lapač zápachu moči a odpuzovač mūr a ptáků.

Trichlorbenzeny se užívají obecně jako chemické meziprodukty, teplotně nestabilní kapaliny, vysoce vroucí rozpouštědla, dielektrické tekutiny, insekticidy nebo fungicidy, transformátorové oleje, maziva nebo při výrobě barviv a pigmentů, především je využíván 1,2,4-trichlorbenzen. V EU je jejich použití významně omezeno.

Tetrachlorbenzeny jsou produkovány jako meziprodukt pro fungicidy a defolianty. 1,2,4,5-TeCB se využívá jako dielektrická kapalina nebo jako impregnační prostředek.

Pentachlorbenzen má pesticidní charakter a je součástí chemických syntéz v podobě meziprojektu [1], [17], [19].

Hexachlorbenzen byl používán jako fungicid pro semena cibule, pšenice a další zrna až do roku 1988, kdy byla zrušena jeho poslední registrace jako pesticidu. Nyní se používá jako katalyzátor ovlivňující pórovitost grafitových anod, tavidlo při výrobě hliníku. Dříve se užíval i při výrobě styrenového kaučuku a pyrotechniky [19], [20].

1.2.2 Zdroje znečištění

Chlorbenzeny vyskytující se v přírodě pocházejí z antropogenní činnosti. Úniky do životního prostředí jsou především z míst jejich výroby nebo při použití látek, kde CB vznikají jako meziprodukty nebo znečištění. Například HCB z výroby některých organických rozpouštědel nebo z metalurgického průmyslu. Může být však obsažen i jako znečištění v pesticidech. Nemalé množství se také uvolňuje z likvidace chlorbenzenových výrobků, např. ve spalovnách (při nedokonalém spalování) nebo z nezabezpečených skládek odpadu. Chlorbenzeny mohou vznikat také při metabolickém rozkladu HCH ve vyšších organismech i

degradací v přírodních podmínkách (v závislosti na teplotě, vlhkosti atd.) viz podkapitola 1.1.3. Hlavní část znečištění však pochází z používání chlorbenzenů jako insekticidů, herbicidů, a defoliantů, které mělo za následek přímé uvolňování do prostředí. Příkladem pak může být MCB vzhledem k jeho použití jako pesticidního nosiče (rozpuštědlo pro pesticidy [17]), stejně tak jako HCB, který je dnes již pro tyto účely zakázaný. Zdroje úniků méně chlorovaný benzenů jsou např. odpady z úpraven textilu (vznik při bělení), oceláren, rafinérií, papíren [1].

1.2.3 Chování v životním prostředí

Chlorbenzeny se mohou díky lidské činnosti vyskytovat v celém životním prostředí (vzduch, voda, půda), jejich osud může být spjat s abiotickým i biotickým (viz podkapitola 1.2.5) odbouráváním.

Fyzikálně-chemické vlastnosti chlorbenzenů (kromě hexachlorbenzenu) napovídají, že se pravděpodobně budou tyto látky vypařovat do atmosféry. Odstraňování chlorbenzenů v atmosféře probíhá především přes reakce s hydroxylovými radikály za vzniku nitrochlorbenzenů, chlorovaných a alifatických dikarboxylových produktů. Ty jsou dále odstraňovány fotolýzou nebo reakcí s hydroxylovými radikály. Např. troposférický poločas rozpadu hydroxylovými radikály pro 1,4-DCB a 1,2,4-TCB byl vypočten na 33,4 a 26,7 dní [17], u více chlorovaných benzenů je poločas rozpadu v atmosféře i stovky dní [1].

Také chlorbenzeny ve vodním prostředí mohou podléhat fotochemické reduktivní dechloraci, např. PeCB je degradován na tetrachlorbenzen, který je následně fotodegradován na trichlorbenzen, dichlorbenzen, monochlorbenzen, nakonec na fenol nebo benzen (při degradaci se uvolňuje chlorovodík).

Nejdůležitějším faktorem, který ovlivňuje chování a osud chlorbenzenů v půdě je sorpce. Adsorpčně-desorpční procesy v půdě ovlivňují rychlost vypařování, vyplavování a tím dostupnost chlorbenzenů pro mikrobiální a chemickou degradaci nebo poutání v rostlinách či jiných organismech. Půdní sorpční koeficienty pro chlorbenzeny se obecně zvyšují s rostoucí chlorací benzenu, sorpce chlorbenzenů do půdy je ovlivněna mnoha parametry a zvyšuje se s narůstajícím obsahem organických látek v půdě. Poločasy degradace chlorbenzenů v půdě se pohybuje od 13,0 - 219 dnů, v kalcích od 10,6 do 103 dnů. Poločasy rozpadu se zvyšují s počtem chlorování benzenu, tyto časy však mohou být i zvýšeny díky podnebí (chlad, anaerobní podmínky atd.).

Názorným příkladem rozložení chlorbenzenů v životním prostředí může být průzkum distribuce chlorbenzenů v USA v roce 2001 (Obr. 1.11).

	Zprávy v tunách					
	MCB	1,2-DCB	1,3-DCB	1,4-DCB	1,2,4-TCB	PeCB
Celkové emise do ovzduší	314	56	0.50	37	43.92	0.03
Vypouštění do povrchových vod	0.3	0.38	0.26	0.51	0.04	0.06
Úniky do půdy	0.01	0.00	0.00	0.00	3.5	1.07

Obr. 1.11: Zprávy o stavu vybraných chlorbenzenů v USA v průběhu roku 2001 [17]

Relativně velká rozpustnost CB v tucích (rostoucí s počtem substituovaných chlórů na benzenovém jádře) má za následek vysokou bioakumulaci a to především pro organismy vodního prostředí. CB se tak snadno dostávají do nižších i vyšších organismů, například PeCB se snadno desorbuje z usazenin s nízkým obsahem organického uhlíku a následně se hromadí v rybách. Rychlost odbourávání chlorbenzenů z organismů klesá s vyšším stupněm chlorace, doba eliminace se může pohybovat v řádech dnů pro menší organismy, pro větší v řádech desítek dnů, ale i několika let (v závislosti na obsahu tuků v těle). Tyto látky se tak mohou hromadit v potravním řetězci. Důležitý dodatek však je, že pro vodní organismy většina chlorbenzenů znamená již při nízkých koncentracích vysokou hrozbu úmrtí, především pro vyvíjející se organismy. Více toxické jsou více chlorované benzeny, díky jejich větší bioakumulativnosti oproti méně chlorovaným zástupcům [17]. Skupina chlorbenzenů zahrnuje jak látky s perzistentní povahou, tak i látky velmi těžké. Proto jsou CB v životním prostředí transportovány na velké vzdálenosti. Zaznamenány jsou i na velmi odlehlých částech planety (polární oblasti), čímž získává problém s CB globální charakter [1].

1.2.4 Dopady na zdraví člověka

Chlorbenzeny jsou látky nebezpečné pro zdraví člověka, do lidského organismu mohou vstoupit jak vdechnutím, tak i pokožkou, samozřejmě i požitím (kontaminovanou potravou nebo vodou).

Při inhalaci nastává dráždění sliznice nosu, dýchacích cest a plic, projevem je kašel a dušnost. Styk pokožky s chlorbenzeny vyvolává její dráždění, které může způsobit až nevratné poškození pokožky (změna tloušťky či pigmentace kůže), velmi citlivou tkání jsou pak oči. Opakované expozice ovlivňuje centrální mozkovou soustavu (projevem může být svalová slabost či podrážděnost), může také docházet k poškození tkání např. ledvin, jater, krevních buněk (anémie), ale také narušení funkce štítné žlázy. Pro pentachlorbenzen a hexachlorbenzen je zvýšená pravděpodobnost karcinogenních mutací. Z výsledků testování toxicity na zvířatech je pravděpodobná reprodukční toxicita těchto látek i u lidí. Hořením chlorbenzenů vznikají toxické či dráždivé plyny, které vyvolávají markantní riziko vzniku karcinogenních onemocnění [1].

1.2.5 Možnosti sanace chlorbenzenů v horninovém prostředí

Metody odstranění kontaminantů z prostředí lze primárně rozdělit na in-situ a ex-situ sanační metody, při jejich volbě je vždy důležité brát zřetel na individuální požadavky dané lokality, technické možnosti daných metod, míru předpokládané účinnosti použitých prostředků, dopady na okolní krajinu a samozřejmě ekonomické aspekty daných metod.

Chlorbenzeny mají díky svým fyzikálně-chemickým vlastnostem zvýšenou tendenci přecházet do plynného prostředí (atmosféry), ale vyskytují se samozřejmě i v horninovém prostředí, kde díky vhodným podmínkám (anaerobní podmínky hluboko uložených sedimentů) mohou přetrvávat i několik let. Přistupuje se tedy k dekontaminaci zemin a sanaci podzemních vod.

- Bioremediace

Většina látek podléhá biodegradaci. Chlorbenzeny nejsou výjimkou, jde o proces s velkou časovou náročností. U chlorbenzenů je ztížen poměrně vysokou toxicitou pro vodní organismy, to znamená, že bioremediace může probíhat pouze v systémech, kde nebude nadlimitní obsah těchto látek, který by způsobil usmrcení mikroorganismů. Samovolná biodegradace chlorbenzenů probíhá v aerobních podmínkách, byly však již detekovány rozklady i v podmínkách anaerobních (velmi pomalým tempem), kde za této situace ve většině případů k degradaci pomocí mikroorganismů nedochází.

Jak již bylo zmíněno chlorbenzeny v různých substrátech, včetně půdy, sedimentů a kalů mohou být degradovány mikroorganismy. Hlavní mechanismus je aerobní rozklad přes oxidační dechloraci, zpravidla vedoucí ke vzniku hydroxylovaných aromatických sloučenin. Ty následně procházejí štěpením aromatického kruhu, kde v dalším kroku dochází k mineralizaci na oxid uhličitý a vodu. Pro méně chlorované benzeny platí, že jsou snadněji degradovány než více chlorované. Mezi aerobní bakterie degradující chlorbenzeny můžeme namátkou vyjmenovat (bakterie byly izolovány z aerobním prostředí) *Burkholderia*, druhy *Alcaligene* nebo *Escherichia hermanii* a mnoho dalších.

Rozkladné schopnosti těchto bakterií se liší, mohou vykazovat adaptační období před degradací nebo některé z nich mohou degradovat několik kongenerů chlorbenzenů, zatímco jiné pouze specifické chlorbenzeny. Určité druhy rozkládají chlorbenzeny pouze v přítomnosti dalšího zdroje uhlíku a energie, zatímco jiné jsou schopny použít chlorbenzeny jako jediný zdroj uhlíku a energie. Degradace je také závislá na počáteční koncentraci chlorovaných benzenů, k degradaci bude docházet pouze v případě, že počáteční koncentrace bude pod toxickým prahem (bakterie, které byly v minulosti vystaveny chlorbenzenů, mají schopnost

rozkládat vyšší koncentrace než ty, které neměly předchozí zkušenost). Biodegradaci chlorbenzenů lze podpořit vhodnými podmínkami.

Anaerobní degradace chlorbenzenů byla hlášena v sedimentech řek, k dechloraci došlo v období s poločasem v rozmezí 17 až 433 dnů. Například hlavní cesta pro dechloraci PeCB vedla přes 1,2,4,5-TeCB, 1,2,4-TCB, 1,4-DCB a MCB, možná je i varianta přes 1,2,3,4-TeCB, 1,2,3-TCB, 1,2-DCB a MCB. Monochlorbenzen je ve většině případů stabilní za anaerobních podmínek, avšak již byly detekovány jeho anaerobní rozklady [17].

Některé degradační cesty chlorbenzenů můžeme vidět na Obr. 1.8, kde je názorné spojení degradačních cest HCH s transformací na chlorbenzeny, toto je důležitý fakt této práce, protože ta se zabývá odstraňováním HCH a chlorbenzenů, především vzniklých degradací HCH.

Jak již bylo řečeno odstraňování chlorbenzenů je úzce spjato s odstraňováním HCH, proto lze pro chlorbenzeny použít podobné metody sanace jako pro HCH, s opatřením na větší výparnost chlorbenzenů. Příkladem můžeme vybrat chemickou extrakci, in-situ termickou desorpci, mechanochemickou dehalogenaci, sanační čerpání nebo užití nanotechnologických postupů. Zmíněné metody se shodují s odstraňováním HCH z horninového prostředí viz podkapitola 1.2.5.

2 Metody stanovení HCH, CB

Stanovení HCH a CB se současně době provádí výhradně plynovou chromatografií. Tato metoda spadá do fyzikálně-chemických separačních metod. Je založena na rozdělení molekul analyzovaných látek mezi mobilní (pohyblivou) a stacionární (nepohyblivou) fázi. Tato technika je preferována díky rychlé a jednoduché realizaci analýzy. Chromatografy se vyskytují v mnoha uspořádání, nejčastěji však v podobě plynových chromatografů (GC) s kapilárními kolonami.

Stanovením izomerů HCH, TCB, TeCB, PeCB, HCB se zabývá norma ČSN EN ISO 6468 – Jakost vod - Stanovení některých organochlorových insekticidů, polychlorovaných bifenylnů a chlorbenzenů - Metoda plynové chromatografie po extrakci kapalina-kapalina. Podstata zkoušky spočívá v zkoncentrování málo těkavých látek vzorku v extrakčním rozpouštědle a následné analýze na plynovém chromatografu s detekcí elektronového záchytu (GC/ECD) nebo hmotnostním detektorem (hmotnostním spektrometrem - GC/MS) [21]. Tato metoda je velice náročná na použitý materiál, vybavení, tak i časově. V poslední době se však k této komplikované metodě (extrakce kapalina – kapalina) používá alternativa v podobě SPME (mikroextrakce tuhou fází), která skýtá výrazné usnadnění pro celý postup analýzy vzorku. Stanovení benzenu, MCB a DCB se provádí bez úpravy vzorků před samotnou analýzou. Jedná se totiž o těkavé organické látky (TOL), které jsou v plynovém chromatografu analyzovány headspace metodou, jako vzorek je odebírána plynná fáze nad hladinou kapaliny nebo pevné látky.

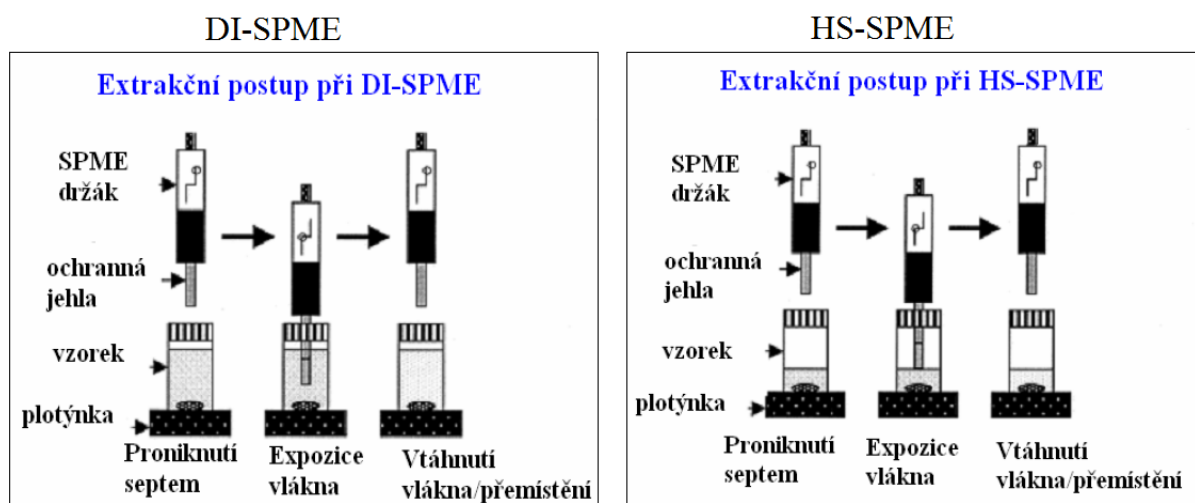
2.1 SPME

SPME (solid phase microextraction = mikroextrakce tuhou fází) jedná se o izolační metodu, kdy se v jedné proceduře spojuje odběr vzorku i extrakce. Podstata této metody spočívá v sorpci látek ze vzorku na matici (pevná, kapalná) na křemenném vlákne. Vlákno je ukryto v kovové jehle, která slouží k propíchnutí septa ve víčku vialky. Po propíchnutí septa se vysune z kovové jehly vlákno s maticí (stacionární fáze), na niž se sorbují látky ze vzorku. Po dosažení sorpční rovnováhy se vlákno zasune opět do jehly a komplet se přemístí do prostoru, kde probíhá nástřik vzorků (plynový nebo kapalný chromatograf). Pomocí mobilní fáze se analyt z pevné matrice na vlákne separuje v analytické koloně.

Při výběru vhodné stacionární fáze je nutné brát v potaz mnoho faktorů například tloušťku a polaritu matrice na křemenné jehle. Slabá vrstva není schopna vyextrahovat tolik analytu jako vrstva silná, ale bude rychleji difundovat analyty při desorpci. Dobu sorpce je

vhodné volit tak, aby se vyextrahovalo co nejvíce analytu, což se děje při rovnovážném stavu. Tohoto stavu lze rychleji docílit zahříváním vzorku. Samotná sorpce i přesto může trvat i několik hodin. Následná desorpce analytu může probíhat tepelně či vhodným rozpouštědlem.

Metoda SPME umožňuje vzorkování ve dvou variantách. První technika je přímá extrakce ze vzorku, především používaná pro kapalné vzorky, která se označuje DI-SPME (direct immersing SPME). Tato extrakce probíhá přímým ponořením vlákna do vzorku. Druhá metoda spočívá v extrakci analytů v prostoru nad vzorkem v tzv. hlavové části vialky, odtud název HS-SPME (headspace SPME). Využívá se především pro analýzu těkavých látek. Tato varianta vzorkování je podstatně rychlejší, protože molekuly analytu se v plynném skupenství pohybují rychleji než v jiném skupenství a tudíž je i rovnovážný stav dosažen rychleji [22].



Obr. 2.1: DI-SPME, HS-SPME [23]

Mechanismus sorpce můžeme rozdělit podle charakteristiky stacionární fáze na křemenném vlákně. Jako fáze zde slouží adsorbenty (např. divinylbenzen, Carboxen) a absorbenty (např. polydimethylsiloxan, polyakrylát). Adsorbenty jsou pevné porézní materiály (velký povrch). Absorbenty jsou v tomto případě kapalné polymerní fáze. Mechanismus sorpce je u obou případů odlišný. Adsorbenty zachytávají analyty v pórech díky fyzikální interakci, oproti tomu absorbenty zadržují analyty pouze díky tloušťce fáze, protože analyty stále migrují do a z fáze. Z toho se odvíjí i kapacita fáze, absorbenty jsou schopny pohltit velké množství analytů, díky možnosti silného filmu fáze. U adsorbentů je kapacita omezena zahlcením volného povrchu (póry).

Výhody SPME oproti klasickým extrakcím (kapalina-kapalina) jsou především práce s menšími objemy vzorků (ml), snadnost provedení a téměř plná automatizovatelnost. Podstatná výhoda této metody je i absence rozpouštědel a tím i odstranění rušivých vlivů

nosné matrice. To dělá ze SPME ekonomicky méně náročnou metodu (absence drahých rozpouštědel, opakovatelné použití vlákna). SPME má i své nevýhody například poněkud náročnou optimalizaci metody nebo nemožnost použití nepolárních rozpouštědel. Velkým úskalím je i mechanická neodolnost vlákna, které se tak snadno poškodí [23].

2.2 Extrakce kapalina-kapalina

Extrakce je metoda sloužící k selektivnímu oddělení analytu nebo k odstranění rušivých látek z analytu. Je založena na separačním procesu, kde jsou v kontaktu dvě navzájem nemísitelné fáze. Distribuce látky (analytu) je závislá na rozpustnosti v jednotlivých fázích, pro různé fáze a analyty jsou tabelovány koeficienty rozpustnosti. Extrakci lze rozdělit dle použitých fází na plyn-kapalina (headspace metoda), kapalina-kapalina a tuhá fáze-kapalina. Dle způsobu provedení na jednostupňovou, mnohostupňovou a kontinuální.

Extrakce kapalina-kapalina je použitelná jak pro vzorky v kapalném stavu, tak i pro vzorky v pevném stavu, ty je ovšem nutné převést do roztoku. Extrakce kapalina-kapalina je obvykle prováděna mezi vodným vzorkem a organickým rozpouštědlem. Volba extrakčního rozpouštědla má vliv na výtěžnost a selektivitu extrakce. Extrakční rozpouštědlo by mělo být málo rozpustné ve vodě ($< 10\%$), mít vhodnou polaritu (pro analyty), přijatelnou těkavost (pro jednoduché zakoncentrování) a vhodnou povahu pro analýzu (např. vhodné pozadí pro GC). Ustalující se rovnováha může být pro lepší výtěžnost ovlivněna mnoha faktory, například úpravou pH (potlačení ionizace) nebo přidávkem soli (vysolovací efekt).

Pro samotné extrahování je důležitý dostatečný kontakt mezi fázemi (transfer analytů). Ten lze zajistit třepáním (ručně, třepačky) v dělicích nebo jiných uzavíratelných nádobách. Při třepání mohou vznikat emulze (především u roztoků s povrchově aktivními látkami a tukovými složkami), které lze odstranit například zahřátím a ochlazením třepací nádoby, přidávkem soli, odstředěním nebo filtrací přes skelnou vatu (filtrační papír ze skleněných vláken). Počet kroků extrakce se volí dle výtěžnosti extrakce, pro vysokou výtěžnost postačuje i jednostupňová extrakce. Pro nízké výtěžnosti se používá více kroková extrakce, všechny eluáty (výluhy) se po všech krocích slijí dohromady a podle potřeby se roztok zkoncentruje (odtěkáním rozpouštědla) [24].

3 Odstraňování kontaminantů z horninového prostředí

K odstraňování kontaminantů z prostředí se přistupuje v místech, kde se tyto látky nevyskytují přirozeně a škodí danému systému (staré ekologické zátěže, ekologické havárie). K nápravě se používají různé sanační technologie, které se realizují v závislosti na typu kontaminace a druhu dekontaminovaného matrice.

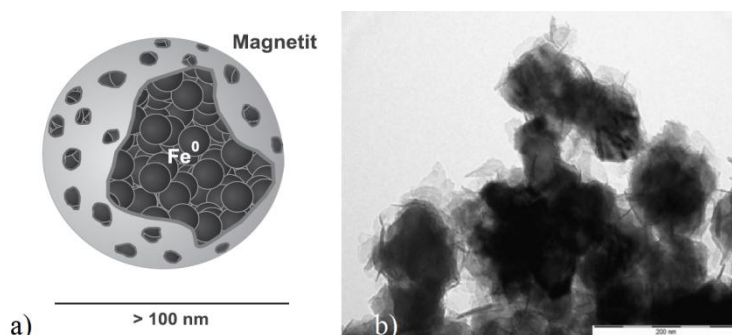
Sanační technologie lze rozdělit podle dekontaminovaného prostředí (media), použité metody či místa realizace. Dekontaminovaná média mohou být zeminy, kaly, sedimenty, povrchové či podzemní vody nebo vzdušné emise. Principem sanací je rozklad nebo přeměna kontaminantu na méně nebezpečné látky, oddělení kontaminantu od prostředí (externí zneškodnění) nebo imobilizace kontaminace. Metody používané k sanacím jsou hlavně termické, chemické a biologické [25].

V chemických sanacích se obvykle využívá dějů, při kterých dochází ke změně oxidačně-redukčního stavu kontaminantu v důsledku reakce s použitým činidlem. V sanačních metodách se využívá jak metody oxidační, tak i redukční. U oxidačních se využívá činidel s vysokým oxidačním stavem, která jsou nestabilní a ochotně přijímají elektrony od látek, které se snadno elektronů zbavují. Často používanými oxidačními činidly jsou peroxid vodíku, ozon, manganistan draselný nebo peroxosíran sodný. Oproti tomu se v redukčních metodách používají činidla, která snadno odštěpují elektrony, to znamená, že zvyšují svůj oxidační stav (oxidují se). Přítomné kontaminanty se tedy po nuceném přijetí elektronu redukují. Často se jako tyto látky používají hydrogensulfid sodný, dithioničitan sodný, síran železnatý, siřičitan sodný nebo nulmocné (elementární, kovové) železo v různých rozměrech částic [26].

3.1 Reduktivní schopnost nulmocného železa

Nulmocné železo vystupuje v oxidačně-redukční reakci, jako donor (dárce) elektronů, akceptory elektronů jsou pak redukované látky. Nulmocné železo se tedy chová jako redukční činidlo, jeho vlastností se využívá při odstraňování například halogenovaných látek z horninového prostředí. Jako sanační metoda se používá od 90. let minulého století [27] a využívá se při ní propustných reaktivních bariér, které jsou naplněny makroskopickým železem (železné špony, odřezky, granulované železo atd.) [28]. Při proudění vody s obsahem kontaminantů skrze propustnou bariéru tak dochází k redukci kontaminantů.

Makroskopické částice mají poměrně malý specifický povrch (velikost povrchu pevné láky, vztažená na její hmotnost), z tohoto důvodu se začalo s vývojem částic nulmocného železa, které by mělo specifický povrch vyšší a s tím i spojenou vyšší reaktivitu. Zvýšení měrného povrchu částice je možné zmenšením její velikosti. Proto má nanoželezo plochu až 35 krát vyšší než železo granulované, tím vzroste jeho reaktivnost až 1000 krát [27]. Granulované železo průměru 1 mm má totiž na svém povrchu asi 0,0001 % všech svých částic. Nanočástice nulmocného železa, která má v průměru 50 nm má na svém povrchu asi 4 % všech svých částic [29].

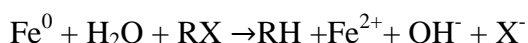


Obr. 3.1: Nanoželezo [26]

a) core-shell struktura a složení nanočástice železa [26], b) TEM snímek nanočástic NANOFER 25 [30]

Nanočástice železa lze připravit různými metodami, rozdílné způsoby přípravy umožňují vyrobit částice se specifickými vlastnostmi. Aplikace nanočástic železa do horninového prostředí se provádí injektáží vodné suspenze nanočástic železa. Nanoželezo je transportováno díky proudění podzemní vody od místa aplikace. Tyto částice jsou velice reaktivní, a proto mají velkou tendenci shlukovat se, vytvořené konglomeráty pak hůře migrují v horninovém prostředí. Možné zamezení aglomerace je úprava povrchu nanočástic pomocí vhodných chemikálií [26].

Nanoželezo tedy působí přímo na kontaminanty v horninovém prostředí. Uvádí se [30], že dokáže degradovat desítky možných kontaminantů například chlorované (methany, ethany, etheny, benzeny), polychlorované bifenyly, HCH a mnoho dalších látek. (Následující odstavce o chemických vlastnostech nulmocného železa jsou zpracovány dle [26].) Princip redukce chlorovaných uhlovodíků je následující.



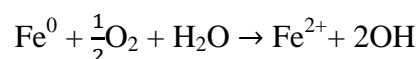
R představuje uhlovodíkový zbytek a X halogen. Přesný mechanismus této reakce není zcela objasněn, avšak předpokládají se dvě reakční cesty a to sekvenční hydrogenolýza a β -eliminace. V sekvenční hydrogenolýze se v dostatečně redukčním prostředí postupně

nahrazují vazby R-X za vazby R-H, současně vzniká halogenid X^- a odpovídající uhlovodík RH. Hydrogenolýza probíhá snadněji pro alifatické uhlovodíky a zhoršuje se směrem k aromatickým uhlovodíkům. Také je ovlivněna heteroatomy, substituenty a jejich polohou. Obecnou rovnici hydrogenolýzy lze napsat jako:

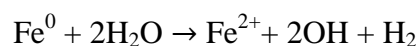


Oproti tomu v β -eliminaci dochází ke vzniku násobné vazby mezi atomy uhlíků, které byly původně substituovány halogenem za vzniku halogenidu a spotřebováním příslušného počtu elektronů. Železo při těchto reakcích nevystupuje jenom jako donor elektronů, ale také jako katalyzátor. Proto se daleko více uplatňují částice v nano rozměrech, které se vyznačují obrovským specifickým povrchem.

Při reakcích v horninovém prostředí dochází také k reakcím s látkami zde přirozenými. Pokud je například ve vodě přítomen kyslík, reaguje se železem dle následující rovnice.



Jakmile se veškerý přítomný kyslík spotřebuje, začne železo reagovat s vodou podle rovnice:

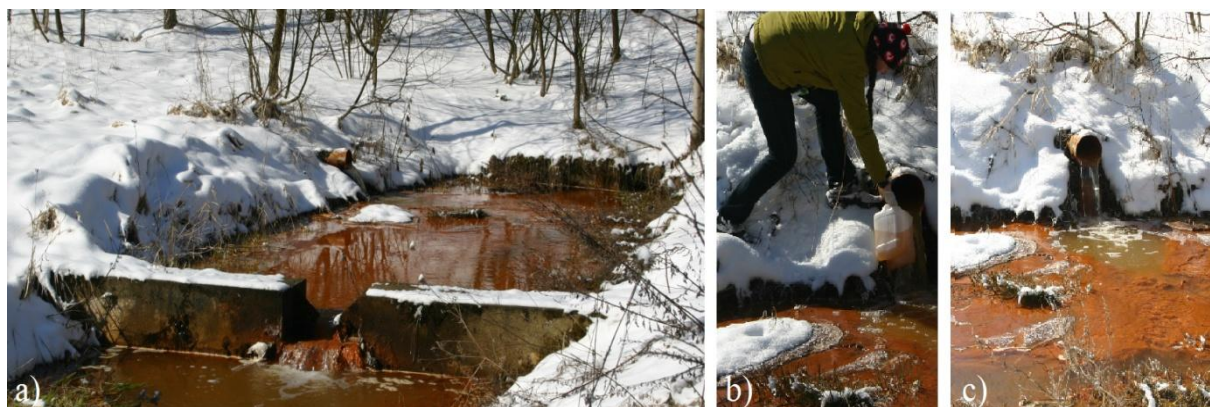


V obou reakcích, při kterých koroduje železo, se uvolňují hydroxidové anionty, které zvyšují hodnotu pH v prostředí. Ta může dosáhnout až hodnoty 10 jednotek, v závislosti na pufrační kapacitě daného systému.

4 Lokalita Hájek

Tato kapitola vychází z [31] (Monitoring výsypky lomu Hájek, prováděný společností AQUATEST a. s.) a [15] (Technologické možnosti likvidace kontaminantů odvalu lomu Hájek, okres Karlovy Vary, která byla zpracována Doc. RNDr. Josefem Zemanem, CSc.).

Výsypka lomu Hájek se nachází nedaleko obce Hroznětín, okres Karlovy Vary. Lom sloužil v 60. letech pro těžbu uranu, čediče a kaolinu až do roku 1971. V letech 1966- 1968 bylo navezeno do výsypky lomu Hájek přibližně 3000 tun balastních izomerů HCH společně se zbytky CB, pocházejících z výroby gama-HCH (lindanu) ze Spolany Neratovice. Odpad zde byl uskladněn jak v kovových barelech, tak i v papírových krabicích nebo volně vložen do výsypky. Navážení odpadů probíhalo dle dostupnosti pro nákladní automobily, proto odpad není situován na konkrétním místě, nachází se převážně v obvodových částech výsypky, ale jeho přesná lokalizace není známa. V roce 1977 došlo k sesuvu půdy a tím i k odkrytí skladovaného odpadu. Tento sesuv byl sanován (přítěžovací lavice, drenážní systém), od roku 1989 probíhá monitoring koncentrace izomerů HCH a CB z výtoku sesuvné části výsypky. V roce 1999 – 2002 zde byla provedena první etapa sanačních prací (těsnicí a krycí prvek nad plochou sesuvu, biologická rekultivace).



Obr. 4.1: Lokalita Hájek

a), c) pohled na první nádrž s trubkou přivádějící důlní vodu z nově vybudované drenáže, b) odběr vzorků

Od počátku monitoringu vody vytékající z drenážního systému se zjistilo, že hodnoty HCH i CB postupně rostou, v roce 1999 se ustálily na hodnotě přibližně 200 $\mu\text{g/l}$ průměrné koncentrace pro sumu HCH i sumu CB (Obr. 4.2), což činí přibližně 15 kg/rok. Tyto látky jsou z drenážního systému transportovány do Ostrovského potoka. Ze zprávy z roku 2009 vyplývá, že tento transport činí největší problém, dle NV 61/2003 Sb. je tato kontaminace šířící se povrchovou vodou totiž nadlimitní.

Místo odběru	DCB	TrCB	TeCB	PeCB	HCB	MCB	a-HCH	b-HCH	g-HCH	d-HCH	e-HCH	Suma HCH
2	97	84	1,12	0,15	<0,005	147	8,7	7,5	6,89	130	15,65	168,65

Obr. 4.2: Průměrné celoroční koncentrace [$\mu\text{g/l}$] v odpadní vodě z drenáže 2008 [31]

V souladu se stávajícími podmínkami na lokalitě, bylo přistoupeno k návrhu sanačních prací. Díky povaze situace na lokalitě se nenavrhují sanace zemin, ale důraz je kladen na dekontaminaci odpadních vod (voda z drenáží). Pro lokalitu Hájek se jeví jako nejvhodnější dekontaminační technologie kombinace použití nulmocného železa s bioremediací (nasazení a podpora aktivity bakteriálních mikroorganismů) a fytoremediace (mokřadní systém). Kontaminované vody se nacházejí v redukčním prostředí (odval). Redukční podmínky budou také vytvořeny v mokřadním systému, kde by měla být dostatečná produkce biomasy, tak aby byl nastolen systém, kde bude docházet k degradaci organochlorovaných kontaminantů. Využití nanoželeza zvýší redukční kapacitu mokřadu a tím podpoří rozklad zmíněných kontaminantů, viz podkapitola 1.1.5. Dověšením prací bude nasazení vhodných kmenů bakterií (bioremediace), které by měly zajistit úplné odbourání kontaminantů. Výhody těchto technologií jsou, že se již do systému nebudou vnášet nepřírodně se vyskytující materiály.

Před samotným uskutečněním prací na lokalitě je nutné provést pilotní pokusy. Ty byly navrženy a rozděleny do 4 skupin. První část se zabývá ověřením funkce mokřadního systému, druhá ověřením působení nulmocného železa a nulmocného nanoželeza, třetí ověřením aplikace mikroorganismů (nasazení, aktivita na likvidaci kontaminantů) a čtvrtá etapa se zabývá kombinacemi předešlých bodů již na lokalitě Hájek.

Bod dva mimo jiné obsahuje i výzkum v laboratorním prostředí, který spočívá v prověření působení nulmocných želez na kontaminanty. Testy by měly proběhnout v podobě vsádkových experimentů s různými typy nulmocných želez. Zároveň by se také mělo ověřit jejich chování při kontaktu s kontaminanty z lokality výsypky lomu Hájek. Na realizaci této části se podílí tato bakalářská práce.

Praktická část – metodika a výsledky testů

Hlavním úkolem této práce je otestovat možnost využití nulmocného železa na odstranění kontaminace HCH a chlorbenzeny z podzemní vody. Jejím obsahem je laboratorní ověření účinnosti reduktivní dehalogenace nulmocného železa a porovnání jeho účinnosti na jednotlivé izomery HCH. Pro testy jsou použity reálné vzorky vod z lokality výsypky lomu Hájek, kde se tato kontaminace vyskytuje. Dílčím úkolem práce je validace analytického postupu stanovení HCH a CB.

5 Metodika testů s nulmocným železem

Metodika prováděných testů byla zpracována dle [26].

Při dekontaminačních procesech chceme docílit odstranění kontaminantu z daného prostředí. Faktory, které nás zajímají, jsou především účinnost a doba odbourávání kontaminace. Cílem laboratorních testů je odpovědět na tyto otázky. Při testování nulmocného železa pro použití k odstranění kontaminace je nutné v první řadě vybrat vhodný typ nulmocného železa.

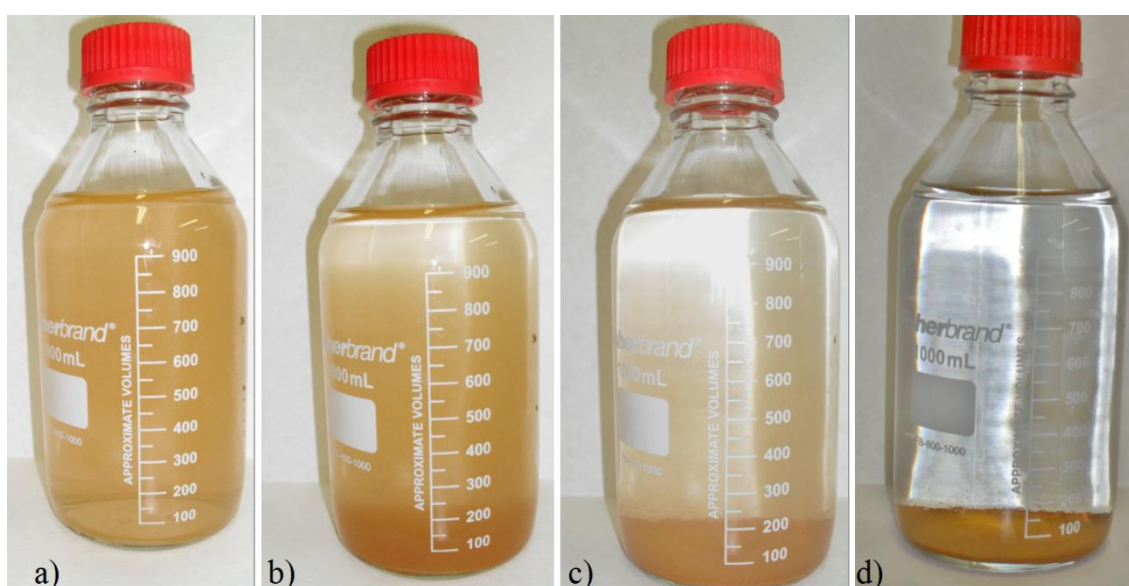
Pro výběr vhodného typu činidla se používá porovnávací test. Ten spočívá obecně v porovnání účinnosti odbourávání kontaminantů pro různé druhy činidel. V našem případě se zkoumala závislost odbourávání izomerů HCH a jejich rozpadových produktů (chlorbenzeny) na zvoleném typu a koncentraci nulmocného železa. Pro porovnávací test bylo zvoleno nulmocné železo s různou velikostí částic. Se snižující se velikostí částic se zvyšuje jejich měrný povrch a můžeme předpokládat rostoucí reaktivitu [26].

Po porovnávacím testu, kterým se určí nejúčinnější typ železa, následuje test koncentrační již s vybraným typem železa. Test se nasazuje v různých koncentracích a slouží pro volbu účinné koncentrace nulmocného železa. To je taková koncentrace, při které se kontaminanty odbourávají s požadovanou účinností.

Poslední test odpovídá na otázku doby potřebné k odbourání kontaminantu. Nazývá se kinetický a slouží k odhadu doby trvání dekontaminačního procesu. Tento test se provádí s jedním typem vybraného činidla (na základě porovnávacího testu), v jedné koncentraci (na základě koncentračního testu). Odběry vzorků pro analýzu a měření pH a ORP_H se provádějí ve zvolených časech.

5.1 Použitý materiál a příprava vzorků na testy

Pro testování možnosti využití nulmocného železa k odstranění kontaminace HCH a CB z horninového prostředí bylo zvoleno testování v podobě tří základních testů (porovnávací, koncentrační, kinetický). Všechny testy probíhaly jako vsádkové třepací testy na vodě z lokality výsypky lomu Hájek. Tato voda obsahuje zvýšené koncentrace různých izomerů HCH a CB v souvislosti s uskladněním odpadů z výroby lindanu na lokalitě. Izomery HCH jsou zde procentuálně zastoupeny (suma HCH+CB) z 28 % a CB z 72 %. Jednotlivé izomery jsou v zastoupení α , β , γ , δ , ϵ -HCH (9, 4, 8, 68, 11 %) a CB v pořadí MCB, DCB, TCB, TeCB, PeCB a HCB (49; 31; 19; 0,6 ; 0,7; <0,02 %). Viz chemický rozbor Tab. E.1)



Obr. 5.1: Slepý vzorek sedimentace – voda Hájek

a) 0 min, b) po 5 min, c) po 10 min, d) po 3 hod

Koncentrace kontaminantů se může měnit podle aktuální situace na lokalitě (úhrn dešťových srážek atd.). Před započítáním testů je tedy nutné si připravit dostatečné množství homogenizované kontaminované vody, s kterou bude následně prováděn celý test. Pro homogenizaci vody je dostačující řádné ruční protřepání v převozních nádobách. Homogenizace je nutná i před každým nalitím vody do reakčních nádob (vzhledem k obsahu sedimentu ve vzorku). Laboratorní testy s organickými kontaminanty se provádějí ve skleněných reakčních nádobách (minimalizuje se sorpci na stěny nádoby) s těsněním např. z PTFE (polytetrafluorethylen), které s danými látkami nebude reagovat, také se minimalizuje odtěkání plynné fáze vzorku. Velikost nádoby pro kapalně vzorky se obvykle volí 250 až 1000 ml, dávkování se volí tak, aby byl minimalizován volný prostor v nádobě. Pro vzorky s obsahem HCH a CB byly zvoleny skleněné šroubovací lahve s těsněním z PTFE o objemu

1 litru. Větší objem byl zvolen z důvodu větší potřeby vzorku pro analýzu látek HCH a CB. Pro zvolený typ vsádkových testů se vzorky po celou dobu testu třepou na rotační třepače (otáčení hlava – pata, se zdržením v krajních pozicích 1 minutu) při laboratorní teplotě.

Porovnávací test obsahoval tři typy nulmocného železa lišící se svými rozměry: železné špony (makroželezo), mikroželezo a nanoželezo.

Železné špony (z průmyslového obrábění) se nedodávají ve standardizovaných velikostech. Šířka částic se pohybuje v průměru okolo 1,2 mm. Ostatní rozměry jsou již velmi rozdílné, lze nalézt velikosti od několika milimetrů, ale i 20 x 20 mm. Pro testy byly použité vhodné kombinace kousků, které co nejpřesněji odpovídaly požadovaným hmotnostem.

Použitý typ mikroželeza byl ZVI MICROSPPHERES 200 (firma BASF). Charakteristické vlastnosti: min. obsah Fe 97,5 %, max. obsah C 1,0 %, N 1,0 %, O 0,5 % a střední velikostí částic $d_{50} = 5,2 \mu\text{m}$ (hraniční mez velikosti částic, kam spadá 50 % částic).

Nanoželezo bylo použito ve formě 20% vodné suspenze nZVI, připravené z komerčního produktu NANOFER 25P (firma NANOIRON, s. r. o.), obsahující nanočástice nulmocného železa bez povrchové modifikace skladované pod inertní dusíkovou atmosférou.



Obr. 5.2: Použitá nulmocná železa

a) železné špony, b) mikroželezo, c) nanoželezo při pipetování

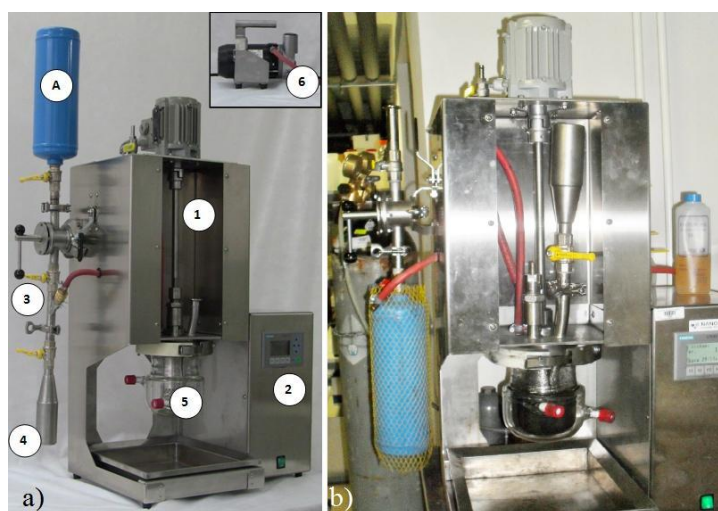
Železné špony a mikroželezo se dávkovalo pomocí vážení na analytických vahách. Připravená suspenze nZVI se dávkovala pomocí automatické pipety.

Pro všechny testy byly použity šroubovací lahve o objemu 1 litr, které byly opatřeny septem z PTFE. Lahve byly plněny 1 litrem homogenizované kontaminované vody (výsypka lomů Hájek). Pro test byly vzorky umístěny na rotační třepačku, s dobou zdržení v krajních pozicích 1 min. Analýza vzorků na obsah HCH, CB a benzen probíhala v akreditované laboratoři. Ve vzorcích se také ihned po odběru vzorků pro laboratoř měřily hodnoty pH a $\text{ORP}_{\text{měř.}}$ (přístroj WTW 350i). Přepočet $\text{ORP}_{\text{měř.}}$ na ORP_{H} (referenční vodíková elektroda) se prováděl dle rovnice $\text{ORP}_{\text{H}} [\text{mV}] = \text{ORP}_{\text{měř.}} [\text{mV}] + 220 \text{ mV}$.

Používané makro a mikro železo nebylo nutné upravovat pro testování. Nanoželezo se používalo v podobě vodné suspenze, která se připravovala z komerčně dodávaného nanoprášku (NANOFER 25P) obsahující nulmocné nanočástice železa (nZVI) bez povrchové úpravy.

5.1.1 Příprava a ověření suspenze nZVI

Suspenze nanoželeza se připravuje pro každý test nová, aby byla zaručena její čerstvost a tím dostatečná reaktivita. Připraví se vždy dostatečné množství suspenze pro celý test. Pro přípravu suspenze slouží laboratorní dispergátor (Obr. 5.3), ten je uzpůsoben k dispergaci nanočástic kovů prakticky v libovolných kapalinách [30].



Obr. 5.3: Laboratorní dispergátor a) [30]

a) Laboratorní dispergátor při přesypávání prášku z transportní nádoby: A) transportní nádoba, 1) tělo z nerezové oceli, 2) řídicí jednotka (automatická regulace otáček a řízení ochranné atmosféry), 3) dávkovací zařízení (přesun prášku z A do 4), 4) zásobník z nerezové oceli, 5) reakční nádoba z borosilikátového skla s pláštěm pro teplotní regulaci, 6) vývěva připojená k řídicí jednotce [30], b) Laboratorní dispergátor při přípravě suspenze

V našem případě se jedná o prášek nulmocného nanoželeza, distribuovaný pod názvem NANOFER 25P, dispergovaný do vody v poměru 1 : 4 (prášek : vodě), což odpovídá 20% (hmotnostní) vodné suspenzi. Připravená suspenze nZVI se skladuje v plastové nádobě (při skladování se může vyvíjet vodík) odpovídajícího objemu. Takto připravená suspenze vydrží v chladu (2 - 4°C) až 4 týdny [26]. Její stav se před použitím vždy ověřuje, aby se zaručil předpokládaný obsah nulmocného železa. Pro kontrolu správnosti dispergace se také provádí stanovení celkové koncentrace železa v suspenzi.

Ověření celkové koncentrace železa v suspenzi se provádělo rozpuštěním homogenizované suspenze nZVI v HCl. Suspenze (2 ml) se napipetuje do předem zvážené

kádinky a díky opětovnému zvážení získáme hmotnost daného objemu suspenze (lze použít pro test podílu nulmocného železa v suspenzi). K suspenzi se po stěně přidá 10 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, kádinka se přikryje hodinovým sklem, případně se přidá i 5 ml peroxidu vodíku. Po rozpuštění železa se roztok doplní na přesný objem v odměrné baňce například na 1 litr. Takto připravený roztok se změří dostupnou analytickou metodou, v našem případě na ICP-OES (emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem). Ze získaných dat se stanoví obsah celkového železa a nulmocného železa na 1 g suspenze.

Před použitím skladované suspenze nZVI je nutné ji znovu dispergovat. To se provádí například pomocí tyčového mixéru po dobu minimálně 10 minut. Stanovení podílu nulmocného nanoželeza se provádí metodou založenou na měření objemu vodíku vznikajícího při reakci nulmocného železa s hydrogensíranem draselným dle rovnice:



ze stechiometrie (za standardních podmínek) odpovídá 1 mol Fe(0) (nulmocného železa) 1 mol H₂, tj. 55,85 g Fe(0) odpovídá 22,41 dm³ H₂. Tato reakce byla prováděna v komerčně dodávaném nZVI TESTERu (firma NANOIRON), sestaveného dle Obr. 5.4 b).



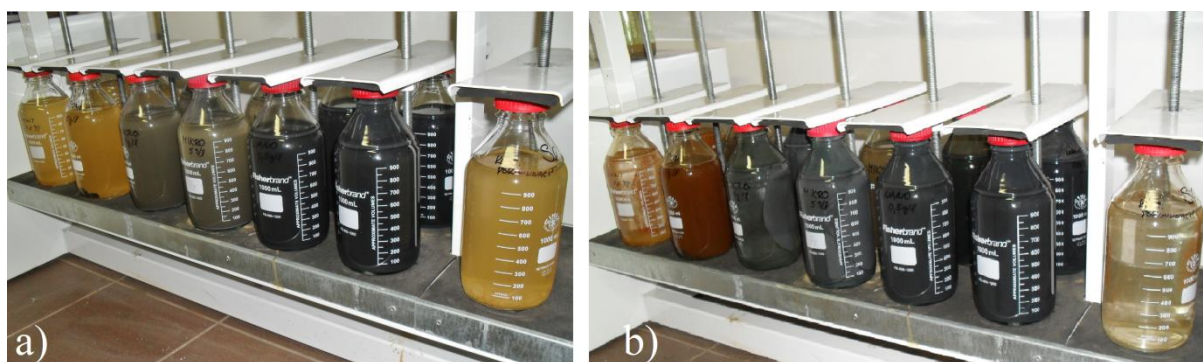
Obr. 5.4: Práce se suspenzí nZVI

a) Homogenizace suspenze nZVI tyčovým mixérem, nádoba na uchování suspenze, b) nZVI TESTER při aplikaci suspenze nZVI

Test se provádí naplněním odměrného válce demineralizovanou vodou (zvednutí zásobní lahve nad úroveň válce) na úroveň 0 ml a následným zavřením dolního kohoutu. Reakční nádobka se naplní přibližně 40 ml vody a cca 5 g KHSO_4 . Homogenizovaná suspenze nZVI se odebere injekční stříkačkou (2-3 ml) a po nasazení jehly se set zváží. Suspenze se aplikuje skrze těsnící uzávěr do reakční nádobky a otevře se spodní kohout trubice. Vodík vyvíjející se při reakci začne vytlačovat vodu z válce. Za občasného promíchání reakční nádobky necháme reakci probíhat do ustálení hladiny vody ve válci. Po ukončení reakce odečteme objem vyvinutého vodíku tak, že srovnáme hladiny v odměrném válci a zásobní lahvi. Na konec vyjmeme injekční stříkačku a zvážíme ji. Odečtením hmotností plné injekční stříkačky a stříkačky po reakci dostaneme hmotnost aplikované suspenze nZVI. Pro dosažení lepších výsledků je vhodné odečíst objem aplikované suspenze od objemu vyvinutého vodíku. Z naměřeného objemu vodíku lze zpětně dopočítat hmotnost $\text{Fe}(0)$ v suspenzi.

5.2 Porovnávací test různých druhů nulmocných želez

Tento test sloužil k porovnání různých typů nulmocných želez. Byly zde použity tři různé velikosti železných částic v podobě železných špon, mikroželeza a vodné suspenze nZVI.



Obr. 5.5: Porovnávací test: a) 0.den, b) 6.den
Vzorky první řada zleva: 2 x špony, 2x mikro- Fe, 2x nano-Fe, 1x slepý vzorek

Porovnávací test byl nasazen ve čtyřech koncentracích (0,5; 1; 5 a 20 g/l) pro makroželezo (železné špony) a mikroželezo, také ve čtyřech koncentracích pro nanoželezo (0,2; 0,5; 1; 5 g/l) a doplněn jedním slepým vzorkem (společný pro všechny typy želez). Složení reakční lahve bylo vždy 1 litr kontaminované vody doplněné odpovídajícím množstvím nulmocného železa. Test se prováděl na rotační třepačce, kde byly umístěny vzorky po dobu 6 dní.

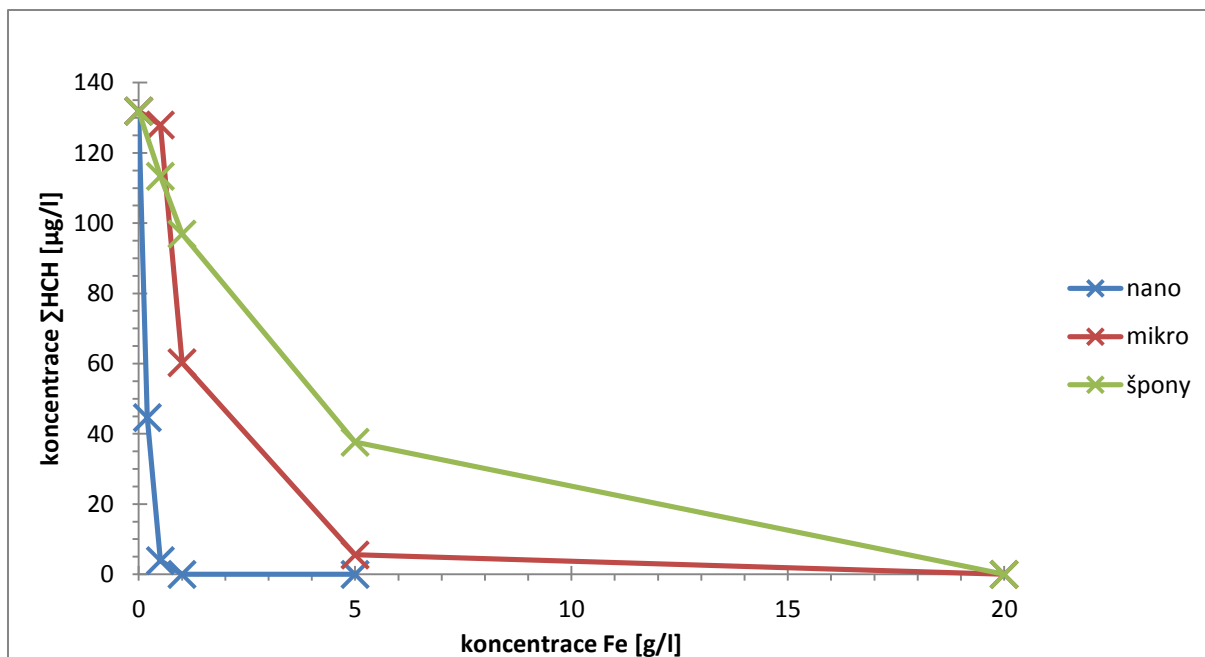


Obr. 5.6: Změny vzorků – porovnávací test

a) 0.den - vzorky první řada zleva: 2 x špony, 2x mikroFe, 2x nanoFe, 1x slepý vzorek, b) 6.den – nanoFe řazené zleva od nejvyšší po nejnižší konc. Fe, c) 6.den – mikroFe řazené zleva od nejvyšší po nejnižší konc. Fe, d) 6.den – železné špony řazené zleva od nejvyšší po nejnižší konc. Fe, e) 6.den – slepý vzorek (bez přidání Fe)

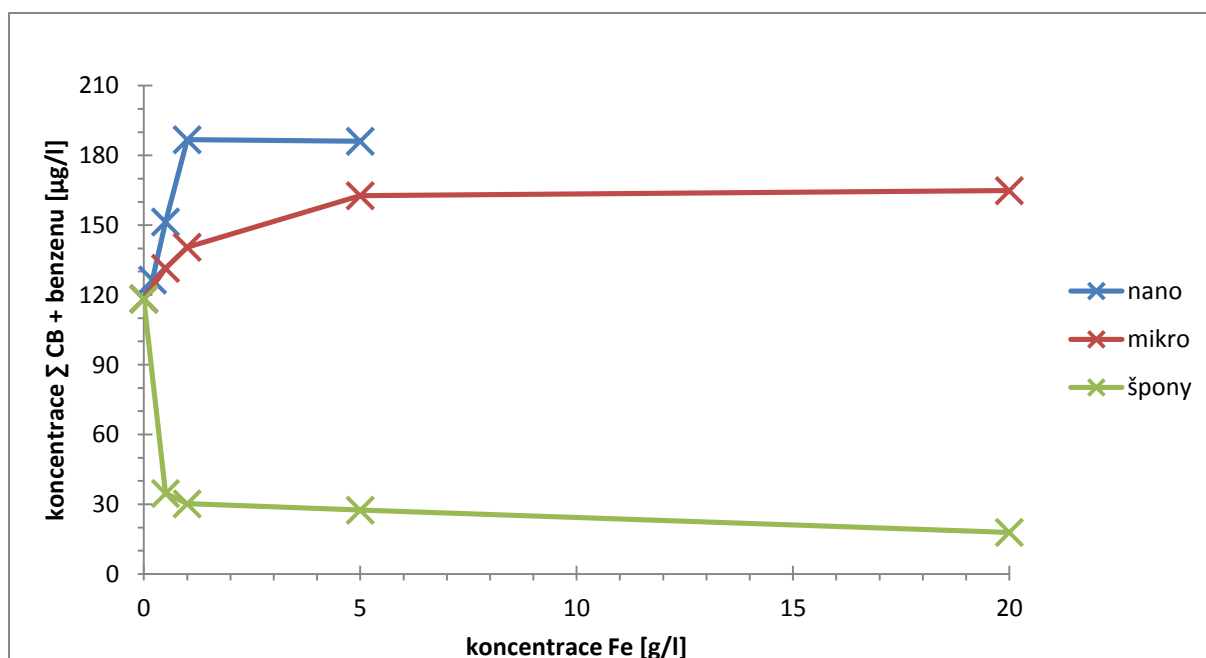
Při testech docházelo k pozorovatelným změnám na charakteru vzorků. Významný byl například vývoj plynů v reakčních lahvích (nejvíce u mikroželeza). V nádobách docházelo k oxidaci nulmocného železa na železité oxidy či hydroxi-oxidy, které mají červenou až oranžovou barvu. Za zmínku zde stojí úplné rozpuštění železných špon pro dvě nejnižší nasazené koncentrace. Tento jev nebyl způsoben nízkou hodnotou pH vzorků (6,5 jednotky), ale vlivem chemických reakcí s kontaminanty. Dále bylo vidět, že kontaminovaná voda obsahovala množství nerozpuštěných látek, které díky třepání koagulovaly, to je patrné na slepém vzorku. V reakčních nádobách se železem docházelo ke stejnému jevu společně s usazováním železa na bočních stěnách nádoby (Obr. 5.6, c – nejnižší koncentrace).

Z výsledků porovnávacího testu, při kterém se zkoumal vliv typu a koncentrace nulmocného železa na odbourávání HCH a vznik degradačních produktů (CB + benzen), byly sestaveny grafy, které jsou uvedeny v následujících stranách. Grafy a tabulky jednotlivých izomerů HCH a kongenerů CB jsou uvedeny v příloze C.



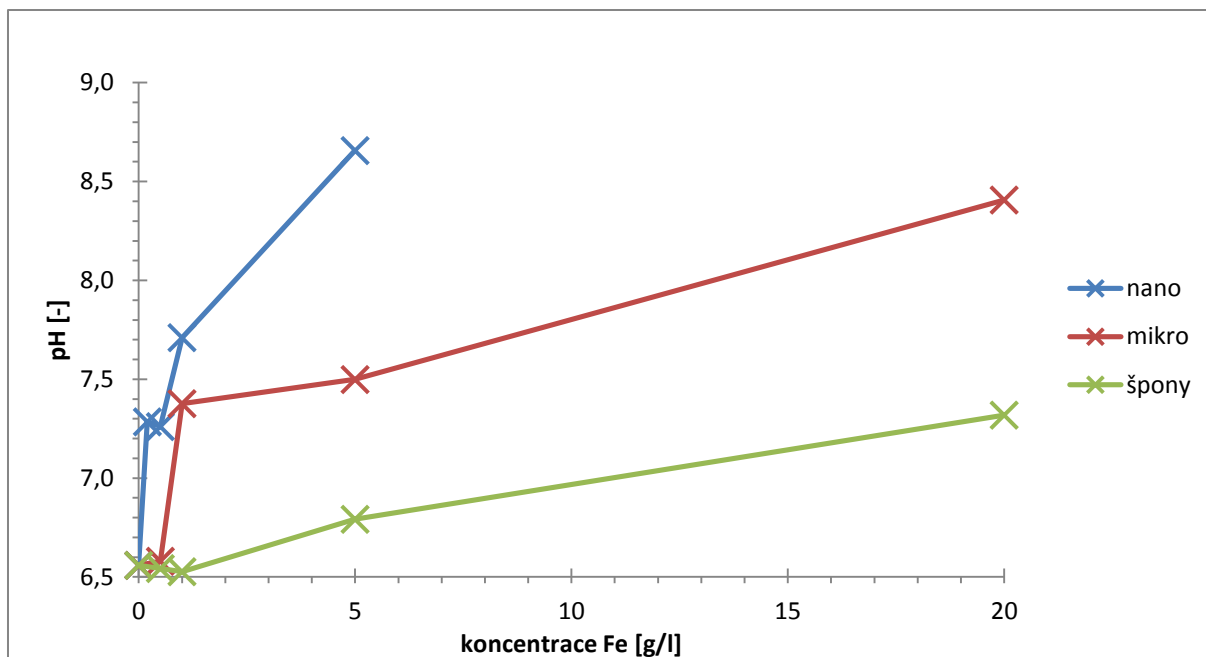
Graf 5.1: Závislost odbourávání sumy izomerů HCH na typu a koncentraci Fe

Graf 5.1 představuje závislost odbourávání sumy HCH na typu a koncentraci použitých želez. Vidíme, že pokles obsahu sumy HCH je závislý na velikosti částic použitých želez. Nejvyšší účinnost při odbourávání HCH byla zjištěna pro nanoželezo, které v koncentraci 1 g/l odstranilo 100 % sumy HCH. Oproti tomu ve stejné koncentraci (1 g/l) odstranilo mikroželezo 54,3 % sumy HCH a železné špony pouze 26,5 % sumy HCH. Téměř 100% účinnost odbourání HCH (95,8%) poskytlo mikroželezo při koncentraci 5 g/l. Pro železné špony bylo dosaženo 100% účinnosti až při koncentraci 20 g/l. V závislosti na rostoucí koncentraci železa byly jednotlivé izomery HCH odbourávány (nejúčinněji po nejméně účinně): železné špony: $\gamma > \alpha > \beta > \delta > \epsilon$, mikroželezo: $\gamma > \alpha > \beta > \delta > \epsilon$ a nanoželezo : $\alpha = \beta = \gamma > \epsilon > \delta$,



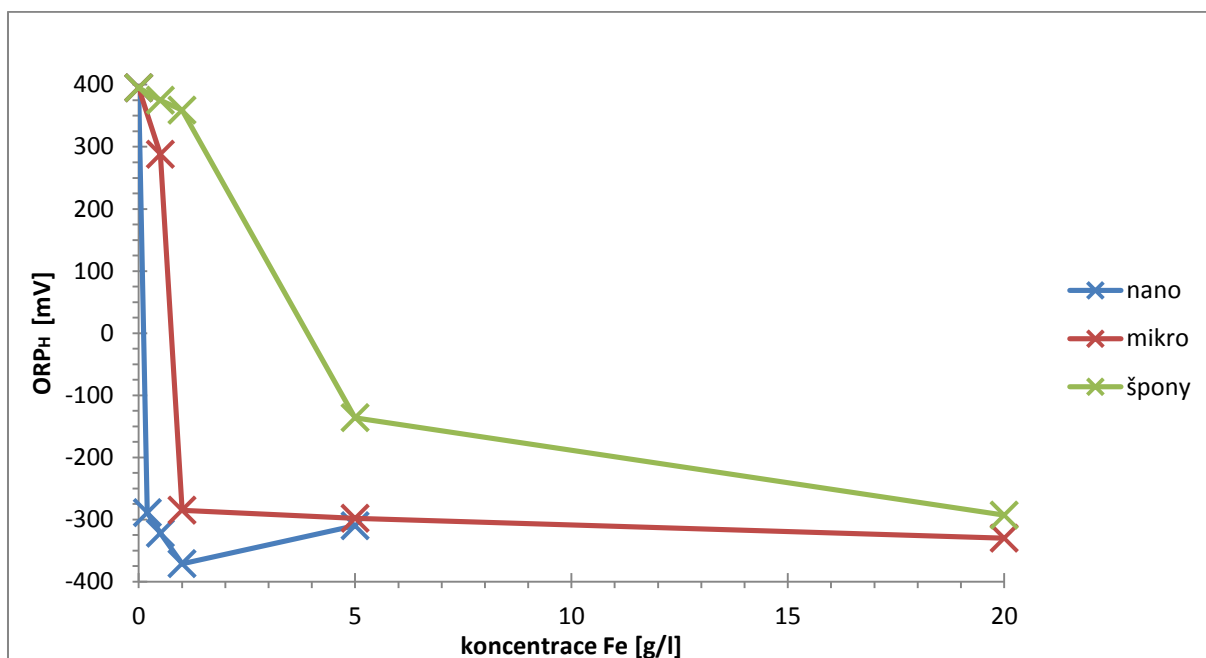
Graf 5.2: Závislost koncentrace sumy CB + benzenu na typu a koncentraci Fe

Graf 5.2 ukazuje vývoj sumy chlorbenzenů s benzenem na typu a koncentraci železa. Sledované látky jsou v původním vzorku a také mohou vznikat jako degradační produkty HCH [10], [3]. Vidíme zde až 57 % nárůst Σ CB + benzenu (pro nanoželezo o koncentraci 1 a 5 g/l oproti původnímu obsahu). Hlavní podíl nově vzniklých produktů tvořil MCB, jeho koncentrace vzrostla téměř o 80 %, dále převládal především 1,2-DCB, 1,2,4-TCB a vznikající benzen (nebyl přítomen ve slepém vzorku). Nárůst degradačních produktů (především MCB, benzen) o 37 a 39 % prokázaly i dvě poslední koncentrace mikroželeza. Železné špony projevily nejmenší schopnost odbourání HCH. Z tohoto předpokladu je možné usuzovat, že rozklad hexachlorcyklohexanů nepostupoval až do vzniku chlorovaných benzenů (resp. benzenu) a mohl se zastavit již u méně chlorovaných cyklohexenů a jim podobným látkám. Tyto možné meziprodukty však nebyly předmětem stanovení a jejich existence tak není prokazatelná. Při koncentraci 5 g/l železných špon se odbouralo (71 % HCH) 90 % DCB a 90 % TCB a po reakci bylo detekováno 22 µg/l MCB, který se v původním vzorku nevyskytoval, viz příloha C. Ve všech provedených testech zůstaly koncentrace TeCB, PeCB, HCB stejné (pod hranicí detekce, nebo těsně nad ní).



Graf 5.3: Závislost pH na typu a koncentraci Fe

Hodnota pH se u všech vzorků zvýšila pro nanoželezo o 2,1, pro mikroželezo o 1,8 jednotky a pro železné špony o 0,8 jednotky. První koncentrace u mikroželeza a první tři koncentrace u železných špon však nepřekročily hodnotu pH=7. U prvních dvou koncentrací železných špon nebyl detekován žádný růst pH.



Graf 5.4: Závislost ORP_H na typu a koncentraci Fe

Graf 5.4 znázorňuje pokles ORP_H , které zde koresponduje s účinností odbourávání ΣHCH , kdy s nižším dosaženým ORP_H (vyšší redukční účinek) roste účinnost odbourávání kontaminantů.

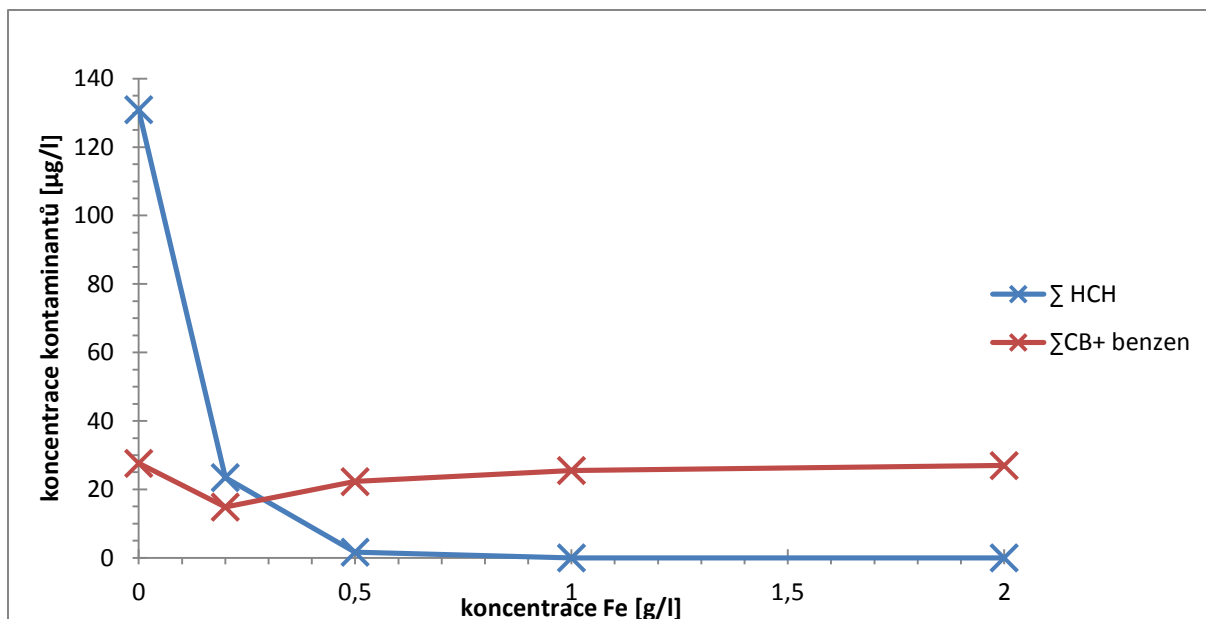
5.3 Koncentrační test s nZVI

Pro koncentrační test bylo zvoleno nanoželezo, které vyšlo z porovnávacího testu jako typ s nejvyšší účinností odstraňování ΣHCH i při nízkých koncentracích. Ze standardní metodiky byly pro test zvoleny čtyři koncentrace (0,2; 0,5; 1 a 2 g/l) a slepý vzorek. Testy opět probíhaly na 1 litru kontaminované vody s přidáním požadované koncentrace nanoželeza. Vzorkovnice byly umístěny na rotační třepačce po dobu 7 dnů.



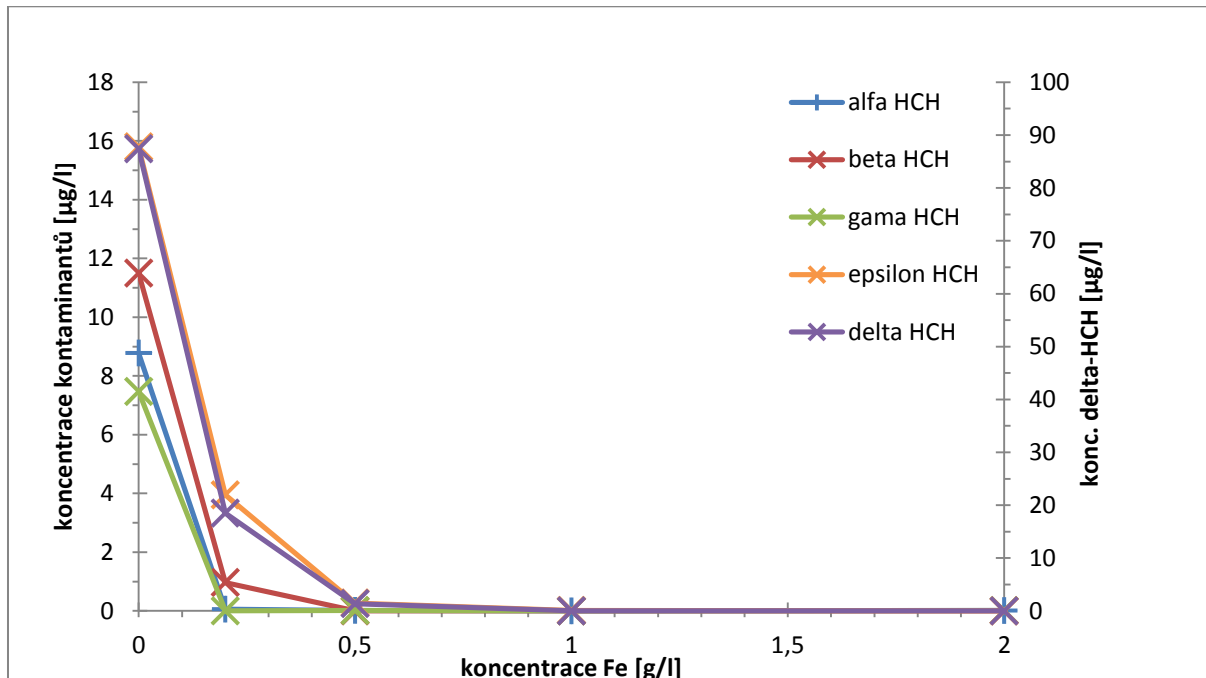
Obr. 5.7: Koncentrační test po 7 dnech

a) vzorky ihned po sejmutí z třepačky (řazení zleva 0,2; 0,5; 2 a 1 g/l), b) vzorky po 10 min (řazení zleva slepý, 0,2; 0,5; 2 a 1 g/l), c) zbytek ze vzorků po odběru na analýzu – okamžitá oxidace Fe na stěnách na vzduchu



Graf 5.5: Závislost koncentrace Σ HCH a Σ CB+ benzenu na koncentraci Fe

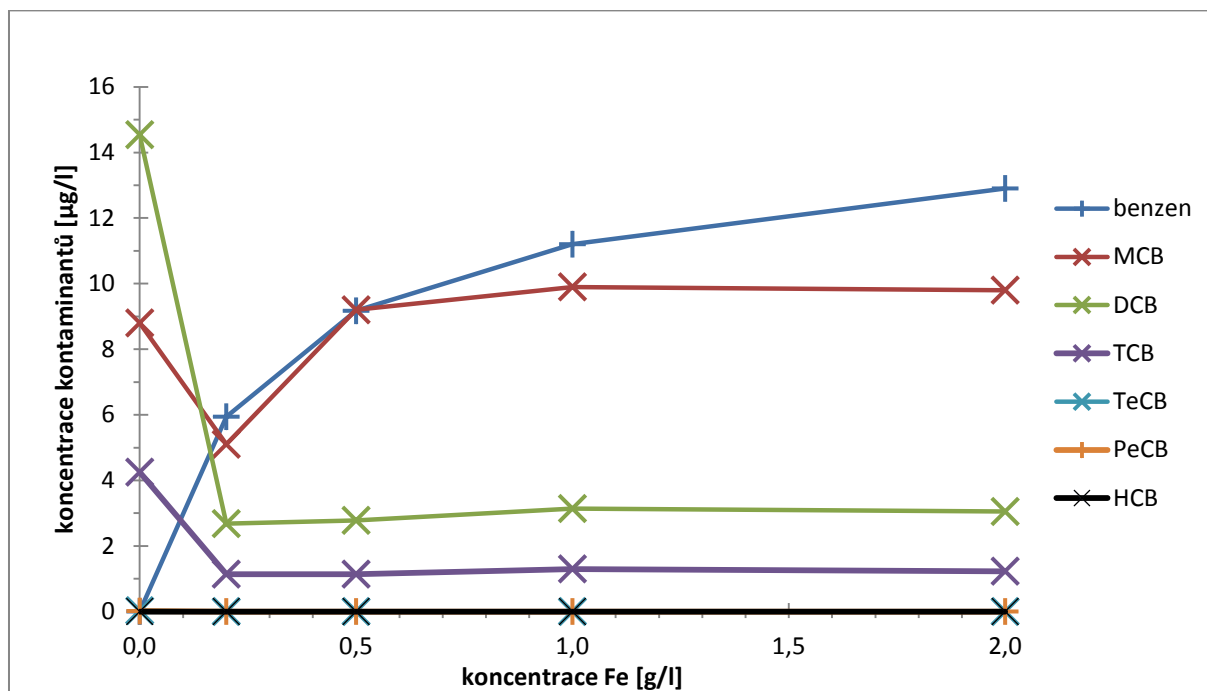
Graf 5.5 znázorňuje závislosti sumy HCH a sumy CB+benzenu na koncentraci přidaného nanoželeza: Na grafu je viditelný strmý pokles koncentrace kontaminantů (HCH) v oblasti 0 – 0,5 g/l. Pro koncentraci 0,2 g/l Fe bylo odstraněno 82 % HCH a v koncentraci 0,5 g/l Fe 99 % původního obsahu HCH



Graf 5.6: Závislost koncentrace izomerů HCH na koncentraci nanoFe

Graf 5.6 znázorňuje koncentrace jednotlivých izomerů HCH. Účinnější degradace izomerů HCH (z procentuálního hlediska) v tomto testu byla (od nejsnadněji

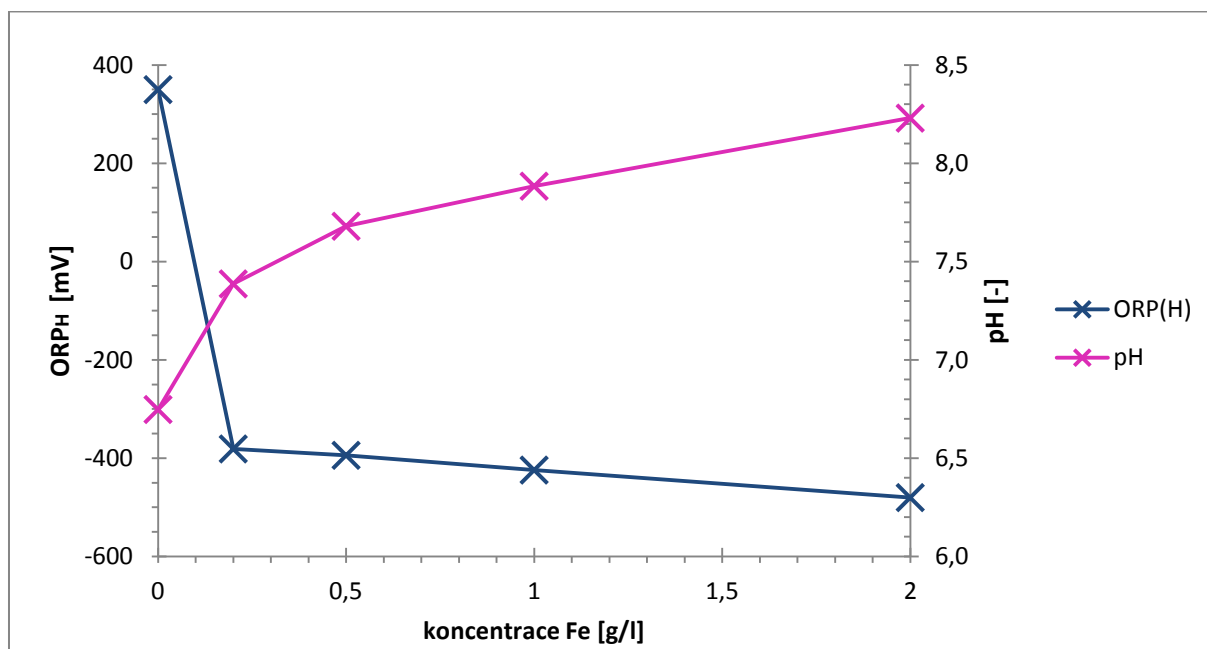
degradovatelného izomeru po nejhůře degradovatelný) pro $\alpha \approx \gamma \approx \beta > \delta > \epsilon$. Tento trend odpovídá i studii [10], kde se měření s nanoželezem provádělo na kontaminované vodě s obsahem HCH, zjištěný trend byl $\gamma \cong \alpha > \beta > \delta$, tato studie nezkoumala izomer ϵ -HCH. Cílem koncentračního testu je zvolit takovou koncentraci železa, pro kterou bude při kinetickém testu možné sledovat postupný vývoj koncentrace kontaminantů. V našem případě je to koncentrace 0,2 g/l nanoželeza.



Graf 5.7: Závislost koncentrace CB a benzenu na nanoFe

Graf 5.7 zobrazuje vývoj koncentrací jednotlivých kongenerů CB a benzenu v závislosti na množství použitého železa. Maximální efekt nastává už pro koncentraci 0,2 g/l železa. Při této koncentraci je vidět pokles koncentrace MCB, DCB, TCB a nárůst koncentrace benzenu. Pro další zvyšování koncentrace nanoželeza již odbourávání DCB a TCB stagnuje, ale obsah MCB a benzenu narůstá. Z těchto výsledků však nelze usoudit, zda vznikající benzen a MCB jsou degradačními produkty izomerů HCH nebo DCB či TCB. V systému s obsahem HCH a CB, při reakci se železem, nelze stanovit procentuální odbourání původních CB. Při této reakci dochází paralelně k odbourávání HCH i CB, CB se však odbourávají pomaleji než HCH z důvodu aromatického kruhu v molekule [26]. Při dechloraci HCH vznikají méně chlorované alifatické cyklické látky například pentachlorcyklohexen [32] (nejsou součástí analýzy), které jsou (při dostatečné účinnosti nulmocného železa) dále dechlorovány a tudíž doplňují původní obsah CB. Nově vzniklé CB

mohou být také déle odbourávány, a tudíž se procentuální zastoupení CB v systému neustále mění z důvodů jejich paralelního vzniku a zániku.



Graf 5.8: Závislost ORP_H a pH na koncentraci nanoFe

Vývoj hodnot pH i ORP_H odpovídá obvyklým trendům při použití nanoželeza. Hodnota pH se u všech vzorků zvýšila tak, že přešla z původně mírně kyselé oblasti do oblasti zásadité. U hodnoty ORP_H došlo k poklesu až o 800 mV a to už pro přídavek 0,2 g/l nanoželeza.

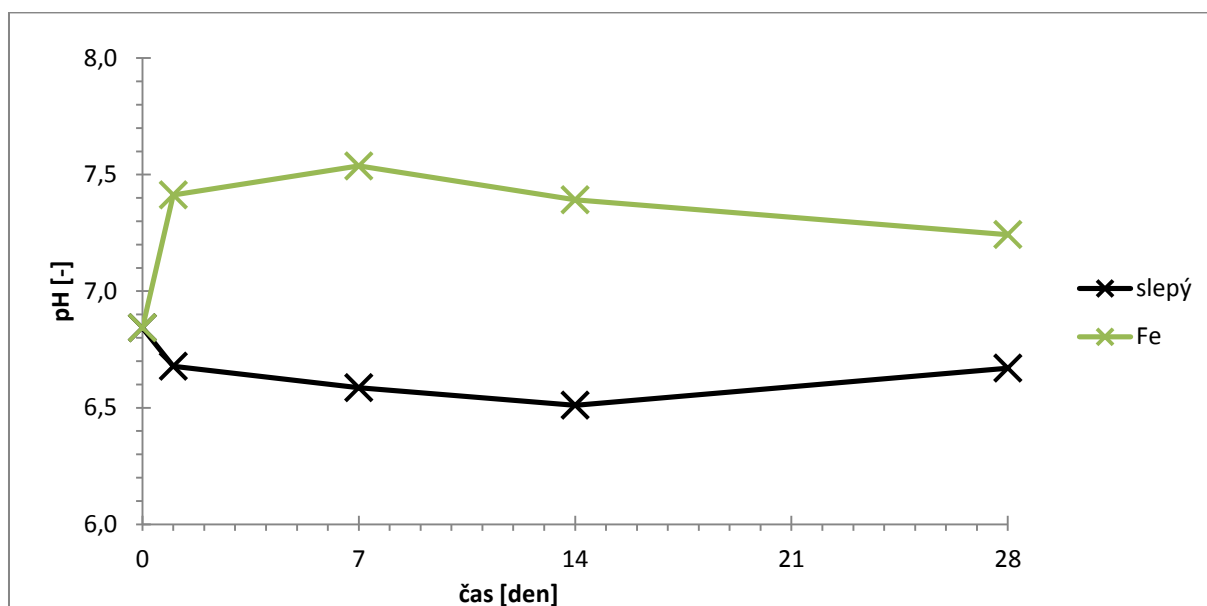
5.4 Kinetický test s nZVI

Pro kinetický test byla zvolena koncentrace nanoželeza 0,2 g/l, tato koncentrace odpovídá v koncentračním testu oblasti částečného odbourání izomerů HCH (s celkovou degradací izomerů α a γ). Odběr vzorků byl stanoven na 4 časy (1; 7; 14 a 28 dnů), které by měly dostatečně pokrýt všechny důležité kinetické momenty odbourávání HCH. Testy probíhaly na 1 litru kontaminované vody s přidáním požadované koncentrace nanoželeza. Vzorkovnice byly umístěny na rotační třepače po celou dobu testu.



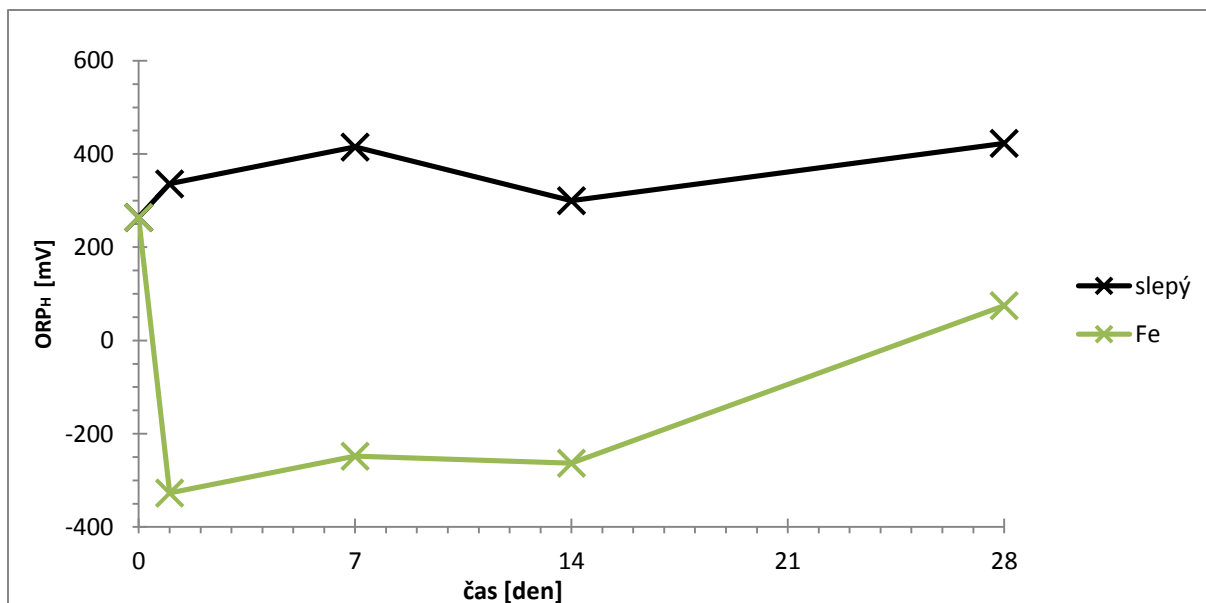
Obr. 5.8: Vzorky kinetický test

a) vzorky s nadávkovanou suspenzí nZVI, před promícháním, b) 0. den vzorky na rotační třepačce, c) 21 .den vzorky na rotační třepačce



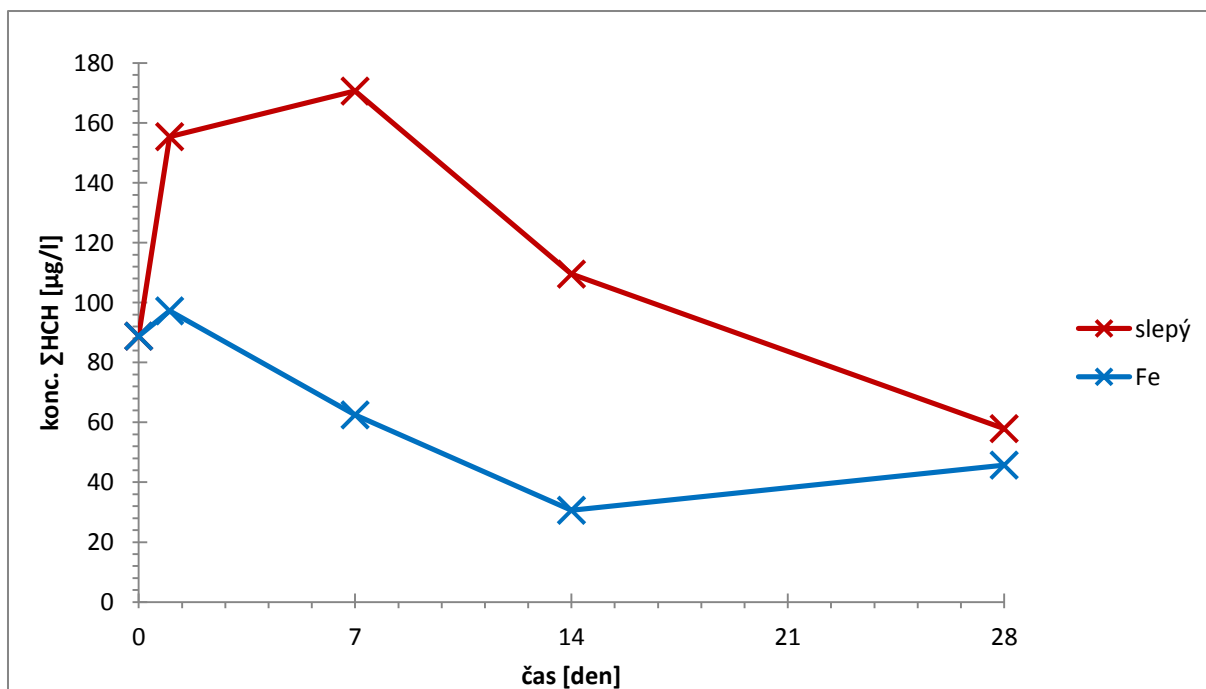
Graf 5.9: Časový vývoj pH pro slepý vzorek a vzorek s Fe

Graf 5.9 ukazuje srovnání vývoje pH pro slepý vzorek a vzorek se železem. V čase 1. den je patrný skokový nárůst pH u vzorku se železem o 0,6 jednotky, který je typický pro přidání nanoželeza do vody. Pro slepý vzorek zůstala hodnota pH bez významných změn.



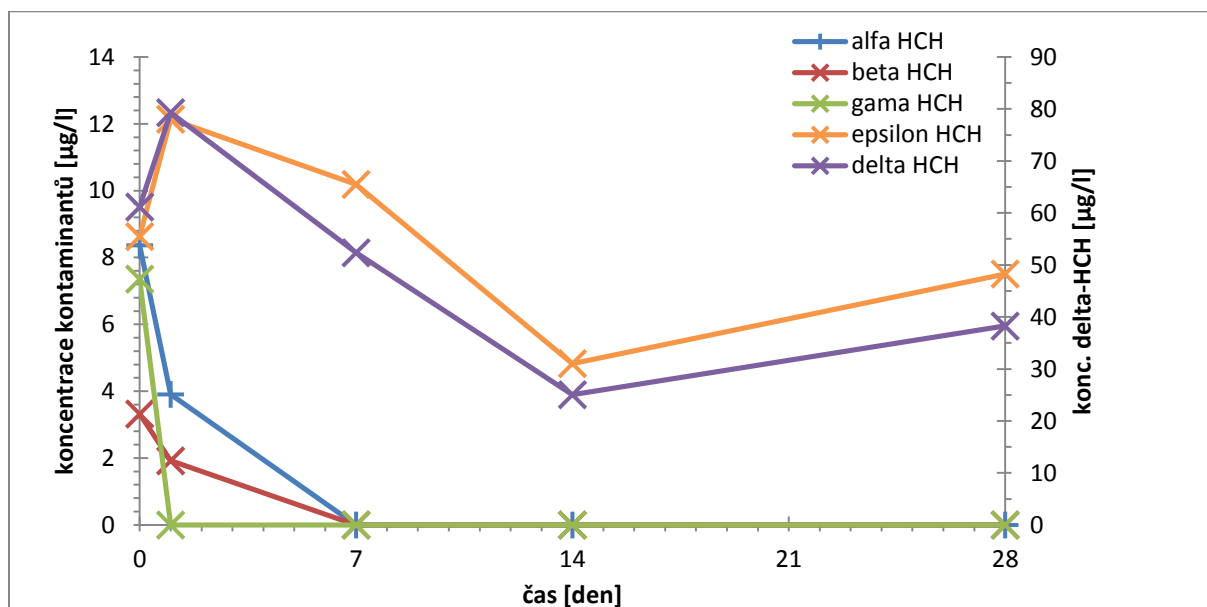
Graf 5.10: Časový vývoj ORP_H pro slepý vzorek a vzorek s Fe

Vzorek se železem se v kinetickém testu projevil charakteristickým poklesem ORP_H po přidání nanoželeza. Pokles mezi 0. a 1. dnem byl -590 mV. Pozvolný návrat směrem k původní hodnotě ORP_H naznačuje vyčerpání redukční kapacity nanoželeza, kterou je možné pozorovat na stagnaci odbourávání sumy HCH pro vzorek s obsahem železa po cca 14 dnech průběhu testu. (Graf 5.11). Hodnota ORP_H pro slepý vzorek pozvolna narůstala v průběhu testu.



Graf 5.11: Časová závislost odbourávání ΣHCH pro slepý vzorek a vzorek s Fe

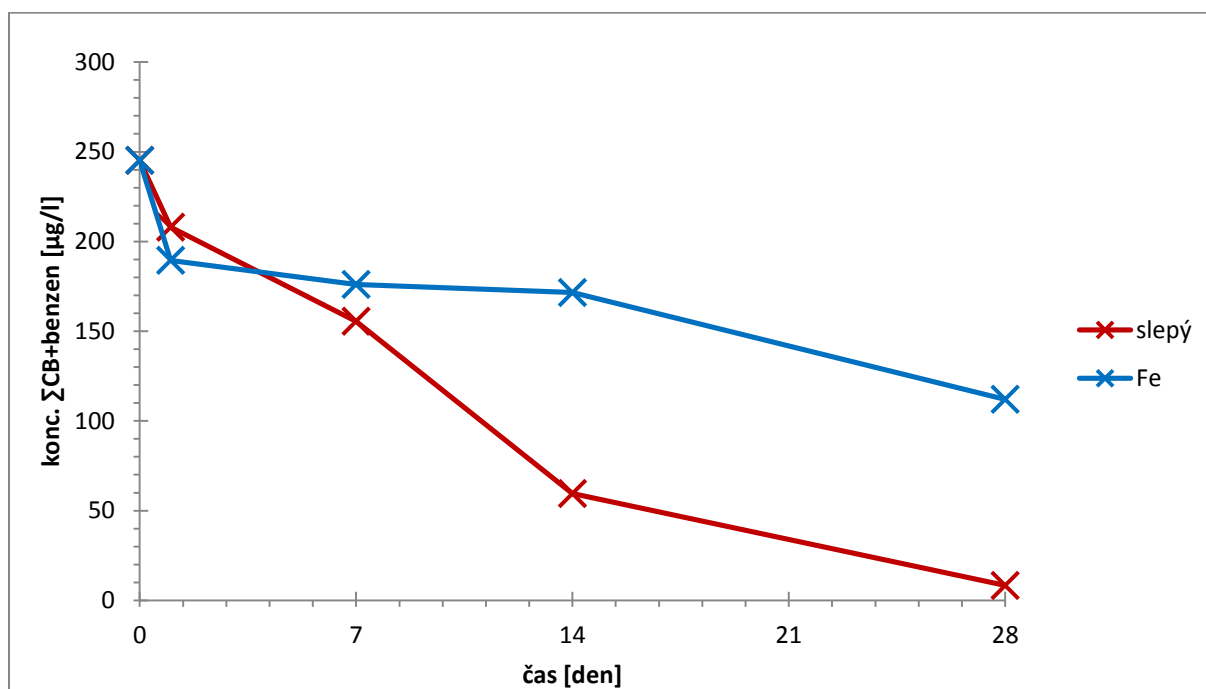
Ve slepém vzorku pravděpodobně pokračoval chemický či biologický vývoj (viz podkapitola 1.1.5) procesů, které spolu se sorpcí na sediment, přítomný ve vzorku, mohly způsobit pokles obsahu HCH ve slepém vzorku a to zejména v posledních 14 dnech trvání testu. Možným opatřením, jak zabránit biodegradaci, by mohlo být přidání azidu sodného [10]. Vliv sorpce by bylo možné eliminovat filtrací vzorku před nasazením testu, ovšem na úkor ztráty těkavějších složek vzorku (benzen, MCB, DCB).



Graf 5.12: Časový vývoj koncentrace izomerů HCH vzorek s 0,2 g/l Fe

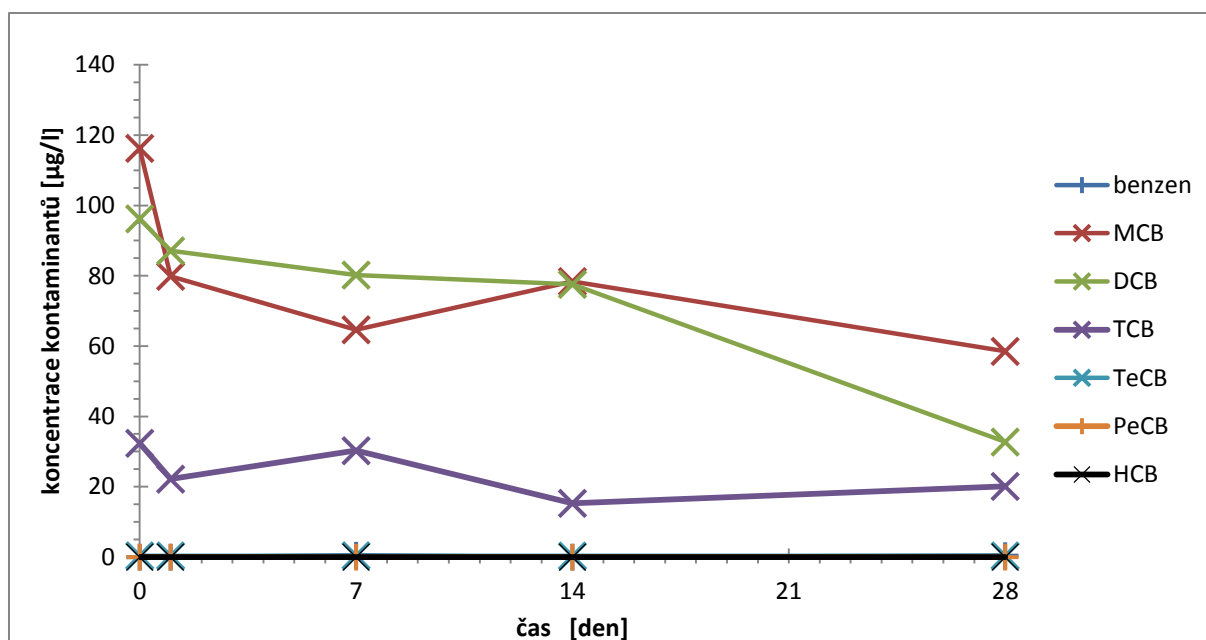
Graf 5.12 znázorňuje časovou závislost odbourávání jednotlivých izomerů HCH při koncentraci 0,2 g/l nanoželeza. Zásadní se zdá být vývoj po 1. dni průběhu testu, kdy došlo k výraznému úbytku všech izomerů a to v pořadí (od největšího procentuálního úbytku izomeru po nejmenší) γ (100%) > α (53%) > β (42%). Odbourávání izomerů epsilon a delta vykazovalo jiný trend. Po 14 dnech testu bylo odbouráno 59 % izomeru delta a 44 % izomeru epsilon. Rychlost odbourávání pro izomery tedy probíhá v pořadí $\gamma > \alpha > \beta > \delta > \epsilon$. Při koncentraci 0,2 g/l nanoželeza se po 7 dnech odbouralo 100 % HCH izomerů alfa, beta a gama, po 28 dnech se však odbouralo pouze 13 % izomeru epsilon a 37 % izomeru delta. Příčin tohoto jevu může být několik. Delta izomer byl v původním vzorku vody obsažen téměř z 69 %, proto společně s jeho možnou vyšší stabilitou docházelo k jeho pomalejšímu odbourávání do chvíle, kdy již byla vyčerpána redukční schopnost železa. Oproti tomu epsilon izomer nebyl zastoupen ve výrazně vyšší koncentraci než izomery ostatní, ale přesto jeho odbourávání bylo nejméně účinné. Vysvětlení této události může být nejvyšší chemická stálost izomeru epsilon při reakci s nanoželezem nebo izomerace ostatních izomerů HCH na izomer epsilon (není literárně doloženo). Z naměřených dat však nelze potvrdit ani vyvrátit předložené domněnky.

Na základě vývoje hodnoty ORP_H , došlo zřejmě po 14 dnech k vyčerpání redukční síly železa, dá se tedy očekávat, že již reakce nanoželeza s HCH nebude dále probíhat a koncentrace izomerů delta a epsilon tedy nebude výrazněji klesat.



Graf 5.13: Časová závislost koncentrace $\Sigma CB+benzen$ pro slepý vzorek a vzorek s Fe

Graf 5.13 ukazuje srovnání vývoje koncentrace sumy CB a benzenu vzorků s a bez použití nanoželeza. Zde se taktéž potvrzuje domněnka o přirozeném odbourávání kontaminantů ve slepém vzorku. Celkový pokles sumy CB a benzenu ve slepém vzorku byl 97%. Vzorek se železem vykazoval rychlý pokles koncentrace kontaminantů (23 %) v prvním dni, což koresponduje s rychlým poklesem ORP_H . V dalších 14 dnech nebyl již pokles tak výrazný (9 %). V těchto dnech se již pravděpodobně dostavil účinek odbourávání HCH, které v prvním kroku probíhá na neanalyzované produkty (alifatické chlorované cykly) a následnou degradací těchto produktů vznikají již analyzované látky v podobě CB a benzenu, které tak doplňují sumu CB a benzenu. Odbourávání chlorovaných benzenů je totiž časově náročnější než odbourávání HCH [26]. Celkový úbytek sumy CB a benzenu činil pro celý časový vývoj 54 %.



Graf 5.14: Časový vývoj koncentrace CB a benzenu vzorek s 0,2 g/l Fe

Graf 5.14 ukazuje časový vývoj koncentrací jednotlivých chlorbenzenů a benzenu u vzorků s obsahem nanoželeza. V prvním dni nastal pokles koncentrace MCB o 31 %, DCB o 9 % a TCB o 31 %. Tento pokles byl patrný pravděpodobně díky delší časové náročnosti odbourávání degradačních zbytků HCH na CB, takže nedošlo k vyrovnávání úbytku chlorbenzenů doplněním chlorbenzeny nově vzniklými z rozpadu HCH. Chlorbenzeny TeCB, PeCB, HCB se ve všech časech pohybovaly pod detekčním limitem nebo těsně nad ním (1,2,3,4-TeCB). V následujících časech již pravděpodobně v systému probíhaly dva děje: vznik CB z odbourávání HCH a zánik CB odbourávaných pomocí železa. Nelze proto přesně vypočítat procentuální úbytek původních CB. Jsou zde vidět znaky postupné dechlorace CB. Sedmý den se projevil nárůst TCB o 36 % (oproti hodnotě času 1. den), který mohl pocházet z výrazného úbytku α , β , γ , δ -HCH z 1. – 7. dne testu. Čtrnáctý den stagnoval pokles DCB, který byl doplněn nárůstem koncentrace MCB o 21 % (oproti hodnotě ze 7. dne), společně s 49 % (oproti hodnotě 7. dne) úbytkem koncentrace TCB. V posledním čase se taktéž můžeme domnívat, že výrazný pokles DCB byl doprovázen vznikem MCB a proto nenastal jeho výrazný pokles koncentrace.

6 Validace analytického stanovení HCH a CB

Vzhledem k náročnosti zavedení analytického postupu HCH a CB metody SPME (solid phase microextraction = mikroextrakce tuhou fází), byla pro tuto práci využita analytická metoda extrakce kapalina-kapalina, která vycházela z normy ČSN EN ISO 6468 – Jakost vod - Stanovení některých organochlorových insekticidů, polychlorovaných bifenyků a chlorbenzenů - Metoda plynové chromatografie po extrakci kapalina-kapalina [21]. Tato metoda se využívala pro stanovení 5 izomerů hexachlorcyklohexanu (α , β , γ , δ , ϵ) a méně těkavých chlorovaných benzenů (1,3-dichlorbenzen, 1,2-dichlorbenzen, 1,2,4-trichlorbenzen, 1,2,3-trichlorbenzen, 1,3,5-trichlorbenzen, 1,2,3,5- & 1,2,4,5-tetrachlorbenzen, 1,2,3,4-tetrachlorbenzen, pentachlorbenzen, hexachlorbenzen). Tato metoda je obecně použitelná pro pitnou, podzemní i odpadní vodu.

Principem stanovení extrakce kapalina-kapalina je použití extrakčního rozpouštědla sloužícího k převedení a zkoncentrování málo těkavých látek. Látky převedené do rozpouštědla se následně analyzují plynovou chromatografií s hmotnostním detektorem metodou kapalného nástřiku. Benzen, monochlorbenzen a dichlorbenzeny jsou těkavé látky, k analýze se proto extrakce kapalina-kapalina nepoužívá a látky jsou analyzovány přímo ze vzorků (bez předešlých úprav) na plynovém chromatografu s hmotnostním detektorem metodou headspace.

Normovaná metoda byla pozměněna, účinnost navržených změn bylo nutno ověřit - validovat. Modifikace spočívaly v omezení počtu extrakčních kroků, v množství použitého extrakčního rozpouštědla a v rozdílném způsobu třepání.

6.1 Modifikovaný postup extrakce kapalina-kapalina

Vzorek dle normy není nutné před samotným postupem nijak upravovat. Pro jednu analýzu je nutný objem alespoň 1 l zkoumané vody.

Pro extrakci se připraví vzorkovnice (zábrusová lahev), která se naplní 1 litrem vzorku (zkoumaná voda). Pro odměření zkoumané vody se používá odměrný válec či vážení, je však vhodné, si pro všechny testy zvolit jeden postup a ten nadále dodržovat, v našem případě se osvědčilo vážení. K extrakci se použije vhodné extrakční činidlo, v našem případě hexan. Do vzorkovnice s odměřeným množstvím zkoumané vody (1 litr \cong 1000 g) se přidá 10 ml hexanu. Lahev se následně uzavře zábrusovou zátkou a hrdlo se obalí parafilmem. Takto připravený vzorek se umístí na rotační třepačku a nechá se zde do druhého dne (min. 12 hodin při nejvyšší rychlosti (10 ot/min).

Separace hexanu (vrchní fáze) se provádí pomocí mikroseparatoru se stříčkou (nástavec pro separaci fází lehčích než voda). Objem vzorkovací lahve se přiměřeně doplní demineralizovanou vodou (po spodní okraj hrdla nádoby), tak aby šel pohodlně nasadit mikroseparator a neunikla žádná kapalina. Posléze se stříčkou s demineralizovanou vodou plní objem mikroseparatoru a simultánně se jímá lehčí fáze, která je vytlačovaná vodou, tj. hexan (Obr. 6.1 - c). Hexan se jímá do vialek, které jsou naplněny cca 1 g aktivovaného Na_2SO_4 (aktivovaný zahřátím na $500\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu cca 5 h, zchladlý na $200\text{ }^\circ\text{C}$ (v peci) a vychladlý v exsikátoru). Vialky se sušidlem Na_2SO_4 jsou před odběrem hexanu zváženy a jejich váha je zaznamenána pro pozdější výpočty. Po odběru hexanu do vialky se sušidlem se celek znovu zváží a z rozdílu hmotností před a po odběru hexanu se vypočte objem odebraného hexanu ($\rho_{\text{hexan}} = 0.6548 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$). Tento výpočet slouží pro orientaci v množství odebraného hexanu. Vialky se sušidlem a odebraným hexanem necháme cca 5 min odstát a posléze odebereme 5 ml hexanu (bez sušidla) do kalibrované zkumavky s ryskou na 1 ml.



Obr. 6.1: Postup extrakce

a) vzorky před třepáním, b) vzorky po třepání, c) odběr hexanu pomocí mikroseparatoru, d) zkoncentrování vzorků - odfoukáním

Zkoncentrování extraktu hexanu probíhá v kalibrovaných zkumavkách, do kterých se nadávkuje 5 ml extraktu hexanu. Odfoukáním dusíkem se původní objem zkoncentruje na 1 ml. Takto zkoncentrovaný vzorek se přelije do vialky odpovídajícího objemu a typu chromatografického stanovení (pro kapalný nástřik).

6.2 Validace modifikovaného postupu

Validace modifikovaného postupu spočívala v ověření opakovatelnosti, výtěžnosti a ve způsobu třepání na vzorcích vody z lokality Hájek. Validace metody těkavých chlorbenzenů (MCB, DCB) a benzenu se neprováděla, protože tato metoda se v laboratoři již používá a validována byla již v minulosti.

Prvním krokem bylo stanovení opakovatelnosti pro daný způsob metody. Zkouška spočívala v provedení modifikované metody stanovení HCH a CB s 9 identickými vzorky a statistických výpočtů (podle postupů uvedených v D).

Tab. 6.1: Opakovatelnost HCH

číslo vzorku	alfa HCH [μg/l]	beta HCH [μg/l]	gama HCH [μg/l]	delta HCH [μg/l]	epsilon HCH [μg/l]
1	6,62	3,17	6,34	81,8	13,7
2	9,19	4,87	8,70	104	18,0
3	7,52	3,75	6,94	90,8	14,9
4	8,77	4,92	8,21	103	17,1
5	11,0	6,62	10,0	120	21,8
6	7,51	3,92	6,99	90,2	15,1
7	13,1	7,70	11,9	131	25,6
8	8,03	4,18	7,57	95,3	16,5
9	8,30	4,40	7,72	98,3	16,4
STATISTICKÉ VÝPOČTY					
arit. průměr	8,89	4,84	8,27	102	17,7
výběr. směrodatná odchylka	2,00	1,45	1,75	15,4	3,78
3s-kritérium	6,00	4,35	5,26	46,2	11,3
interval 3s kritéria	14,9	9,19	13,5	148	29,0
	2,89	0,49	3,00	55,4	6,33
střední kvadratická chyba arit. prům.	0,666	0,483	0,585	5,13	1,26
pravděpodobnost P	95%	95%	95%	95%	95%
student. součinitel	2,31	2,31	2,31	2,31	2,31
krajní chyba [μg/l]	1,54	1,11	1,35	11,8	2,90
chyba [%]	17,3	23,0	16,3	11,7	16,4

Tab. 6.2: Opakovatelnost CB

číslo vzorku	1,2,4-TCB [μg/l]	1,2,3-TCB [μg/l]	1,3,5-TCB [μg/l]	1,2,4,5- & 1,2,3,5-TeCB [μg/l]	1,2,3,4- TeCB [μg/l]	PeCB [μg/l]	HCB [μg/l]
1	1,65	0,325	0,306	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
2	2,94	0,389	0,330	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
3	2,08	0,356	0,317	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
4	2,99	0,392	0,327	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
5	4,42	0,460	0,359	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
6	2,52	0,388	0,325	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
7	4,68	0,512	0,384	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
8	3,41	0,409	0,346	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
9	3,00	0,393	0,335	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
STATISTICKÉ VÝPOČTY							
arit. průměr	3,08	0,403	0,336	-	-	-	-
výběr. směrodatná odchylka	0,99	5,47E-02	2,34E-02	-	-	-	-
3s-kritérium	2,98	0,164	7,03E-02	-	-	-	-
interval 3s kritéria	6,06	0,567	0,407	-	-	-	-
	0,096	0,238	0,266	-	-	-	-
střední kvadratická chyba arit. prům.	0,331	1,82E-02	7,81E-03	-	-	-	-
pravděpodobnost P	95%	95%	95%	-	-	-	-
student. součinitel	2,31	2,31	2,31	-	-	-	-
krajní chyba [μg/l]	0,764	4,21E-02	1,80E-02	-	-	-	-
chyba [%]	24,8	10,4	5,35	-	-	-	-

V případě izomerů HCH i CB se chyba měření pohybovala do 25 %, což odpovídá údajům pro normovaný postup [21]. Díky standardně vyšším chybám měření při této metodě se do výpočtů nezahrnoval rozdělovací koeficient hexan-voda, protože pro HCH i CB je rozpustnost v organických rozpouštědlech výrazně vyšší než ve vodě např. log K_{ow} (rozdělovací koeficient n-oktanol/voda) je pro izomery HCH 3,72 – 4,14 [11].

V laboratoři nebylo vzhledem k množství vzorku nutného pro extrakci (cca 1 litr) k dispozici dostatečné množství míst na horizontální třepačce, proto se třepání provádělo na třepačce vertikální. Další krok validace metody tedy bylo porovnání účinnosti třepání na obou třepačkách, které spočívalo v nasazení tří identických vzorků na třepačku horizontální a tří vzorků na třepačku vertikální. Extrakce u obou typů byla prováděna stejnou dobu (cca 24 h).

Pro porovnání účinnosti třepaček byl spočten variační koeficient (relativní směrodatná odchylka), viz Příloha D.



Obr. 6.2: Extrakce – třepačky

a) horizontální třepačka, b) vertikální třepačka, c) vzorky po třepání 1. pokus (zleva vertikálně, horizontálně třepané), d) emulze na vzorku z horizontální třepačky, e) odběr vzorků pro následnou extrakci

Při prvním provedení tohoto testu nastal problém se vzorky z horizontální třepačky, kde se utvořila vrstva emulze hexanu a vody. Tato vrstva zcela znemožnila odběr extraktu hexanu (Obr. 6.2 – d). Tento test se zopakoval se vzorky, které byly před přidavkem hexanu zfiltrovány filtrem ze skleněných vláken FILAP s velikostí pórů $2,7 \mu\text{m}$. Filtr ze skleněných vláken je nutností při použití pro organické sloučeniny. U zfiltrování upravených vzorků se emulze už nevytvořila, protože u filtrací upravených vzorků došlo zcela k odstranění železité sraženiny, která při třepání na horizontální třepačce způsobila vznik emulze vody a hexanu.



Obr. 6.3: Filtrované vzorky

Tab. 6.3: Porovnání účinnosti třepání HCH

typ vzorku	číslo vzorku	alfa HCH [μg/l]	beta HCH [μg/l]	gama HCH [μg/l]	delta HCH [μg/l]	epsilon HCH [μg/l]
horizontální	1	7,39	3,91	7,19	85,9	14,8
	2	4,25	2,52	4,90	69,3	10,5
	3	6,69	3,34	6,51	83,1	13,6
průměr horizontální		6,11	3,26	6,20	79,4	13,0
vertikální	1	6,62	3,17	6,34	81,8	13,7
	2	9,19	4,87	8,70	104	18,0
	3	7,52	3,75	6,94	90,8	14,9
průměr vertikální		7,78	3,93	7,33	92,1	15,5
průměr hor. + vert.		6,95	3,59	6,76	85,8	14,2
výběr. směr. odchylka		1,61	0,79	1,24	11,3	2,43
variační koeficient [%]		23,2	22,1	18,3	13,2	17,1

Tab. 6.4: Porovnání účinnosti třepání CB

typ vzorku	číslo vzorku	1,2,4-TCB [μg/l]	1,2,3-TCB [μg/l]	1,3,5-TCB [μg/l]	1,2,4,5- & 1,2,3,5-TeCB [μg/l]	1,2,3,4-TeCB [μg/l]	PeCB [μg/l]	HCB [μg/l]
horizontální	1	2,43	0,343	0,319	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	2	0,97	0,285	0,294	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	3	1,59	0,319	0,307	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
průměr horizontální		1,66	0,316	0,307	-	-	-	-
vertikální	1	1,647	0,325	0,306	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	2	2,936	0,389	0,330	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	3	2,076	0,356	0,317	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
průměr vertikální		2,22	0,356	0,318	-	-	-	-
průměr hor. + vert.		1,94	0,336	0,312	-	-	-	-
výběr. směr. odchylka		0,692	3,53E-02	1,26E-02	-	-	-	-
variační koeficient [%]		35,6	10,5	4,05	-	-	-	-

Z porovnání třepání vzorků na vertikální a horizontální třepače vyplývá, že vertikální třepačka má vyšší výtěžnost pro izomery HCH i CB.

Posledním krokem validace nové metody bylo ověření výtěžnosti postupu. Tento test spočíval v dvojité extrakci vzorků. Z výsledků II. extrakce pro izomery HCH i CB je patrné, že celkový podíl obsahu v II. extrakci dosahuje hodnot, které jsou menší než celková chyba analýzy. Z tohoto důvodu lze provádět pouze jednu extrakci vzorků.

Tab. 6.5: Dvojitá extrakce HCH

	číslo vzorku	alfa HCH [µg/l]	beta HCH [µg/l]	gama HCH [µg/l]	delta HCH [µg/l]	epsilon HCH [µg/l]
I. extrakce	1	8,77	4,92	8,21	103	17,1
	2	11,0	6,62	10,0	120	21,8
	3	7,51	3,92	6,99	90,2	15,1
	4	13,1	7,70	11,9	131	25,6
	5	8,03	4,18	7,57	95,3	16,5
	6	8,30	4,40	7,72	98,3	16,4
	průměr	9,44	5,29	8,74	106	18,7
II. extrakce	1	<0,8	<0,8	<0,8	16,7	1,84
	2	<0,8	<0,8	<0,8	11,9	1,53
	3	<0,8	<0,8	<0,8	9,28	<0,8
	4	<0,8	<0,8	<0,8	6,77	1,05
	5	<0,8	<0,8	<0,8	11,5	<0,8
	6	<0,8	<0,8	<0,8	15,3	1,69
	průměr	<0,8	<0,8	<0,8	11,9	1,53
podíl v I. extrakci [%]		100	100	100	89,9	92,5
podíl v II. extrakci [%]		-	-	-	10,1	7,5

Tab. 6.6: Dvojitá extrakce CB

	číslo vzorku	1,2,4-TCB [µg/l]	1,2,3- TCB [µg/l]	1,3,5- TCB [µg/l]	1,2,4,5- & 1,2,3,5- TeCB [µg/l]	1,2,3,4- TeCB [µg/l]	PeCB [µg/l]	HCB [µg/l]
I. extrakce	1	2,99	0,392	0,327	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	2	4,42	0,460	0,359	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	3	2,52	0,388	0,325	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	4	5,48	0,519	0,384	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	5	3,41	0,409	0,346	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	6	3,00	0,393	0,335	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	průměr	3,64	0,427	0,346	-	-	-	-
II. extrakce	1	0,347	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	2	0,330	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	3	0,320	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	4	<0,3*	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	5	0,322	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	6	0,341	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	průměr	0,332	-	-	-	-	-	-
podíl v I. extrakci [%]		91,8	100	100	-	-	-	-
podíl v II. extrakci [%]		8,2	-	-	-	-	-	-

* pro výpočet byla použita hodnota 0,3 µg/l

7 Výsledky a diskuze

Testování účinnosti odbourávání HCH a CB pomocí nulmocného železa probíhalo ve třech fázích. Prvním úkolem bylo vybrat vhodný typ nulmocného železa. K tomu sloužil porovnávací test, kde se vybíralo ze tří různých velikostí částic nulmocného železa v podobě železných špon (makročástice), mikročástic (ZVI MICROSPHERES 200) a nanočástic (NANOFER 25P – převedených na vodnou suspenzi).

Porovnávací test byl nasazen se čtyřmi koncentracemi železných špon i mikroželeza (0,5; 1; 5 a 20 g/l) a čtyřmi koncentracemi nanoželeza (0,2; 0,5; 1; 5 g/l). Délka trvání testu byla 6 dní. Důraz byl kladen na odbourávání HCH a vznik degradačních produktů v podobě chlorovaných benzenů a benzenu.

V testu se projevilo rozdílné chování nulmocných želez v závislosti na velikosti jejich částic. Nejvyšší účinnost při odbourávání HCH poskytlo nanoželezo, které již v koncentraci 1 g/l odstranilo 100 % sumy HCH. Téměř 100% účinnost (95,8%) poskytlo mikroželezo při koncentraci 5 g/l, železné špony dosáhly 100% účinnosti až při 20 g/l. Porovnávací test prokázal, že degradaci izomerů HCH nulmocným železem o velikosti menší než jsou železné špony, vznikají jako degradační produkty chlorované benzeny (MCB, DCB a TCB) a benzen. Nárůst sumy CB s benzenem činil pro nanoželezo až 57% nárůst koncentrace, také mikroželezo prokázalo nárůst této sumy. Železné špony oproti tomu nárůst sumy neprokázaly, tomu odpovídala i nejmenší schopnost odbourání sumy HCH. Na základě dosažených výsledků můžeme předpokládat, že rozklad izomerů HCH se zastavil již u méně chlorovaných alifatických cyklů a nepostupoval až do vzniku chlorovaných benzenů. Tyto možné meziprodukty však nebyly předmětem stanovení a jejich existence tak není prokazatelná. Tento názor také podporuje nejmenší (záporná) dosažená hodnota ORP_H ze všech použitých typů nulmocného železa.

Odbourávání jednotlivých izomerů HCH v závislosti na zvyšující se koncentraci použitého typu železa probíhalo v řadě (nejúčinnější po nejméně účinnou degradaci) železné špony: $\gamma > \alpha > \beta > \delta > \epsilon$, mikroželezo: $\gamma > \alpha > \beta > \delta > \epsilon$ a nanoželezo: $\alpha = \beta = \gamma > \epsilon > \delta$. Trendy v odbourávání HCH jsou shodné pro železné špony a mikroželezo. Výsledky pro nanoželezo nedovolily určit účinnost odbourávání izomerů alfa, beta a gama díky 100% odbourání těchto izomerů již v nejnižší koncentraci železa. Porovnávacím testem bylo vybráno nanoželezo, jako typ který bude použit v navazujících testech. Nanoželezo totiž odstraňovalo HCH s nejvyšší účinností již při nízkých koncentracích a mělo by být podle literatury také účinné při odbourávání chlorovaných benzenů [26].

V dalším kroku testování měla být určena nejnižší účinná koncentrace nanoželeza. Koncentrační test byl navrhnout dle základní metodiky, ze které byly zvoleny čtyři koncentrace (0,2; 0,5; 1 a 2 g/l) nanoželeza a slepý vzorek. Test opět probíhal na rotační třepačce a trval 7 dnů.

Výsledky testů potvrdily strmý pokles koncentrace izomerů HCH při koncentraci 0 až 0,5 g/l nanoželeza, který byl již pozorován v porovnávacím testu s různými typy nulmocného železa. Pro koncentraci 0,2 g/l nanoželeza byl pokles 82 %, pro koncentraci 0,5 g/l nanoželeza bylo odbouráno 99 %. Trend odbourávání jednotlivých izomerů zde byl (od nejlépe po nejhůře degradovatelné) $\alpha \approx \gamma \approx \beta > \delta > \epsilon$. Podobný trend ($\gamma \cong \alpha > \beta > \delta$) byl již publikován ve studii, která se zabývala odbouráváním izomerů HCH z kontaminované vody pomocí nanoželeza (studie nezkoumala izomer epsilon) [10].

Koncentrační test znovu potvrdil složení produktů degradace HCH v podobě benzenu, MCB, DCB a TCB. Předpokládaný princip degradace HCH, jak již bylo zmíněno, je postupná dechlorace, kterou by pravděpodobně měly vznikat nejdříve chlorované produkty alifatické cyklické struktury. Následně po odbourání dostatečného množství atomů chlórů za podpory redukčního prostředí a předpokládané úlohy železa (o dostatečném povrchu) jako katalyzátoru [26], se uzavře benzenový kruh a vzniknou tak chlorované benzeny. Dechlorace samozřejmě pokračuje i na vzniklých CB, postupnou dechlorací tedy vzniká z TCB→DCB→MCB→benzen. Námí provedený test potvrzuje tento předpoklad degradace HCH. Ve všech provedených testech zůstaly neměnné koncentrace TeCB, PeCB, HCB, které se pohybovaly buď pod mezí detekce, nebo těsně nad ní.

Pro kinetický test byla vybrána koncentrace 0,2 g/l nanoželeza. Pro tuto koncentraci bylo odbouráno po 1 týdnu 82 % části původní koncentrace HCH. Kinetický test byl koncipován jako test vsádkový a vzorky byly umístěny na vertikální třepačce. Odběr vzorků byl stanoven na 4 časy od přidavku nanoželeza (1; 7; 14 a 28 dnů), které by měly dostatečně pokrýt všechny důležité momenty v odbourávání HCH. Kromě stanovení koncentrace kontaminantů bylo měřeno pH a ORP_H . Hodnoty ORP_H v kinetickém testu prokázaly klesající redukční kapacitu nanoželeza v čase. Tato hodnota korespondovala s časovou závislostí odbourávání HCH. Zásadní čas v kinetickém testu byl 1. den, kdy došlo k významnému odbourání všech izomerů. Při koncentraci 0,2 g/l nanoželeza se po 7 dnech odbouralo 100 % HCH izomerů alfa, beta a gama, po 28 dnech se odbouralo 13 % izomeru epsilon a 37 % izomeru delta. Rychlost odbourávání pro izomery HCH klesá v pořadí $\gamma > \alpha > \beta > \delta > \epsilon$ (shoda s článkem [10]).

Vznik a odbourávání CB bylo i v tomto testu pravděpodobně paralelními reakcemi, proto nelze vyhodnotit úbytek původního obsahu CB. Nicméně i v tomto testu byly hlavními chlorbenzeny MCB, DCB a TCB, nedošlo však k prokazatelnému vzniku benzenu, který byl pozorován při předchozích testech. To by mohlo být například způsobeno vyčerpáním redukční síly použitého železa, takže již neproběhla redukce MCB→benzen. Celkový úbytek sumy CB činil pro celý časový vývoj 54 %.

Slepý vzorek v tomto testu vykazoval neobvyklé chování, které mohlo být způsobeno pokračováním vývoje chemických či biologických procesů. To společně s možnou sorpcí na sediment, který byl přítomný ve vzorku, mohlo způsobit pokles obsahu HCH, zejména v posledních 14 dnech trvání testu. Možným opatřením, jak zabránit biodegradaci, by mohlo být přidání azidu sodného [10]. Vliv sorpce by bylo možné odstranit filtrací vzorku před nasazením testu, avšak na úkor ztráty těkavějších složek vzorku (benzen, MCB, DCB).

Testy s nulmocným železem tedy potvrdily účinnost odbourávání na HCH a vzniku CB (TCB, DCB, MCB). Z dosažených výsledků se jeví, že odbourávání izomerů je nejúčinnější od $\gamma \approx \alpha > \beta > \delta > \epsilon$, kdy gama a alfa izomer prokazují velmi podobné chování. Chování a stálost izomerů by měla být dle teoretických předpokladů úměrná počtu ekvatoriálně vázaných chlórů na uhlíkovém cyklu (energetický nejvýhodnější pozice). Izomery HCH lze tak seřadit od nejodolnějšího po nejméně odolné takto: β (0 axiální, 6 ekvatoriální) $> \delta$ (1 axiální, 5 ekvatoriální) $> \alpha$ (2 axiální (1,2), 4 ekvatoriální) $\geq \epsilon$ (2 axiální (1,4); 4 ekvatoriální) $> \gamma$ (3 axiální, 3 ekvatoriální). Údaje v závorce vypovídají o počtu axiálně a ekvatoriálně umístěných atomů chlórů na šestiuhlíkovém kruhu, resp. o umístění axiálního chlóru na uhlíkovém kruhu (α , ϵ izomer). Umístění izomeru ϵ za α izomer je orientační a není doložen žádnou dostupnou literaturou. Tyto teoretické poznatky nejsou ve shodě s námi naměřenými daty.

V dostupné literatuře nebylo publikováno vysvětlení chemické stálosti jednotlivých izomerů při reakci s nanoželezem. Předpokládaný vliv při reakcích by mohla mít i izomerace (tj. přeměny izomerů HCH mezi sebou). Z naměřených dat této práce však nelze vyvodit žádné závěry.

V bakalářské práci byla prokázána účinnost odbourávání izomerů HCH pomocí nulmocných želez. Nejnebezpečnější a nejsledovanější izomer gama se ve všech testech projevil jako izomer, který je pomocí nulmocného železe odstraňován s velkou účinností. Dosažené výsledky této práce ukazují na vhodnost použití nulmocných želez pro odstranění kontaminace HCH a CB z horninového prostředí.

Dílčím úkolem práce byla validace analytického postupu stanovení HCH a chlorbenzenů. Vzhledem k náročnosti zavedení analytického postupu stanovení HCH a CB metodou SPME (mikroextrakce tuhou fází), byla pro tuto práci využita analytická metoda extrakce kapalina-kapalina. Pro ni byla úspěšně provedena validace modifikovaného postupu vycházející z normy ČSN EN ISO 6468 s opakovatelností měření pro všechny sledované analyty do 25 %.

Závěr

Hexachlorcyklohexany (HCH) a některé chlorbenzeny (CB) jsou od roku 2009 zahrnuty do Stockholmské úmluvy o perzistentních organických látkách (POPs). ČR tuto úmluvu ratifikovala a tím se zavázala k eliminaci těchto nebezpečných látek.

Cílem této bakalářské práce bylo navržení a provedení laboratorních testů s různými typy nulmocného železa na kontaminované vodě z výsypky lomu Hájek. Dílčím úkolem byla validace analytického postupu stanovení HCH a chlorbenzenů společně literární rešerší na dané téma.

Úkolem testů s nulmocným železem bylo posouzení možnosti využití nulmocného železa na odstranění kontaminace HCH a chlorbenzeny z reálné kontaminované vody. Při testech byla zkoumána účinnost reduktivní dehalogenace při použití různých typů nulmocného železa a porovnání účinnosti odbourávání jednotlivých izomerů HCH.

Testování probíhalo ve třech fázích na kontaminované vodě se znečištěním HCH a jeho degradačními produkty (CB). První fází bylo vybrat vhodný typ nulmocného železa. K tomu sloužil porovnávací test, v kterém se testovaly tři různé velikosti částic nulmocného železa v podobě železných špon (makročástice), mikročástic (ZVI MICROSPHERES 200) a nanočástic (NANOFER 25P – převedených na vodnou suspenzi). Porovnávací test se železem potvrdil předpokládanou účinností odbourávání HCH v pořadí od nejvyšší účinnosti odbourávání HCH (nanočástice > mikročástice > železné špony), která odpovídá jejich specifickým povrchům. Výsledkem reakce HCH s mikro- a nanoželezem byly produkty v podobě CB ve složení MCB, DCB a TCB společně s benzenem. Tím se potvrdily předpoklady o vznikajících produktech reduktivní dechlorace HCH.

Druhá fáze spočívala ve výběru vhodné koncentrace nulmocného železa pro třetí fázi testů, která se zaměřila na časovou závislost odbourávání jednotlivých kontaminantů. Z porovnávacího testu vyplynulo, že nejúčinnějším typem nulmocného železa je nanoželezo, se kterým se následně provedl test koncentrační. Z výsledků tohoto testu byla zvolena koncentrace 0,2 g/l nanoželeza, s kterou se provedl test kinetický v délce trvání 28 dnů. Na základě jeho výsledků byl zjištěn trend účinnosti odbourávání jednotlivých izomerů HCH (dle nejúčinnějšího odbourávání izomerů) $\gamma \approx \alpha > \beta > \delta > \epsilon$. Tento trend souhlasí s údaji v literatuře.

Dílčím úkolem této práce byla také validace analytického stanovení HCH a CB, která byla provedena na základě modifikace normy ČSN EN ISO 6468.

Testy s nulmocným železem potvrdily účinnost odbourávání HCH i CB z kontaminované vody z výsypky lomu Hájek. Tyto výsledky by měly sloužit, jako součást laboratorního ověření účinnosti a měly by informovat o vhodnosti použití nulmocného železa pro plánovanou sanaci této lokality.

Dalším směrem výzkumu v této problematice by mohlo být například testování kontaminované vody společně se zeminou z této lokality ve formě vsádkových nebo kolonových testů. Další možností je opakování kinetického testu v reaktorovém uspořádání s kontinuálním měření ORP_H a delší dobou testování. Zajímavé výsledky o chování reakce by také mohlo přinést rozšíření spektra analyzovaných látek o předpokládané meziprodukty odbourávání HCH.

Citovaná literatura

- [1] MINISTERSTVO ŽITOVNÍHO PROSTŘEDÍ ČESKÉ REPUBLIKY. *Integrovaný registr znečišťování: Informace o látkách ohlašovaných do IRZ* [online]. [cit. 2012-12-20]. Dostupné z: <http://www.irz.cz/node/20>
- [2] MINISTERSTVO ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA SLOVENSKEJ REPUBLIKY. 1,2,3,4,5,6-hexachlórkyklohexán (HCH). *Slovenská agentúra životného prostredia* [online]. [cit. 2012-12-25]. Dostupné z: http://www.sazp.sk/slovak/struktura/COH/pchb/projekt_2004_01/informacne_listy/44.pdf
- [3] LAL, R., G. PANDEY, P. SHARMA, K. KUMARI, S. MALHOTRA, R. PANDEY, V. RAINA, H.-P. E. KOHLER, C. HOLLIGER, C. JACKSON a J. G. OAKESHOTT. Biochemistry of Microbial Degradation of Hexachlorocyclohexane and Prospects for Bioremediation. *Microbiology and Molecular Biology Reviews* [online]. 2010-03-02, vol. 74, issue 1, s. 58-80 [cit. 2012-12-25]. DOI: 10.1128/MMBR.00029-09. Dostupné z: <http://mbr.asm.org/content/74/1/58.short>
- [4] MOSICH, A a E LARSEN. *The CPA examination: text, problems, and solutions*. New York: McGraw-Hill, c1978, xv, 860 p. ISBN 00-704-3435-2. Dostupné z: http://books.google.cz/books/about/The_Cpa_Examination.html?id=KHt-daXqZ-sC&redir_esc=y
- [5] HUDEC, Petr. Dioxiny ve Spolaně. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. 2010-10-11 [cit. 2012-12-26]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/document.php?docId=5773>
- [6] MYŠKA, Karel. Multimediální opora s podporou molekulárního modelování. *Katedra chemie PdF UHK* [online]. FRVŠ [cit. 2012-12-30]. Dostupné z: http://pdf.uhk.cz/kch_old/modely/index.htm
- [7] DIGPARTY. *Digplanet* [online]. 2013 [cit. 2012-12-29]. Dostupné z: <http://www.digplanet.com/wiki/Hexachlorocyclohexane>

- [8] SVOBODA, Jiří. *Organická chemie I*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 2005, 291 s. ISBN 80-708-0561-7.
- [9] HOLOUBEK, Ivan. *Recetox education*. [online]. Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí Přírodovědecké fakulty Masarykovy univerzity, 2012 [cit. 2012-12-29]. Dostupné z: http://www.recetox.muni.cz/res/file/prednasky/holoubek/chzp-III-2008/CH%C5%BDP_III_06_Organochlorov%C3%A9%20pesticidy_02.pdf
- [10] ELLIOTT, Daniel W., Hsing-Lung LIEN a Wei-xian ZHANG. *Journal of environmental quality: Zerovalent Iron Nanoparticles for Treatment of Ground Water Contaminated by Hexachlorocyclohexanes*. Nov/Dec 2008, roč. 37, č. 6. ISSN 00472425. Dostupné z: <http://search.proquest.com/docview/336831167/abstract?accountid=17116>
- [11] Switzerland. *Third meeting of the Persistent Organic Pollutants Review Committee (POPRC): STOCKHOLM CONVENTION ON PERSISTENT ORGANIC POLLUTANTS (POPs)*. Geneva, 2007-11-19/23. Dostupné z: http://www.pops.int/documents/meetings/poprc_3/meetingdocs/zip/default.htm
- [12] MATOUŠEK, Jiří. Connection between HCH and some other pesticides in the former czechoslovak chemical production. In: HOLOUBEK, Ivan. *"How many obsolete pesticides have been disposed of 8 years after signature of Stockholm Convention": 10th International HCH and Pesticides Forum : book of papers : 6-10 September, 2009, Brno, Czech Republic*. Brno: Masaryk University, 2009. ISBN 978-80-210-5098-3.
- [13] BREIVIK, Knut, Jozef M. PACYNA a Jörg MÜNCH. Use of α -, β - and γ -hexachlorocyclohexane in Europe, 1970–1996. *Science of The Total Environment* [online]. 1999, vol. 239, 1-3, s. 151-163 [cit. 2013-01-03]. DOI: 10.1016/S0048-9697(99)00291-0. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969799002910>. doi:10.1016/S0048-9697(99)00291-0.

- [14] WU, W.Z., Y. XU, K.-W. SCHRAMM a A. KETTRUP. Study of sorption, biodegradation and isomerization of HCH in stimulated sediment/water system. *Chemosphere* [online]. 1997, vol. 35, issue 9, s. 1887-1894 [cit. 2013-0316]. DOI: 10.1016/S0045-6535(97)00266-X. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004565359700266X>
- [15] ZEMAN, Josef. DIAMO. *Technologické možnosti likvidace kontaminantů odvalu lomů Hájek, okres Karlovy Vary*. Brno, 2011.
- [16] CURRENT MEDICINE GROUP LTD. Springer Images [online]. [cit. 2013-01-08]. Dostupné z: http://www.springerimages.com/Images/Environment/1-10.1007_s10311-007-0104-3-1
- [17] MALCOLM, Heath, Paul HOWE a S DOBSON. *Chlorobenzenes other than hexachlorobenzene: environmental aspects*. Geneva: World Health Organization, 2004, iii, 55 s. Concise international chemical assessment document. ISBN 92-415-3060-X. Dostupné z: <http://www.who.int/ipcs/publications/cicad/en/cicad60.pdf>
- [18] E-ChemBook: *Multimediální učebnice chemie* [online]. 2013 [cit. 2013-01-10]. Dostupné z: <http://www.e-chembook.eu/organicka-chemie/aromaticke-uhlovodiky/>
- [19] *Chemicaland21* [online]. 2011 [cit. 2013-01-11]. Dostupné z: <http://www.chemicaland21.com/industrialchem/organic/M-DICHLOROBENZENE.htm>
- [20] ATSDR - Toxicological Profile: Hexachlorobenzene: *ATSDR - Toxicological Profile* [online]. [cit. 2013-01-11]. Dostupné z: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=627&tid=115#top>
- [21] ČSN EN ISO 6468. *Jakost vod - Stanovení některých organokovových insekticidů, polychlorovaných bifenyliů a chlorbenzenů – Metoda plynové chromatografie po extrakci kapalina-kapalina*. Český normalizační institut, 1998.

- [22] CHARVÁTOVÁ, Michaela. FVHE VFU BRNO. *Multimediální pomůcka pro předmět Chemie potravních řetězců: Využití metody SPME při analýze látek pocházejících z polymerů kontaminujících potravní řetězce (SOP)* [online]. [cit. 2013-03-20]. Dostupné z: <http://soubory.vfu.cz/fvhe/metoda-spme/>
- [23] RIDDELLOVÁ, Kateřina. VŠCHT PRAHA. *Multimediální pomůcka pro Izolační a separační metody: Mikroextrakce tuhou fází (SPME)* [online]. [cit. 2013-04-21]. Dostupné z: http://web.vscht.cz/poustkaj/ISM_SPME_1007.pd
- [24] RIDDELLOVÁ, Kateřina. VŠCHT PRAHA. *Multimediální pomůcka pro Izolační a separační metody: Extrakce (LE, ASE, MASE)* [online]. [cit. 2013-04-21]. Dostupné z: http://web.vscht.cz/poustkaj/ISM_LE_ASE_MASE_0907.pdf
- [25] KUBAL, M., J. BURKHARD a M. BŘEZINA. VŠCHT PRAHA. *Dekontaminační technologie* [online]. 2002 [cit. 2013-04-24]. Dostupné z: <http://www.vscht.cz/uchop/CDmartin/>
- [26] ČERNÍK, Miroslav. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010, 348 s. ISBN 978-80-7080-767-5.
- [27] SIMON, John A. Editor's perspective—An update on nanotechnology's applications as a remediation technology. *Remediation Journal*. 2006, vol. 16, issue 2, s. 1-6. DOI: 10.1002/rem.20077. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/rem.20077>
- [28] MINISTERSTVO ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ. *Metodická příručka MŽP pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst* [online]. 2007 [cit. 2013-05-01]. Dostupné z: [http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/\\$FILE/MP_reduktivni_technologie_def.pdf](http://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/metodiky_ekologicke_zateze/$FILE/MP_reduktivni_technologie_def.pdf)
- [29] Zhang, W.-X.: Site Remediation with Iron Nanoparticles, Presentation at *Interagency Workshop: Nanotechnology and the Environment: Applications and Implications*, September 15, 2003, EPA's National Center for Environmental Research. [online] dostupné z <http://www.epa.gov/ncer/publications/nano/pdf/Zhang.pdf>

- [30] NANOIRON, s.r.o. *NANOIRON: Future technology* [online]. 2010 [cit. 2013-04-25]. Dostupné z: <http://www.nanoiron.cz/>
- [31] AQUATEST ,a.s. *Monitoring výsypky lomu Hájek: Režimní sledování 2008*. Praha, 2008.
- [32] NOMURA, Yugo, Kazuo FUJIWARA, Akihiko TERADA, Satoshi NAKAI a Masaaki HOSOMI. *Mechanochemical degradation of γ -hexachlorocyclohexane by a planetary ball mill in the presence of CaO*. *Chemosphere*. 2012, vol. 86, issue 3, s. 228-234. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2011.09.030. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653511010745>
- [33] LOOKCHEM.COM. *LookChem Products* [online]. 2008 [cit. 2012-12-29]. Dostupné z: <http://www.lookchem.com>.
- [34] Dušek L., Klánová J., Borůvková J., Hůlek R., Jarkovský J., Kubásek M., Gregor J., Šebková K., Hřebíček J., Holoubek I. :*GENASIS – Global Environmental Assessment and Information System* [online]. Masarykova univerzita, 2010 [cit. 2013-03-08]. Dostupný z: <http://www.genasis.cz>. Verze 1.0 [2010]. ISSN 1805-3181
- [35] GUIDECHEM.COM. *Guidechem Chemical Network: Chemical Manufacturers Dictionary* [online]. 2013 [cit. 2012-12-30]. Dostupné z: <http://www.guidechem.com/product/>
- [36] MACHONSKÝ, Lubor, Milan ČMELÍK a Lidmila BURIANOVÁ. *Fyzikální laboratoře: návody k měření*. 1. vyd. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009, 46 s. ISBN 978-80-7372-530-3.

Přílohy

A Fyzikálně-chemické vlastnosti vybraných izomerů HCH

Hodnoty jsou uvedeny při normálním tlaku (101 325 Pa) a teplotě (25 °C), pokud není uvedeno jinak.

Všechny izomery HCH mají sumární vzorec $C_6H_6Cl_6$, tudíž i stejnou molární hmotnost 290,83 g/mol.

- **α -HCH**

systematický název: (1r,2r,3s,4s,5s,6s)-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan

používané názvy: alfa-hexachlorcyklohexan; a-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan; (1a,2a,3b,4a,5b,6b) – hexachlorcyklohexan; (1-alfa,2-alfa,3-beta,4-alfa,5-beta,6-beta)-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan, alfa-lindan; alfa-BHC

registrační číslo CAS: 319-84-6

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: 159-160 °C

bod vzplanutí: 157,5 °C

bod varu: 288 °C

rozpuštnost ve vodě: 4,044 g/m³

hustota: 1,87 g/cm³

tlak páry: 0,44 Pa [9], [10], [11], [33], [34]

- **β -HCH**

systematický název: (1r,2r,3r,4r,5r,6r)-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan

používané názvy: beta-hexachlorcyklohexan; b-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan; (1a,2b,3a,4b,5a,6b) – hexachlorcyklohexan; (1-alfa,2-beta,3-alfa,4-beta,5-alfa,6-beta)-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan, beta-lindan; beta-BHC

registrační číslo CAS: 319-85-7

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: 41-42 °C

bod vzplanutí: 157,5 °C

bod varu: 288 °C

rozpuštnost ve vodě: 4,044 g/m³

hustota: 1,59 g/cm³

tlak páry: 0,000043 Pa [9], [10], [11], [33], [34]

- **γ -HCH**

systematický název: (1r,2s,3r,4r,5s,6r)-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan

používané názvy: gama-hexachlorcyklohexan; g-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan; (1a,2a,3b,4a,5a,6b) – hexachlorcyklohexan; (1-alfa,2-alfa,3-beta,4-alfa,5-alfa,6-beta)-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan, lindan; gama-BHC

registrační číslo CAS: 58-89-9

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: 113-115 °C

bod vzplanutí: 157,495 °C

bod varu: 287,999°C

rozpustnost ve vodě: 4,044 g/m³

hustota: 1,593 g/cm³

tlak páry (při 20 °C): 0,0035 Pa [10] [11], [33], [34]

- **δ -HCH**

systematický název: (1r,2s,3r,4r,5s,6s)-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan

používané názvy: delta-hexachlorcyklohexan; d-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan; (1a,2a,3a,4b,5a,6b) – hexachlorcyklohexan; (1-alfa,2-alfa,3-alfa,4-beta,5-alfa,6-beta)-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan, delta-lindan; delta-BHC

registrační číslo CAS: 319-86-8

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: 113-115 °C

bod vzplanutí: 157,5 °C

bod varu: 288 °C

rozpustnost ve vodě: 31,4 mg/l

hustota: 1,59 g/cm³

tlak páry: 0,002 Pa [10], [11], [33], [35]

- **ϵ -HCH**

systematický název: (1r,2r,3s,4r,5r,6s)-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan

používané názvy: epsilon-hexachlorcyklohexan; e-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan; (1a,2a,3a,4b,5b,6b) – hexachlorcyklohexan; (1-alfa,2-alfa,3-alfa,4-beta,5-beta,6-beta)-1,2,3,4,5,6-hexachlorcyklohexan, delta-lindan; delta-BHC

registrační číslo CAS: 6108-10-7

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: 141,5 °C

bod vzplanutí: 157,5 °C

bod varu (při 48 Pa): 60 °C

rozpustnost ve vodě: 31,4 mg/l

hustota: 1,59 g/cm³

tlak páry: – [10], [11], [33], [35]

B Fyzikálně-chemické vlastnosti chlorbenzenů

- **Monochlorbenzen**

používané názvy: chlorbenzen, MCB, fenylchlorid

registrační číslo CAS: 108-90-7

Molekulární vzorec: C_6H_5Cl *relativní molární hmotnost:* 112,6 g/mol

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: - 45 °C

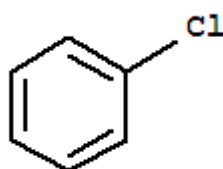
bod vzplanutí: 29 °C

bod varu: 132 °C

rozpustnost ve vodě (při 25 °C): 293 mg/l

hustota: 1,1075 g/cm³

tlak páry (při 25 °C): 1665 Pa [17], [33]



Obr. B.1: monochlorbenzen [33]

- **1,2-dichlorbenzen**

používané názvy: 1,2-DCB, o-dichlorbenzen, orto-dichlorbenzen

registrační číslo CAS: 95-50-1

Molekulární vzorec: $C_6H_4Cl_2$ *relativní molární hmotnost:* 147,0 g/mol

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: - 17 °C

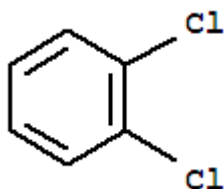
bod vzplanutí: 65,556 °C

bod varu: 180,5 °C

rozpustnost ve vodě (při 25 °C): 91,1 mg/l

hustota: 1,297 g/cm³

tlak páry (při 25 °C): 197 Pa [17], [33]



Obr. B.2: 1,2-dichlorbenzen [33]

- **1,3-dichlorbenzen**

používané názvy: 1,3-DCB, m-dichlorbenzen, meta-dichlorbenzen

registrační číslo CAS: 541-73-1

Molekulární vzorec: $C_6H_4Cl_2$ *relativní molární hmotnost:* 147,0 g/mol

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: - 24,7 °C

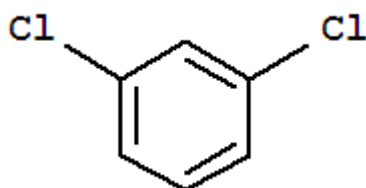
bod vzplanutí: 63,3°C

bod varu: 173 °C

rozpuštnost ve vodě (při 25 °C): 123 mg/l

hustota: 1,297 g/cm³

tlak páry (při 25 °C): 269 Pa [17], [33]



Obr. B.3: 1,3-dichlorbenzen [33]

- **1,4-dichlorbenzen**

používané názvy: 1,4-DCB, p-dichlorbenzen, para-dichlorbenzen

registrační číslo CAS: 106-46-7

Molekulární vzorec: $C_6H_4Cl_2$ *relativní molární hmotnost:* 147,0 g/mol

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: 53,1 °C

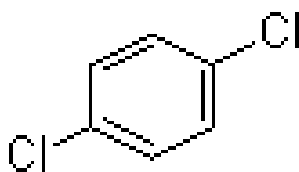
bod vzplanutí: 60,7°C

bod varu: 174 °C

rozpuštnost ve vodě (při 25 °C): 30,9 mg/l

hustota: 1,297 g/cm³

tlak páry (při 25 °C): 90 Pa [17], [33]



Obr. B.4: 1,4-dichlorbenzen [33]

- **1,2,3-trichlorbenzen**

používané názvy: 1,2,3-TCB

registrační číslo CAS: 87-61-6

Molekulární vzorec: $C_6H_3Cl_3$ *relativní molární hmotnost:* 181,5 g/mol

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: 53,5 °C

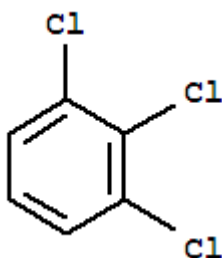
bod vzplanutí: 126,7°C

bod varu: 218,5 °C

rozpustnost ve vodě (při 25 °C): 12,2 mg/l

hustota: 1,448g/cm³

tlak páry (při 25 °C): 17,3 Pa [17], [33]



Obr. B.5: 1,2,3-trichlorbenzen [33]

- **1,2,4-trichlorbenzen**

používané názvy: 1,2,4-TCB, 1,2,5-trichlorbenzen, 1,3,4-trichlorbenzen

registrační číslo CAS: 120-82-1

Molekulární vzorec: $C_6H_3Cl_3$ *relativní molární hmotnost:* 181,5 g/mol

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: 17,0 °C

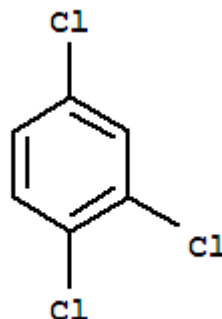
bod vzplanutí: 126,7°C

bod varu: 213,5 °C

rozpustnost ve vodě (při 25 °C): 45,3 mg/l

hustota: 1,448g/cm³

tlak páry (při 25 °C): 45,3 Pa [17], [33]



Obr. B.6: 1,2,4-trichlorbenzen [33]

- **1,3,5 -trichlorbenzen**

používané názvy: 1,3,5 -TCB

registrační číslo CAS: 108-70-3

Molekulární vzorec: $C_6H_3Cl_3$ *relativní molární hmotnost:* 181,5 g/mol

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: 63,5 °C

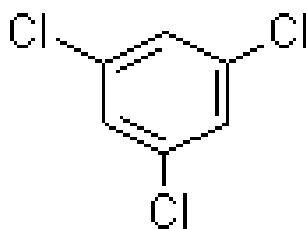
bod vzplanutí: 126,7 °C

bod varu: 208,0 °C

rozpuštnost ve vodě (při 25 °C): 3,99 mg/l

hustota: 1,448 g/cm³

tlak páry (při 25 °C): 24,0 Pa [17], [33]



Obr. B.7: 1,3,5-trichlorbenzen [33]

- **1,2,3,4-tetrachlorbenzen**

používané názvy: 1,2,3,4 -TeCB

registrační číslo CAS: 634-66-2

Molekulární vzorec: $C_6H_2Cl_4$ *relativní molární hmotnost:* 215,9 g/mol

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: 47,5 °C

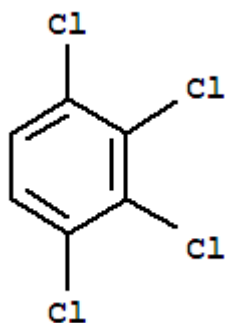
bod vzplanutí: 111,9 °C

bod varu: 254,0 °C

rozpuštnost ve vodě (při 25 °C): 12,1 mg/l

hustota: 1,573 g/cm³

tlak páry (při 25 °C): 5,2 Pa [17], [33]



Obr. B.8: 1,2,3,4-tetrachlorbenzen [33]

- **1,2,3,5-tetrachlorbenzen**

používané názvy: 1,2,3,5-TeCB, 1,2,4,6-tetrachlorbenzen

registrační číslo CAS: 634-90-2

Molekulární vzorec: $C_6H_2Cl_4$ *relativní molární hmotnost:* 215,9 g/mol

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: 54,5 °C

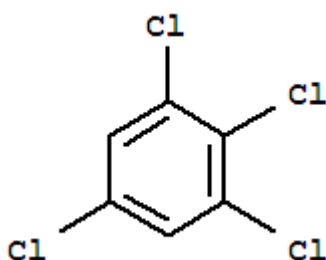
bod vzplanutí: 110 °C

bod varu: 246,0 °C

rozpustnost ve vodě (při 25 °C): 2,81 mg/l

hustota: 1,573 g/cm³

tlak páry (při 25 °C): 9,8 Pa [17], [33]



Obr. B.9: 1,2,3,5-tetrachlorbenzen [33]

- **1,2,4,5-tetrachlorbenzen**

používané názvy: 1,2,4,5-TeCB, 1,2,4,6-tetrachlorbenzen

registrační číslo CAS: 95-94-3

Molekulární vzorec: $C_6H_2Cl_4$ *relativní molární hmotnost:* 215,9 g/mol

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: 139,5 °C

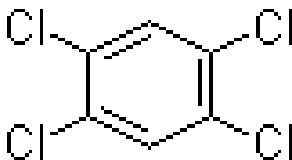
bod vzplanutí: 108,2 °C

bod varu: 243,6 °C

rozpustnost ve vodě (při 25 °C): 2,16 mg/l

hustota: 1,573 g/cm³

tlak páry (při 25 °C): 0,72 Pa [17], [33]



Obr. B.10: 1,2,4,5-tetrachlorbenzen [33]

- **pentachlorbenzen**

používané názvy: PeCB, 1,2,3,4,5-pentachlorbenzen

registrační číslo CAS: 608-93-5

Molekulární vzorec: C_6HCl_5 *relativní molární hmotnost:* 250,3 g/mol

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: 86,0 °C

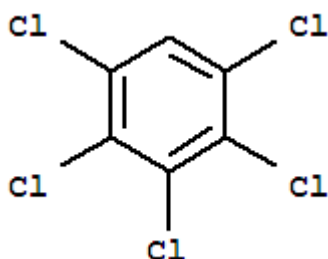
bod vzplanutí: – °C

bod varu: 277,0 °C

rozpustnost ve vodě (při 25 °C): 0,83 mg/l

hustota: 1,8 g/cm³

tlak páry (při 25 °C): 0,212 Pa [11], [17], [33]



Obr. B.11: pentachlorbenzen [33]

- **hexachlorbenzen**

používané názvy: HCB, 1,2,3,4,5,6-hexachlorbenzen, perchlorbenzen

registrační číslo CAS: 118-74-1

Molekulární vzorec: C_6Cl_6 *relativní molární hmotnost:* 284,78 g/mol

vybrané chemicko-fyzikální vlastnosti:

bod tání: 231 °C

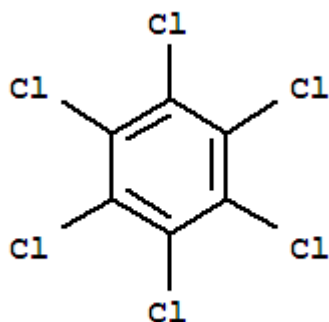
bod vzplanutí: 151,101 °C

bod varu: 325 °C

rozpustnost ve vodě (při 25 °C): 0,006 mg/l

hustota: 1,767 g/cm³

tlak páry (při 98 °C): 0,0015 Pa [20], [33]



Obr. B.12: hexachlorbenzen [33]

C Testy se železem: dodatkové tabulky a grafy

C.1 Porovnávací test

Doba trvání 6 dní

Tab. C.1: Porovnávací test – hodnoty izomerů HCH

typ Fe	konc. Fe [g/l]	alfa HCH [µg/l]	beta HCH [µg/l]	gama HCH [µg/l]	delta HCH [µg/l]	epsilon HCH [µg/l]
NANO	0	11,4	2,43	11,1	93,6	13,4
	0,2	<0,8	<0,8	<0,8	38,2	6,41
	0,5	<0,8	<0,8	<0,8	3,92	<0,8
	1	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
	5	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
MIKRO	0	11,4	2,43	11,1	93,6	13,4
	0,5	11,9	<0,8	10,4	92,3	13,4
	1	<0,8	0,937	<0,8	46,2	13,2
	5	<0,8	<0,8	<0,8	1,97	3,56
	20	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
ŠPONY	0	11,4	2,43	11,1	93,6	13,4
	0,5	8,65	<0,8	6,60	85,9	12,3
	1	7,75	1,86	2,94	73,4	10,9
	5	<0,8	<0,8	<0,8	31,9	5,77
	20	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8

Tab. C.2: Tab. C.3: Porovnávací test – hodnoty CB a benzenu

typ Fe	konc. Fe [g/l]	benzn [µg/l]	MCB [µg/l]	1,2-DCB [µg/l]	1,4-DCB [µg/l]	1,3-DCB [µg/l]	1,2,4-TCB [µg/l]	1,2,3-TCB [µg/l]	1,3,5-TCB [µg/l]	1,2,4,5- & 1,2,3,5-TeCB [µg/l]	1,2,3,4-TeCB [µg/l]	PeCB [µg/l]	HCB [µg/l]
ŠPONY	0	<0,25	72,2	18,3	<0,25	11,4	13,8	1,02	0,459	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	0,5	<0,25	<0,25	11,6	<0,25	8,18	11,4	1,01	0,620	0,384	0,462	0,477	0,481
	1	<0,25	<0,25	10,7	<0,25	7,20	10,3	0,798	0,426	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	5	<0,25	22,2	<0,25	<0,25	2,71	0,913	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	20	0,461	15,6	<0,25	<0,25	<0,25	0,313	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
MIKRO	0	<0,25	72,2	18,3	<0,25	11,4	13,8	1,02	0,459	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	0,5	<0,25	83,6	17,3	<0,25	10,1	17,5	1,35	0,544	<0,3	0,300	<0,3	<0,3
	1	2,86	87,9	15,2	<0,25	8,24	22,6	1,98	0,651	<0,3	0,322	<0,3	<0,3
	5	8,16	105	17,7	<0,25	10,3	18,2	1,61	0,567	<0,3	0,311	<0,3	<0,3
	20	9,12	114	18,8	<0,25	10,6	9,57	0,823	0,433	<0,3	0,311	0,308	0,311
NANO	0	<0,25	72,2	18,3	<0,25	11,4	13,8	1,02	0,459	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	0,2	1,92	84,7	15,3	<0,25	8,79	13,4	1,03	0,463	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	0,5	6,58	99,6	17,6	<0,25	10,0	15,2	1,18	0,501	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	1	9,91	128	20,6	<0,25	12,6	13,2	1,02	0,455	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
	5	12,9	131	21,0	<0,25	12,8	6,7	0,601	0,354	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3

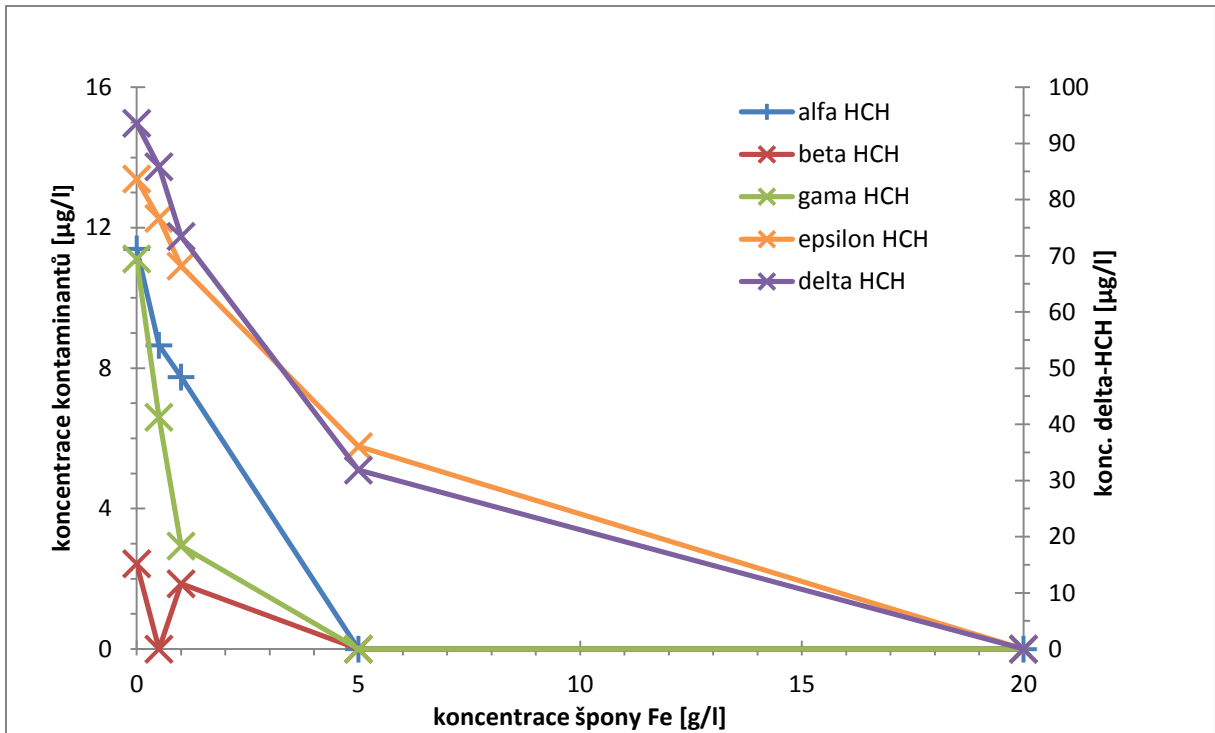
Přepočet $ORP_{m\acute{e}ř.}$ na ORP_H (referenční vodíková elektroda) se prováděl dle rovnice
 $ORP_H [mV] = ORP_{m\acute{e}ř.} [mV] + 220 mV.$

Tab. C.4: Porovnávací test – hodnoty pH, $ORP_{m\acute{e}ř.}$ a ORP_H

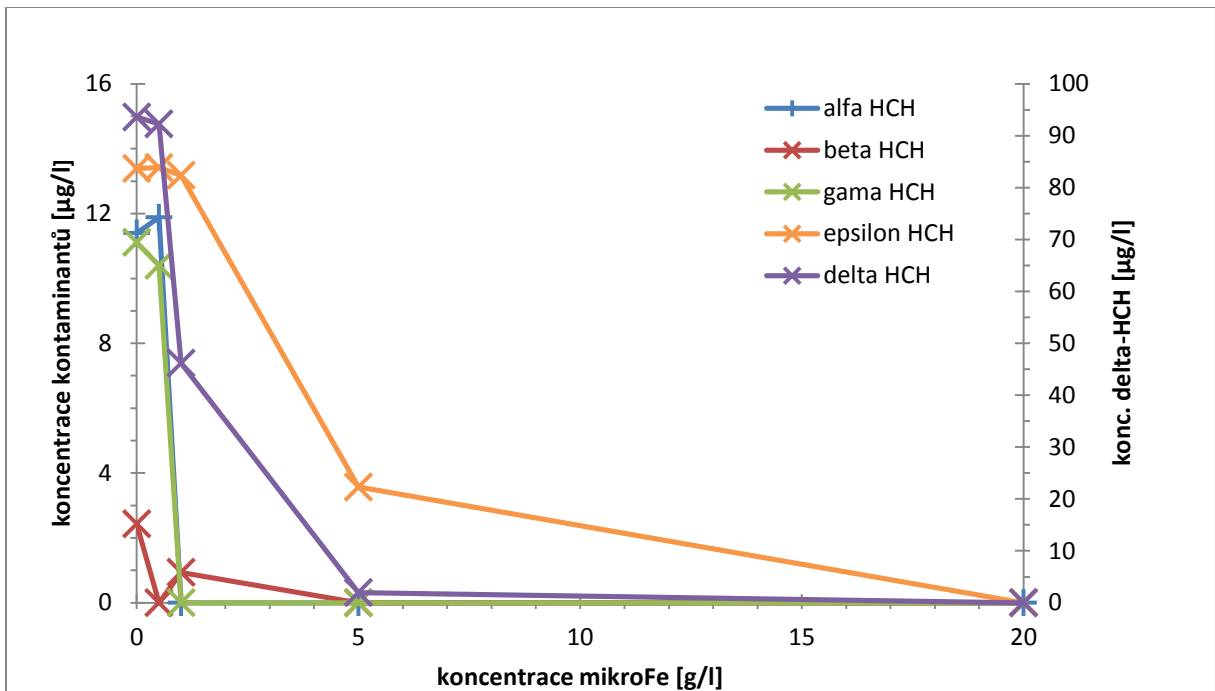
typ Fe	konc. Fe [g/l]	pH [-]	$ORP_{m\acute{e}ř.}$ [mV]	ORP_H [mV]
ŠPONY	0	6,6	175	395
	0,5	6,5	155	375
	1	6,5	139	359
	5	6,8	-356	-136
	20	7,3	-513	-293
MIKRO	0	6,6	175	395
	0,5	6,6	68	288
	1	7,4	-505	-285
	5	7,5	-518	-298
	20	8,4	-550	-330
NANO	0	6,6	175	395
	0,2	7,3	-509	-289
	0,5	7,3	-542	-322
	1	7,7	-591	-371
	5	8,7	-530	-310

Tab. C.5: Porovnávací test – hodnoty $\sum HCH$ a $\sum CB +$ benzen

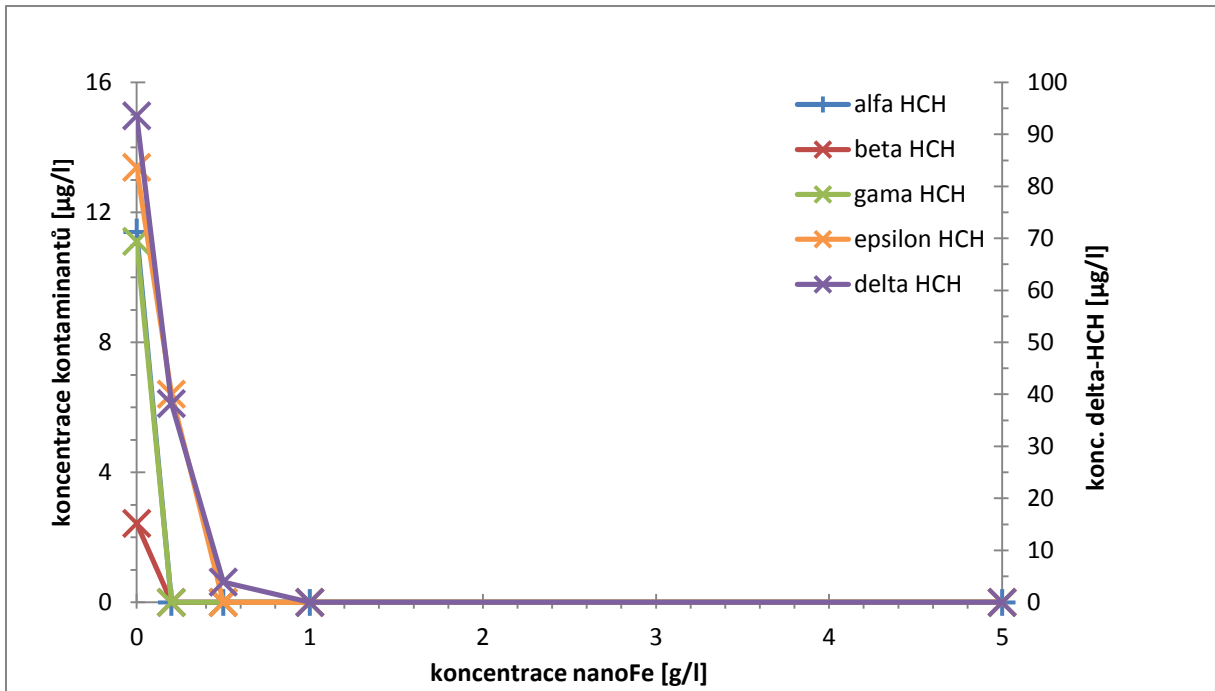
Typ Fe	konc. Fe [g/l]	0	0,2	0,5	1	5	20
ŠPONY	$\sum HCH$ [$\mu g/l$]	131	-	113	96,9	37,6	<0,8
MIKRO		131	-	127	60,3	5,53	<0,8
NANO		131	44,7	3,92	<0,8	<0,8	-
ŠPONY	$\sum CB +$ benzen [$\mu g/l$]	118	-	34,7	30,2	27,5	17,9
MIKRO		118	-	131	140	162	164
NANO		118	126	151	187	186	-



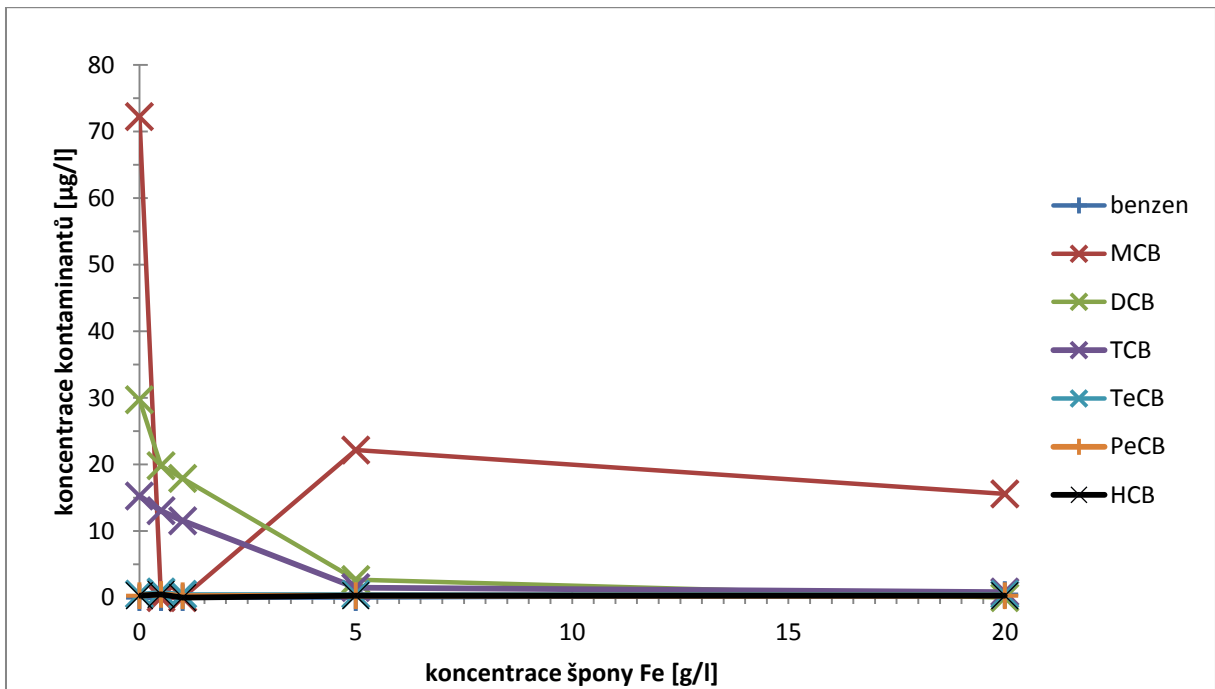
Graf C.1: Závislost koncentrace izomerů HCH na koncentraci špon



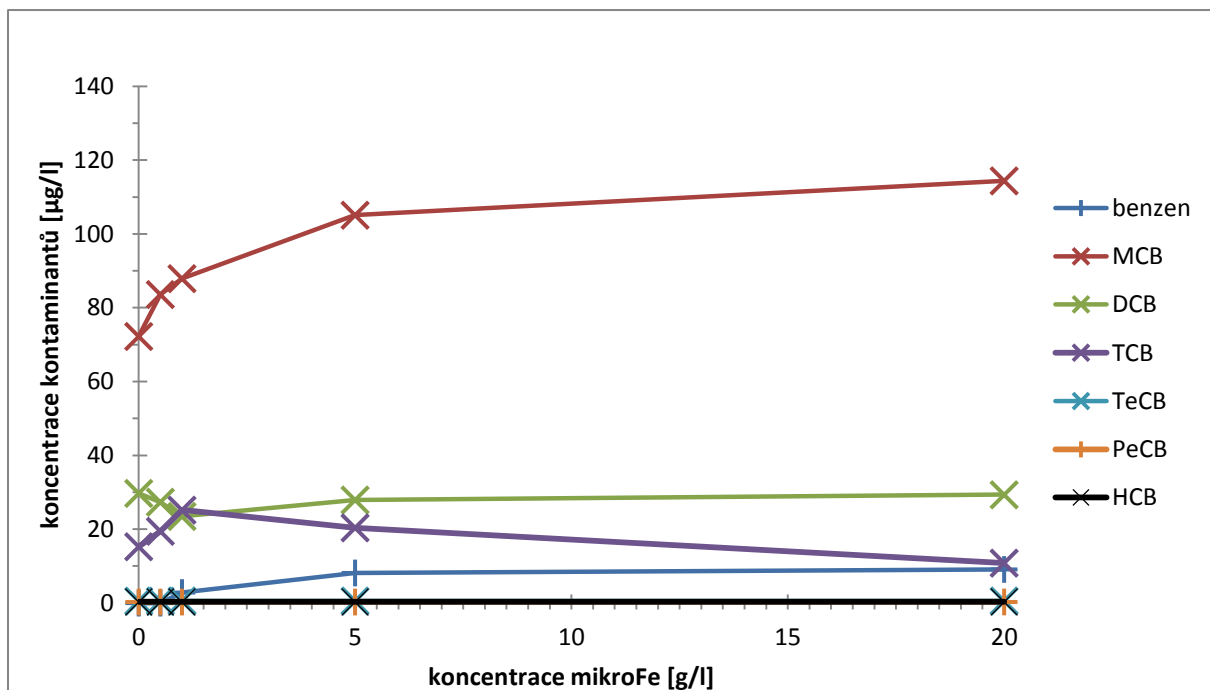
Graf C.2: Závislost koncentrace izomerů HCH na koncentraci mikroFe



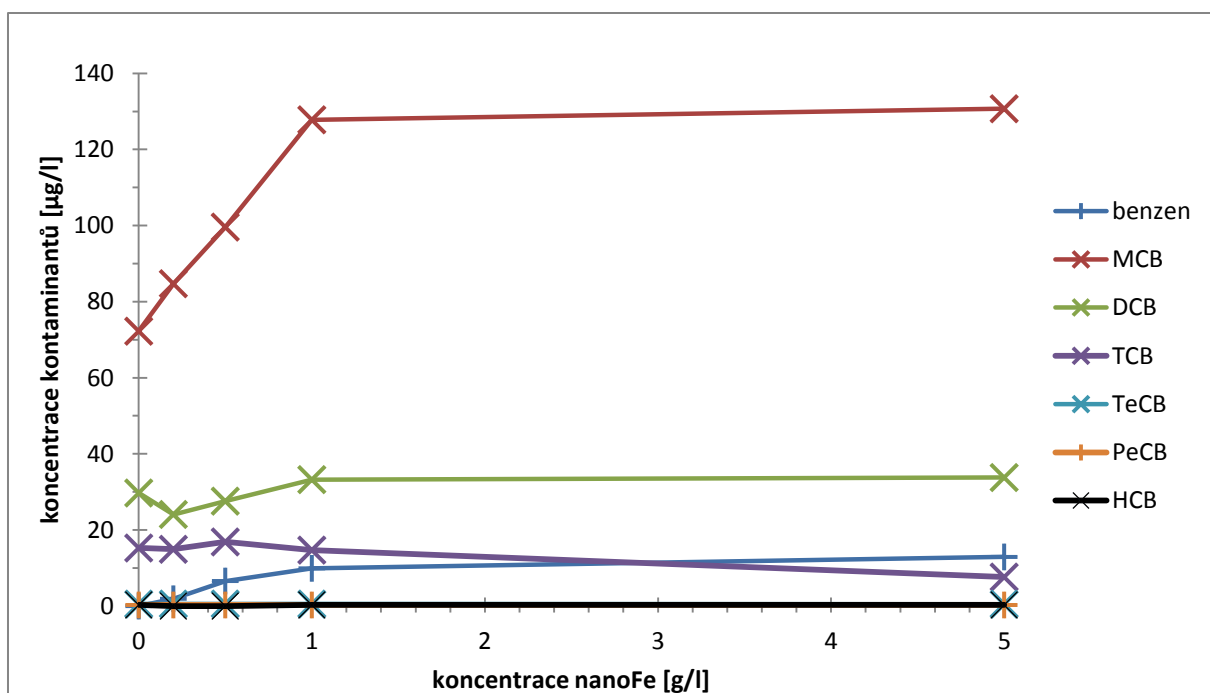
Graf C.3: Závinnost koncentrace izomerů HCH na koncentraci nanoFe



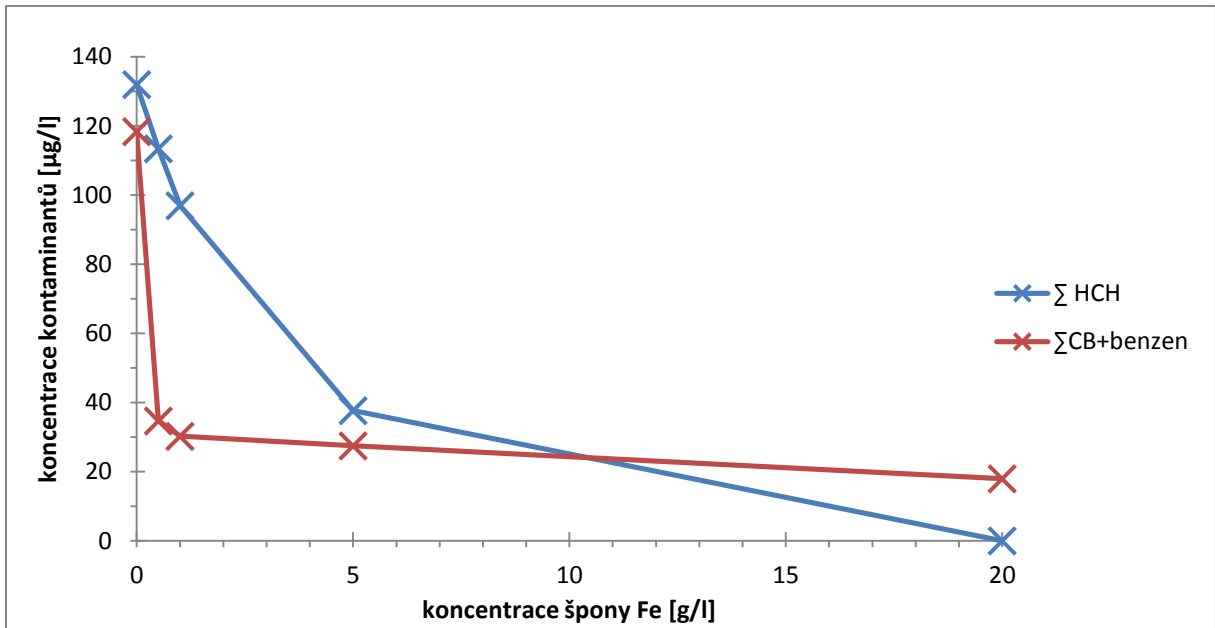
Graf C.4: Závinnost koncentrace CB a benzenu na koncentraci špon



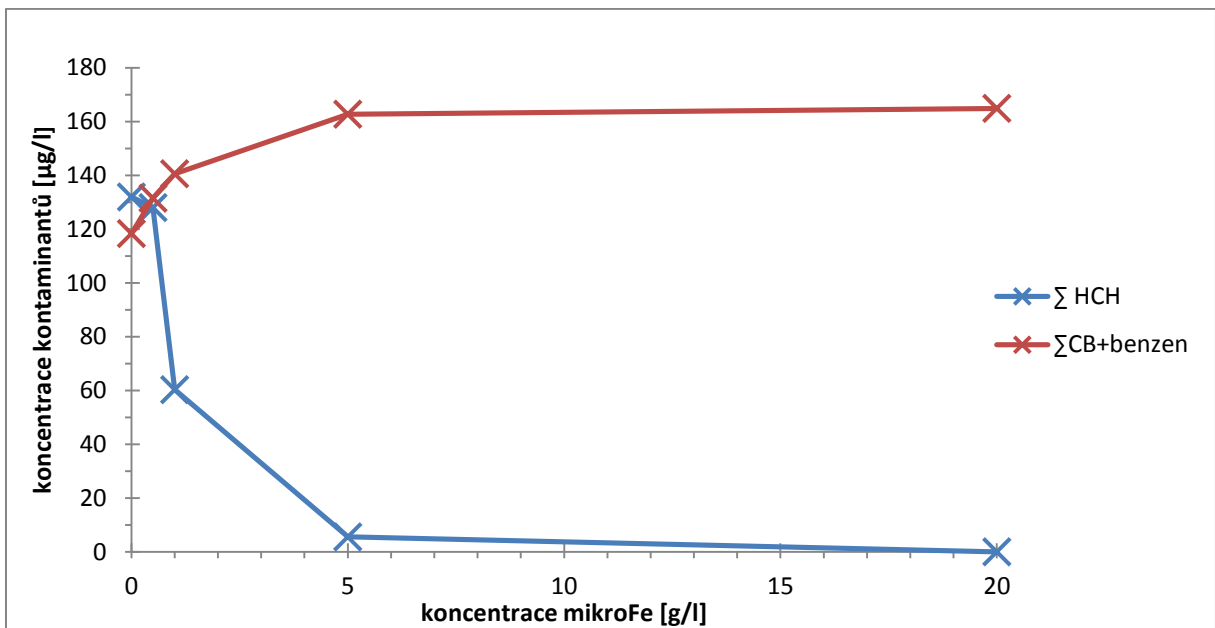
Graf C.5: Závislost koncentrace CB a benzenu na koncentraci mikroFe



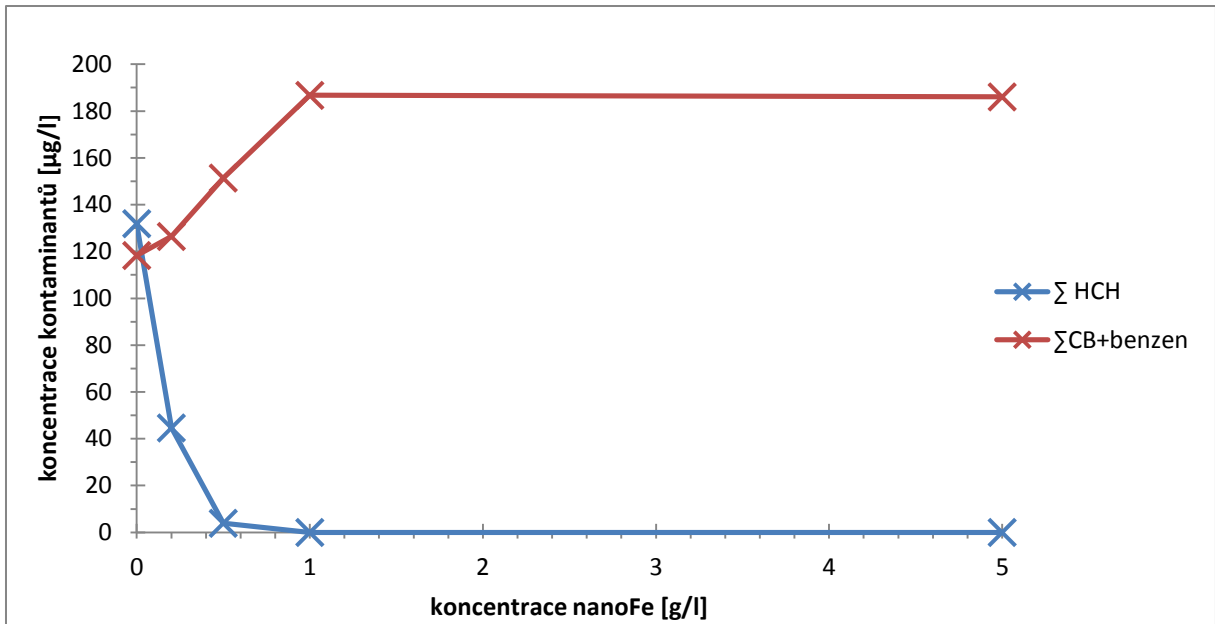
Graf C.6: Závislost koncentrace CB a benzenu na koncentraci nanoFe



Graf C.7: Závislost koncentrace Σ HCH a Σ (CB+ benzen) na koncentraci špon



Graf C.8: Závislost koncentrace Σ HCH a Σ (CB+ benzen) na koncentraci mikroFe



Graf C.9: Závislost koncentrace ΣHCH a $\Sigma(CB + \text{benzenu})$ na koncentraci nanoFe

C.2 Koncentrační test

Doba trvání 7 dní.

Koncentrační test byl analyzován v externí akreditované laboratoři

Tab. C.6: Koncentrační test – hodnoty izomerů HCH

konc. Fe [g/l]	alfa HCH [μg/l]	beta HCH [μg/l]	gama HCH [μg/l]	delta HCH [μg/l]	epsilon HCH [μg/l]	suma HCH [μg/l]
0	8,78	11,5	7,47	87,4	15,8	131
0,2	0,058	0,968	<0,01	18,5	3,95	23,5
0,5	0,016	<0,01	0,012	1,38	0,271	1,68
1	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0,014	0,014
2	0,011	<0,01	0,011	<0,01	<0,01	0,022

Tab. C.7: Koncentrační test – hodnoty CB a benzenu

konc. Fe [g/l]	0	0,2	0,5	1	2
benzen [μg/l]	<0,5	5,94	9,17	11,2	12,9
MCB [μg/l]	8,80	5,10	9,20	9,90	9,80
1,2-DCB [μg/l]	4,74	1,05	1,08	1,21	1,21
1,4-DCB [μg/l]	5,97	0,540	0,540	0,600	0,580
1,3-DCB [μg/l]	3,83	1,09	1,16	1,33	1,26
suma DCB	14,5	2,68	2,78	3,14	3,05
1,2,4-TCB [μg/l]	3,79	0,960	0,970	1,10	1,03
1,2,3-TCB [μg/l]	0,460	0,180	0,170	0,200	0,200
1,3,5-TCB [μg/l]	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
suma TCB	4,25	1,14	1,14	1,30	1,23
1,2,4,5- & 1,2,3,5-TeCB [μg/l]	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2	<0,2
1,2,3,4-TeCB [μg/l]	0,026	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
suma TeCB	0,026	-	-	-	-
PeCB [μg/l]	0,014	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
HCB [μg/l]	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005	<0,005
suma CB [μg/l]	27,6	14,9	22,3	25,5	27,0

Přepočítání $ORP_{m\check{e}r.}$ na ORP_H (referenční vodíková elektroda) se prováděl dle rovnice $ORP_H [mV] = ORP_{m\check{e}r.} [mV] + 220 mV$.

Tab. C.8: Koncentrační test – hodnoty pH, $ORP_{m\check{e}r.}$ a ORP_H

konc. Fe [g/l]	0	0,2	0,5	1	2
pH [-]	6,7	7,4	7,7	7,9	8,2
$ORP_{m\check{e}r.}$ [mV]	130	-601	-614	-644	-700
ORP_H [mV]	350	-381	-394	-424	-480

C.3 Kinetický test

C.3.1 Slepé vzorky

Tab. C.9: Kinetický test (Slepý) – hodnoty izomerů HCH

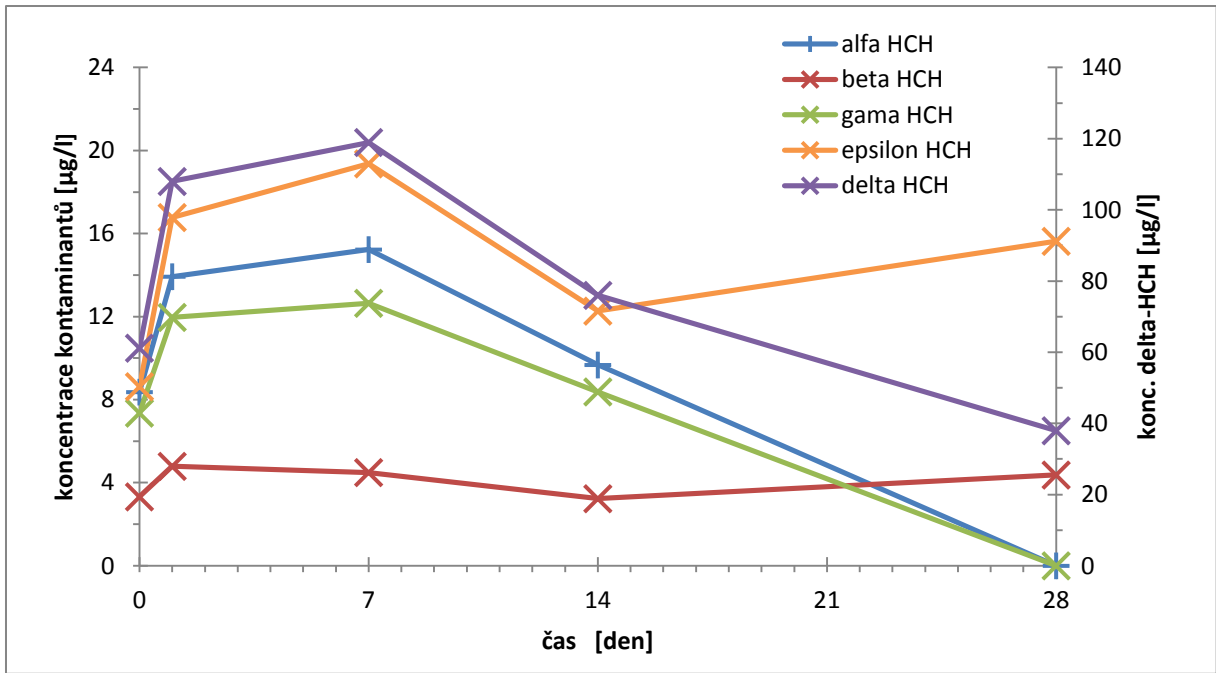
Slepý						
čas [den]	0	1	7	14	28	28
HCH alfa [µg/l]	8,4	13,9	15,2	9,675	<0,8	<0,8
HCH beta [µg/l]	3,32	4,79	4,49	3,23	3,32	5,43
HCH gama [µg/l]	7,4	12,0	12,6	8,378	<0,8	<0,8
HCH delta [µg/l]	61,2	108	119	76	74,9	0,95
HCH epsilon [µg/l]	8,6	16,8	19,4	12,3	13,8	17,5
suma HCH	88,8	155	171	110	92,5	24,2

Tab. C.10: Kinetický test (Slepý) - hodnoty CB a benzenu

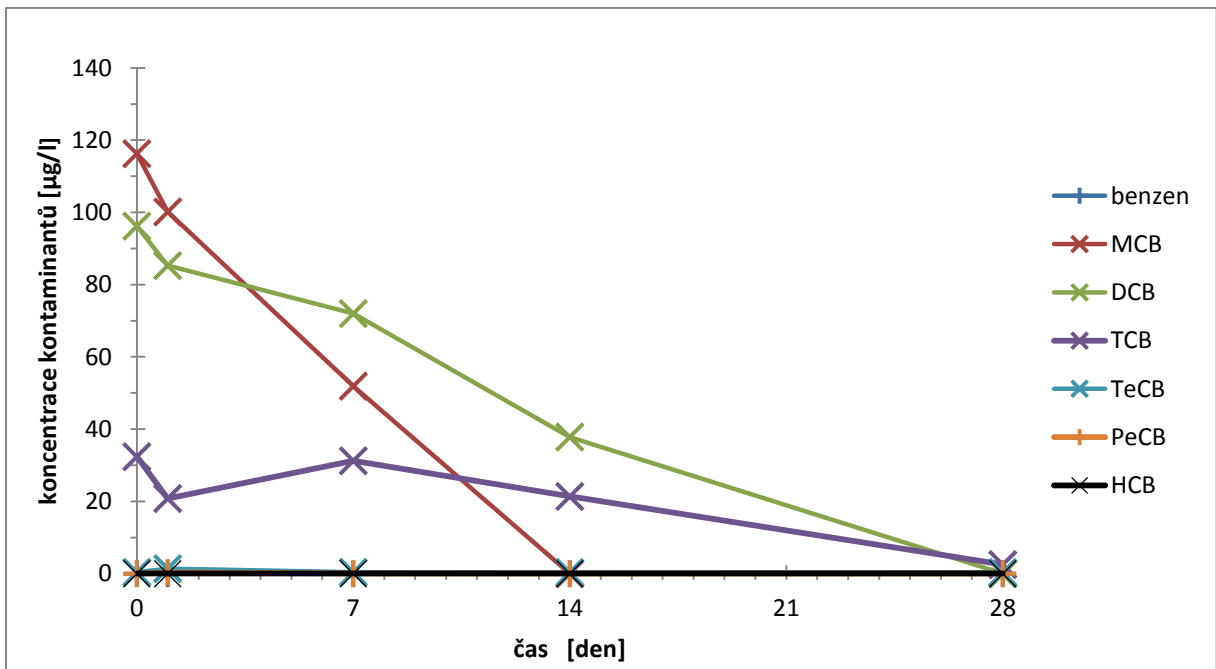
slepý						
čas [den]	0	1	7	14	28	28
benzen [µg/l]	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25
MCB [µg/l]	116	100	51,9	<0,25	<0,25	<0,25
1,2-DCB [µg/l]	16,5	16,3	15,0	14,1	<0,25	<0,25
1,4-DCB [µg/l]	40,5	37,5	25,3	12,2	<0,25	<0,25
1,3-DCB [µg/l]	39,2	31,5	31,7	11,6	8,07	2,86
suma DCB [µg/l]	96,2	85,3	72,0	37,8	8,07	2,86
1,2,4-TCB [µg/l]	29,3	19,0	28,6	19,3	0,400	0,347
1,2,3-TCB [µg/l]	1,91	1,23	1,82	1,39	1,41	1,49
1,3,5-TCB [µg/l]	1,15	0,576	0,834	0,714	0,695	0,674
suma TCB [µg/l]	32,4	20,8	31,3	21,4	2,5	2,5
1,2,4,5- & 1,2,3,5-TeCB [µg/l]	<0,3	1,39	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
1,2,3,4-TeCB [µg/l]	0,366	<0,3	0,385	0,337	0,347	0,353
suma TeCB [µg/l]	0,366	1,39	0,385	0,337	0,3	0,4
PeCB [µg/l]	<0,3	0,340	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
HCB [µg/l]	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
suma CB + benzen [µg/l]	245	208	156	59,5	11,1	5,94

Tab. C.11: Kinetický test (Slepý) - hodnoty pH, $ORP_{měř.}$ a ORP_H

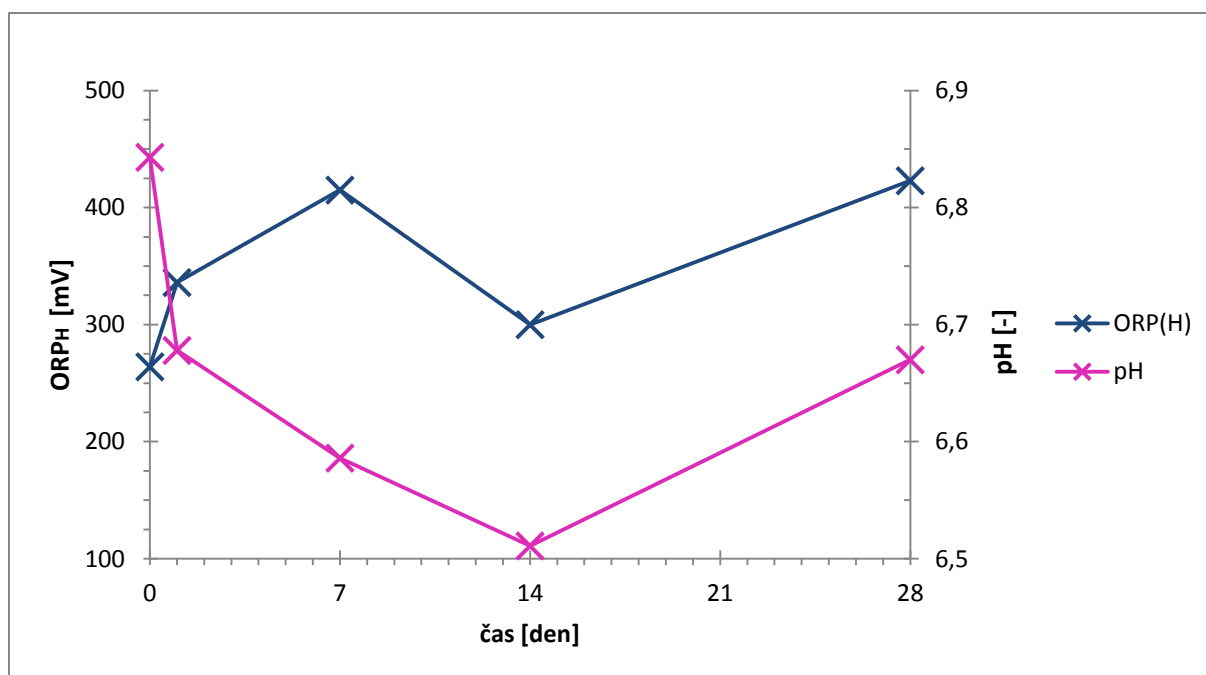
Slepý					
čas [den]	0	1	7	14	28
pH [-]	6,8	6,7	6,6	6,5	6,7
$ORP_{měř.}$ [mV]	44	116	195	80	203
ORP_H [mV]	264	336	415	300	423



Graf C.10: Závislost koncentrace izomerů HCH pro slepý vzorek na čase



Graf C.11: Závislost koncentrace CB a benzenu pro slepý vzorek na čase



Graf C.12: Závislost ORP_H a pH pro slepý vzorek na čase

C.3.2 Vzorky se železem

Tab. C.12: Kinetický test (Fe) – hodnoty izomerů HCH

nanoFe 0,2 g/l									
čas [den]	0	1	7	14	28	28	28	28	28
HCH alfa [$\mu\text{g/l}$]	8,37	3,91	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
HCH beta [$\mu\text{g/l}$]	3,32	1,92	<0,8	0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
HCH gama [$\mu\text{g/l}$]	7,36	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8	<0,8
HCH delta [$\mu\text{g/l}$]	61,2	79,3	52,4	25,1	46,5	25,0	44,5	22,7	52,6
HCH epsilon [$\mu\text{g/l}$]	8,63	12,1	10,2	4,83	8,21	5,06	9,38	4,60	10,3
suma HCH [$\mu\text{g/l}$]	88,8	97,3	62,5	30,7	54,7	30,1	53,9	27,3	62,9

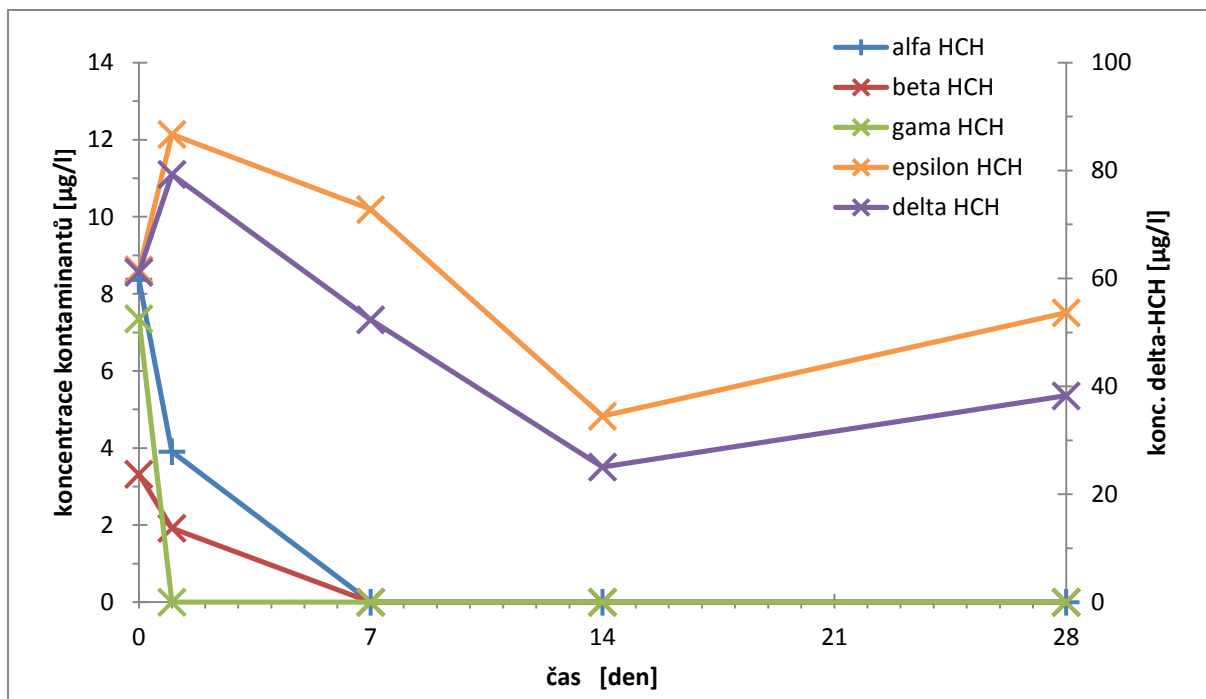
Tab. C.13: Kinetický test (Fe) - hodnoty CB a benzenu

nanoFe 0,2 g/l									
čas [den]	0	1	7	14	28	28	28	28	28
benzen [µg/l]	<0,25	<0,25	0,542	<0,25	<0,25	0,974	0,029	0,345	0,345
MCB [µg/l]	116	79,9	64,7	78,4	61,5	62,0	49,0	60,1	60,1
1,2-DCB [µg/l]	16,5	13,1	13,0	13,1	13,4	14,9	14,3	21,9	21,9
1,4-DCB [µg/l]	40,5	31,4	29,4	28,8	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25	<0,25
1,3-DCB [µg/l]	39,2	42,5	37,8	35,7	8,85	10,1	33,3	12,6	12,6
suma DCB [µg/l]	96,2	87,1	80,2	77,6	22,2	25,0	47,6	34,4	34,4
1,2,4-TCB [µg/l]	29,3	20,3	27,7	13,9	17,8	12,0	22,1	15,1	23,8
1,2,3-TCB [µg/l]	1,91	1,26	1,75	0,865	1,16	0,83	1,69	1,02	1,83
1,3,5-TCB [µg/l]	1,15	0,588	0,784	0,512	0,607	0,489	0,754	0,534	0,780
suma TCB [µg/l]	32,4	22,2	30,3	15,3	19,6	13,3	24,6	16,7	26,4
1,2,4,5- & 1,2,3,5-TeCB [µg/l]	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
1,2,3,4-TeCB [µg/l]	0,366	0,350	0,385	0,314	0,350	0,322	0,378	0,326	0,381
suma TeCB [µg/l]	0,366	0,350	0,385	0,314	0,350	0,322	0,378	0,326	0,381
PeCB [µg/l]	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
HCB [µg/l]	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3	<0,3
suma CB+benzen [µg/l]	245	190	176	172	104	102	122	112	122

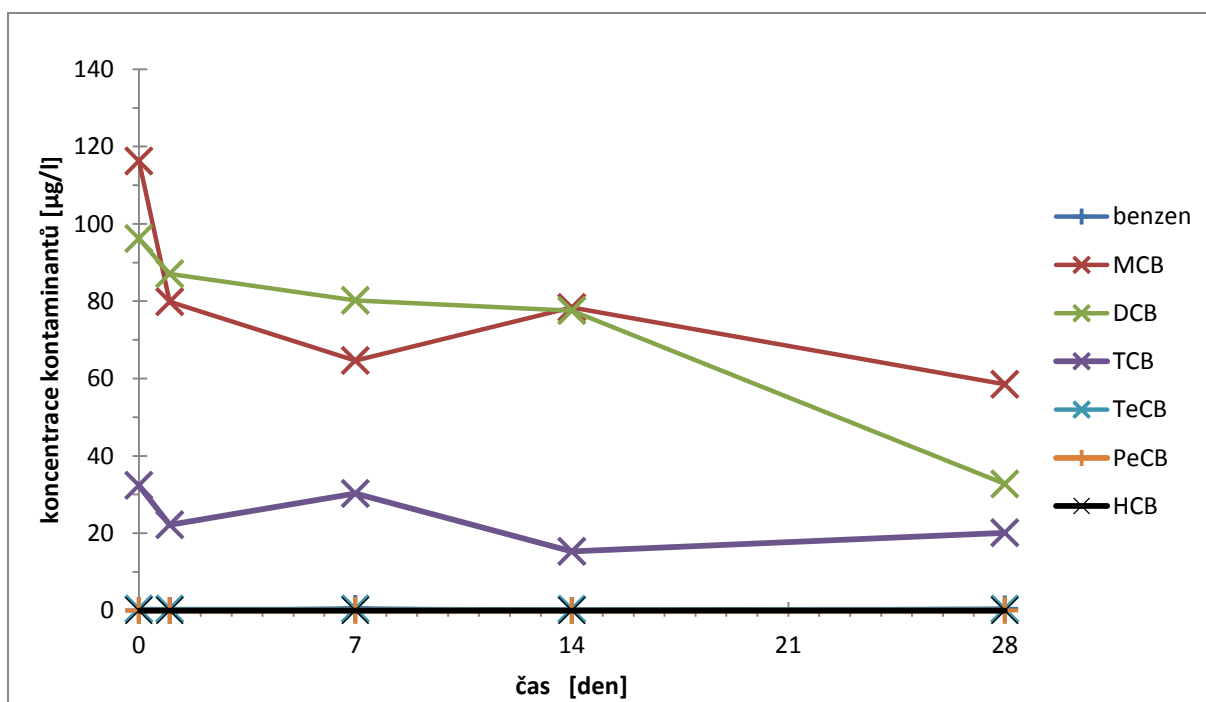
Přepoččet $ORP_{m\check{e}r.}$ na ORP_H (referenční vodíková elektroda) se prováděl dle rovnice $ORP_H [mV] = ORP_{m\check{e}r.} [mV] + 220 mV$.

Tab. C.14: Kinetický test (Slepý) - hodnoty pH, $ORP_{m\check{e}r.}$ a ORP_H

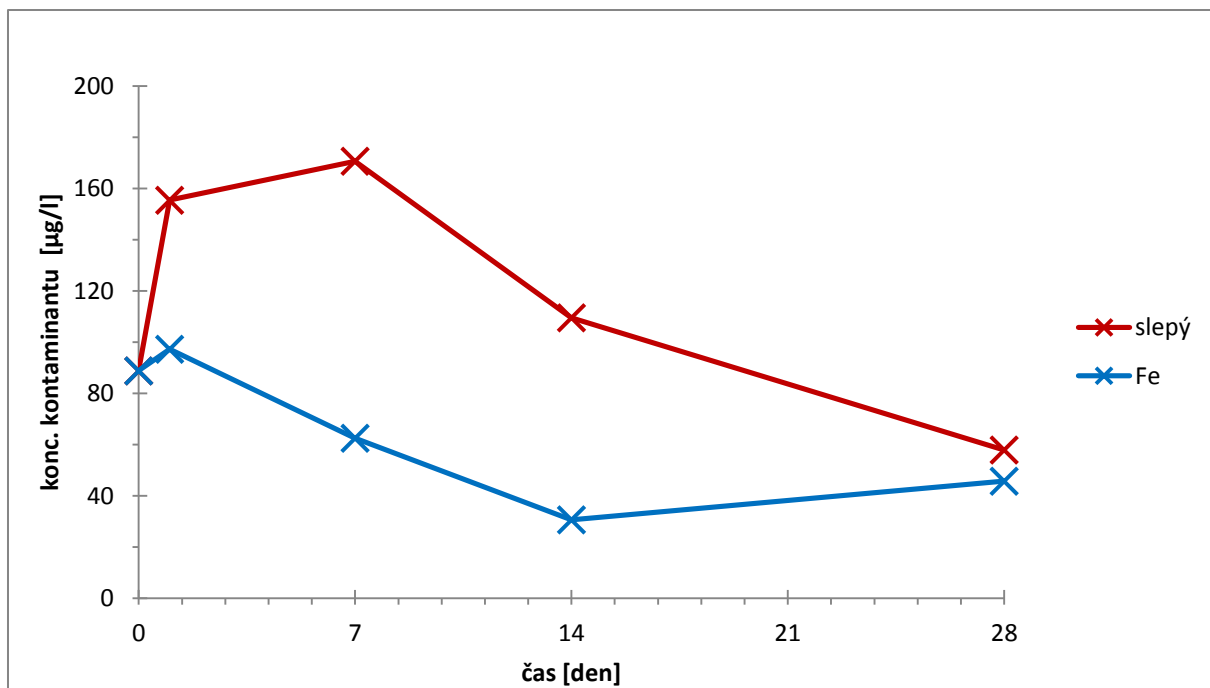
naoFe 0,2 g/l					
čas [den]	0	1	7	14	28
pH [-]	6,8	7,4	7,5	7,4	7,2
$ORP_{m\check{e}r.} [mV]$	44	-547	-468	-483	-145
$ORP_H [mV]$	264	-327	-248	-263	75



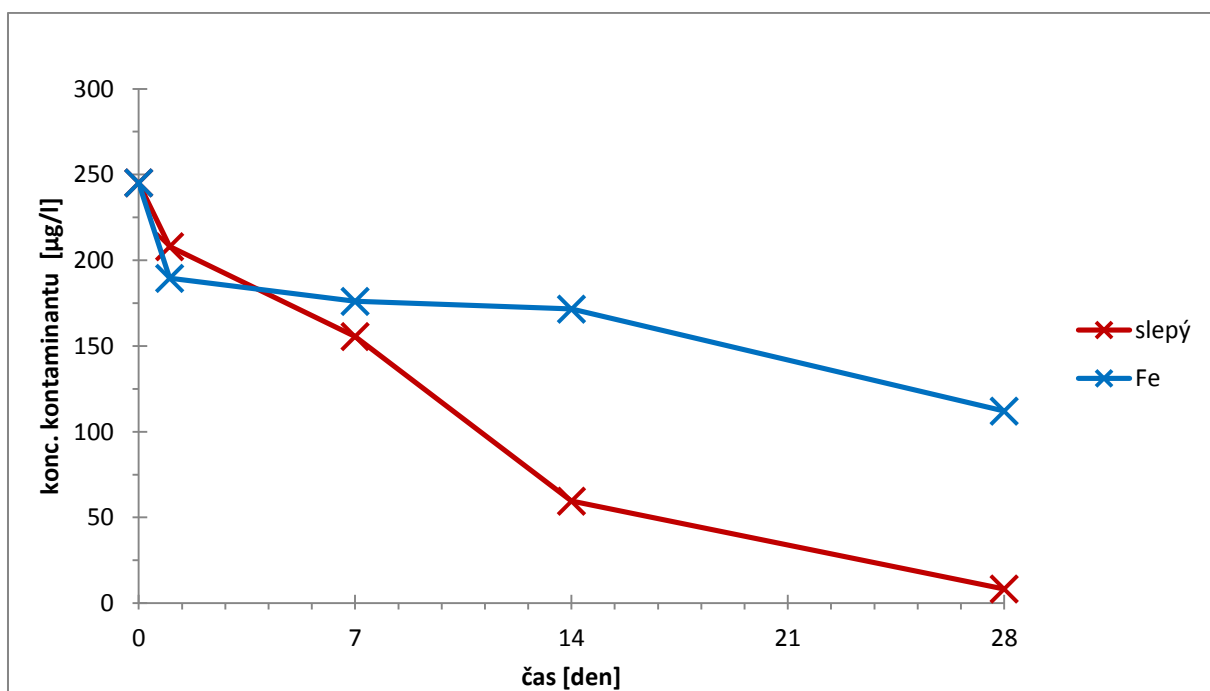
Graf C.13: Závislost koncentrace izomerů HCH pro vzorek s 0,2 g/l Fe na čase



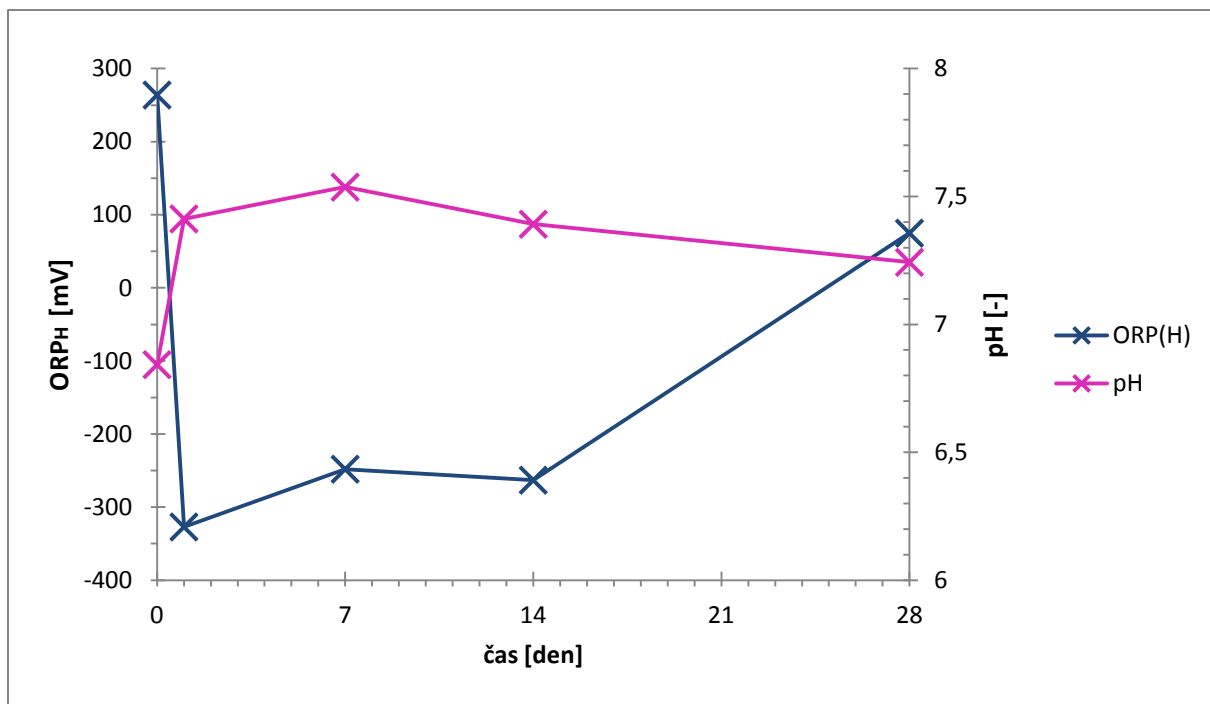
Graf C.14: Závislost koncentrace CB a benzenu pro vzorek 0,2 g/l Fe na čase



Graf C.15: Časová závislost koncentrace ΣHCH pro slepý vzorek a vzorek s Fe



Graf C.16: Časová závislost koncentrace $\Sigma CB + \text{benzen}$ pro slepý vzorek a vzorek s Fe



Graf C.17: Časová závislost ORP_H a pH pro vzorek 0,2 g/l Fe

D Výpočty chyb

Zpracováno dle [36].

Měřením získáme statistický soubor n hodnot. Pravděpodobná hodnota se určí **aritmetickým průměrem**:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$$

Následující krok je výpočet **střední kvadratické chyby aritmetického průměru**:

$$\sigma_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n \cdot (n - 1)}}$$

Většina programů však vypočítává **výběrovou směrodatnou odchylku (jednoho měření)**:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}} = \sqrt{n} \cdot \sigma_{\bar{x}}$$

Jedna z možných možností jak odstranit hrubé chyby měření je použití **3s – kritéria**. Jako hrubou chybu zde bereme hodnotu, která neleží v intervalu:

$$(\bar{x} - 3 \cdot \sigma_{n-1}; \bar{x} + 3 \cdot \sigma_{n-1})$$

Krajní chyba je dána vzorcem:

$$t_{p,n} \cdot \sigma_{\bar{x}}$$

$t_{p,n}$ – Studentův součinitel (P - pravděpodobnost, n – počet měření), hodnoty pro různé kombinace jsou běžně k nalezení v tabulkách, lze je i vypočítat pomocí statistických programů.

Variační koeficient (relativní směrodatná odchylka) – určuje charakteristiku variability souboru a používá se pro porovnání variability dvou nebo více souborů a je dán vztahem:

$$\frac{\sqrt{n} \cdot \sigma_{\bar{x}}}{\bar{x}} = \frac{\sigma_{n-1}}{\bar{x}}$$

E Charakteristika kontaminované vody – Hájek

Výsledky analýzy kontaminované vody jsou poskytnuty firmou AQUATEST, a.s. v rámci akce Hájek - monitoring 2010–2013, pro vzorek Hájek č. 2 a data odběru: 31. 1. 2013

Tab. E.1: Charakteristika kontaminované vody- Hájek

Název ukazatele	Výsledek	Jednotka	Název ukazatele	Výsledek	Jednotka
Amonné ionty	0,32	mg/l	Draslík rozpuštěný	8,11	mg/l
Chloridy	29,2	mg/l	Hořčík rozpuštěný	65,8	mg/l
Dusičnany	0,05	mg/l	Mangan rozpuštěný	3,46	mg/l
Dusitany	<0,02	mg/l	Oxid křemičitý	6,9	mg/l
Fluoridy	<0,10	mg/l	Sodík rozpuštěný	25,7	mg/l
KNK 4,5	7,92	mmol/l	Vápník rozpuštěný	207	mg/l
ZNK 8,3	5,24	mmol/l	Vápník a hořčík	7,87	mmol/l
pH	6,39	-	Železo rozpuštěné	9,18	mg/l
Sírany	563	mg/l	alfa-HCH	7,68	µg/l
Konduktivita	143	mS/m	beta-HCH	4,07	µg/l
Fosforečnany	<0,05	mg/l	gama -HCH	6,94	µg/l
CO2 agresivní	31,5	mg/l	delta -HCH	61,0	µg/l
CO2 volný	231	mg/l	epsilon-HCH	9,53	µg/l
Hydrogenuhlíčitany	483	mg/l	Hexachlorbenzen	<0,005	µg/l
Uhlíčitany	0	mg/l	Pentachlorbenzen	0,153	µg/l
Barva	žlutá	-	Tetrachlorbenzeny	1,44	µg/l
Sediment	železitý	-	Chlorbenzen	109	µg/l
Pach	organický	-	Dichlorbenzeny	68,6	µg/l
CHSK-Cr	20,0	mg/l	Trichlorbenzeny	44,1	µg/l

F Charakteristika plynových chromatografů

Plynový chromatograf Trace.1310 se používal pro stanovení analytů: 5 izomerů hexachlorcyklohexanu (α , β , γ , δ , ϵ) a 1,2,4-trichlorbenzenu, 1,2,3-trichlorbenzen, 1,3,5-trichlorbenzenu, 1,2,3,5- & 1,2,4,5-tetrachlorbenzenu, 1,2,3,4-tetrachlorbenzenu, pentachlorbenzenu, hexachlorbenzenu. Analyty byly kvantifikovány pomocí externí kalibrace, regresní křivka byla lineární a detekční limit byl stanoven na 0,3 ug/l CB a 0,8 ug/l vzorku pro HCH.

Tab. F.1: Parametry GS – kapalný nástřik

plynový chromatograf	Thermo Scientific: Trace 1310 Gas Chromatograph
kapilární kolona	TG-SQC
délka kolony	15 m
agitace	není
teplotní režim	50 °C, 5min → 22 °C/min → 160 °C, 0min → 33,3°C/min → 260 °C, 10 min; celkový čas 23 min
nástřik	kapalný – 1 μ l
autosampler	CTC Combipal
hmotnostní detektor	Trojité kvadrupol, TSQ 8000

Plynový chromatograf Varian CP-3800 se používal pro stanovení analytů: benzen, chlorbenzen, 1,2-dichlorbenzen, 1,3-dichlorbenzen a 1,4-dichlorbenzen. Analyty byly kvantifikovány pomocí externí kalibrace, regresní křivka byla lineární a detekční limit byl stanoven na 0,25 ug/l vzorku.

Tab. F.2: Parametry GS – kapalný nástřik

plynový chromatograf	Varian CP-3800
kapilární kolona	VF-624 ms
délka kolony	60 m
agitace	7,5 min; 80 °C
teplotní režim	100 °C, 18 min → 22 °C/min → 220 °C, 3,8 min; celkový čas 20 min
nástřik	Headspace – 500 μ l
autosampler	CTC Combipal
hmotnostní detektor	Iontová past, Saturn 2200

G Příložené CD

CD obsahuje plný text bakalářské práce.