

**MINISTERSTVO ŽIVOTNÉHO PROSTREDIA SLOVENSKEJ
REPUBLIKY**
Námestie Ľudovíta Štúra č. 1, 812 35 Bratislava

REMEDIAČNÉ POSTUPY PCB

Záverečná správa k projektu na základe zmluvy č. 148/2003/6.2

Riešiteľská organizácia:

Katedra environmentálneho inžinierstva

Fakulta chemickej a potravinárskej technológie

STU Bratislava

Radlinského 9

812 37 Bratislava

Zodpovedný riešiteľ: Doc. Ing. Gabriel Čík, CSc.

Máj, 2004

Obsah

1. Úvod
2. Fyzikálno-chemické metódy zneškodňovania PCB
3. Elektrochemické metódy rozkladu PCB
4. Katalytická hydrogenolýza chlórovaných látok a PCB
5. Pokročilé metódy zneškodňovania organických látok (AOT procesy)
6. Využitie katabolickej aktivity mikroorganizmov pre biodegradáciu hydrofóbných organických látok
7. Závery a návrhy na ďalší postup

1. Úvod

Polychlórované bifenyly (PCB) patria do skupiny najznámejších polychlórovaných technických zmesí. Začali sa vyrábať v 20-tych rokoch minulého storočia a ich najväčším producentom sa stali USA. Firmy Swan Chemical Co. a neskôr Industrial Chemical Co. vyrobili od roku 1929 do roku 1970 cca 570 mil. kg týchto materiálov, z ktorých asi 80 mil. kg sa uvoľnilo do životného prostredia. PCB pre svoje fyzikálno-chemické vlastnosti (chemická a termická stabilita), našli široké priemyselné využitie (napr. bezuholnaté kopírovacie papiere, mazadlá, farby, vosky, rôzne aditíva, chladiace kvapaliny v transformátoroch, dielektrické kvapaliny v kondenzátoroch, teplonosné, ohňovzdorné a antikoročné kvapaliny atď).

Technické PCB tvoria zmes chlórovaných bifenylov. Sumárny chemický vzorec PCB je $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, kde n je 1 až 10. Teoreticky je možných 209 izomérov, ktoré sa bežne nazývajú kongenéry. Približne 100 týchto kongenérov je prítomných v rôznych technických „zmesiach“ PCB, ktoré boli produkované vo veľkých množstvách až do druhej polovice 70-tych rokov. Vlastnosti PCB závisia od stupňa substitúcie vodíka na aromatických jadrách. PCB sa vyznačujú nízkou rozpustnosťou vo vode a ich toxicita značne závisí od stupňa substitúcie. Tieto vlastnosti spôsobili, že za obdobie ich výroby a používania došlo k širokej akumulácii a distribúcii do životného prostredia, čo nakoniec vzhľadom na ich toxické vlastnosti prinútilo medzinárodné spoločenstvo zakázať ich výrobu, distribúciu i používanie.

U nás sa PCB vyrábali v podniku Chemko Strážske v rokoch 1959 až 1984 s komerčnými názvami Delor 103, Delor 105, Hydeler a Delorther. V tomto období Chemko vyprodukovalo viac ako 21 tis. kg PCB. Predpokladá sa, že po rozdelení ČSFR zostalo na Slovensku 1.0 tis. kg z výroby Chemko Strážske, 1.0 tis. kg v „podobe zariadení“ (transformátory, kondenzátory a iné) a 1.5 tis. kg v rôznych odpadoch (predovšetkým v poľnohospodárskom sektore).

Do zložiek životného prostredia sa PCB dostávajú predovšetkým odparovaním do ovzdušia. Rozklad PCB je veľmi pomalý (rezidenčný čas v ovzduší ja cca 3~21 dní, vo vode viac ako 5 dní a v pôde viac ako 40 dní). Tieto skutočnosti spôsobili, že v ostatných dvoch desaťročiach je týmto látkam venovaná mimoriadna pozornosť, pričom ich výroba, distribúcia i používanie bola zakázaná Štokholmským Dohovorom (2001).

Táto správa je venovaná v súčasnosti známym metódam zneškodňovania nahromadených PCB i kontaminovaných zložiek životného prostredia týmito látkami.

V druhej kapitole sú opísané potenciálne vhodné fyzikálno-chemické metódy na dechloráciu aromatických látok (špeciálne PCB). V ďalších častiach je uvedený prehľad novších metód, ktoré sa tiež ukázali ako vhodné na zneškodňovanie PCB: elektrochemické metódy (kap. 3), rozklad na tuhých katalyzátoroch (kap. 4) a pokročilé oxidačné metódy (kap. 5). Kapitola 6 je venovaná možnosti zneškodňovania PCB metódou biodegradácie.

V kapitole 7 sú uvedené závery a odporúčania pre zostavenie plánu na zneškodňovanie PCB z pohľadu doteraz známych metód vo väzbe na prílohu nariadenia č. 4 Nariadenia Európskeho Parlamentu a Rady o POPs a o zmene smerníc 79/117EEC a 96/59/EC.

2. FYZIKÁLNO-CHEMICKÉ METÓDY ZNEŠKODŇOVANIA PCB

Obsah

- 1. Úvod**
- 2. Typy degradačných reakcií**
- 3. Kondenzačné reakcie**
 - 3.1 Sodíkový proces**
 - 3.2 Dehalogenácia naftalenidom sodným**
 - 3.3 Dehalogenácia ostatnými kovmi 1. a 2. skupiny**
 - 3.4 Dehalogenácia s interkalátmi grafitu s alkalickými kovmi**
- 4. Nukleofilné substitúcie**
 - 4.1 APEG proces**
 - 4.2 KAPG (PEG/KOH) proces**
 - 4.3 Dehalogenácia hydroxidmi a alkoholátmi alkalických kovov**
 - 4.4 Substitúcia ostatnými činidlami**
- 5. Redukcia a hydrogenačná dehalogenácia**
 - 5.1 Redukcia hydridmi kovov 1. až 3. skupiny**
 - 5.2 Ostatné redukčné činidlá**
 - 5.3 Dehalogenácia hydrogenáciou**
- 6. Oxidácia PCB**
- 7. Ostatné chemické metódy**
- 8. Záver**

1. Úvod

Polychlórované bifenyly (PCB) patria medzi svetovo najrozšírenejšie kontaminanty životného prostredia. Vzhľadom k ich vysokej chemickej rezistencii predstavujú zároveň aj obtiažne likvidovateľný odpad. Kvôli svojej relatívne nízkej toxicite a nie úplne jednoznačne

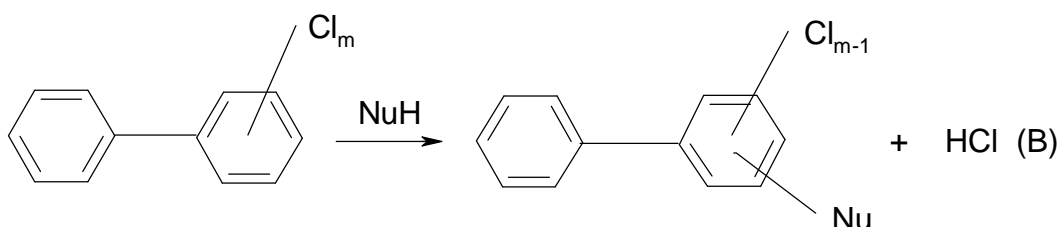
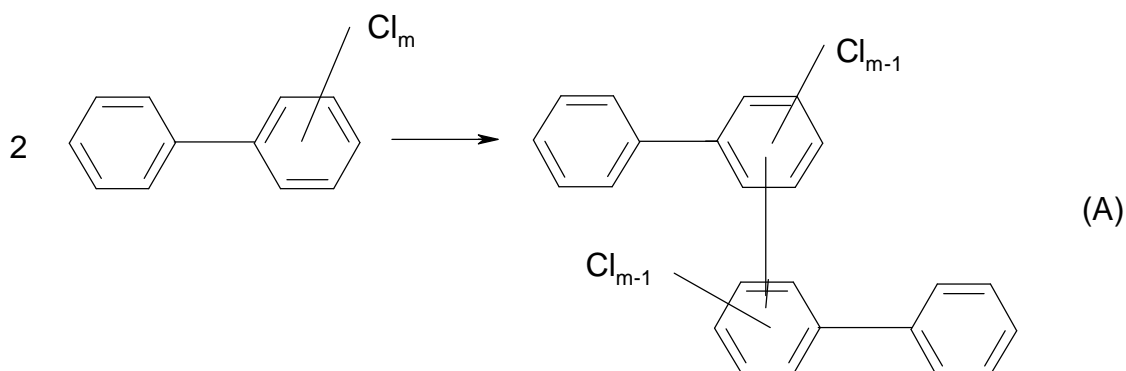
preukázaných karcinogénnych účinkov sú nebezpečné vzhľadom k sprievodným vysoko toxickým polychlórovaným dibenzofuránom (PCDF) a dibenzo-p-dioxínom (PCDD) vznikajúcich pri výrobe PCB, tak aj následne pri fotochemických procesoch v PCB-kontaminovaných prostrediach.

Likvidácia PCB a ich kontaminovaných materiálov sa po zistení ich biologicko-toxikologických účinkov stala predmetom sústavného výskumu. Vedľa vysoko-teplotného spaľovania³ v rade spaľovacích zariadení (ich prehľad pre záp. Európu a USA a posúdenia z hľadiska prijatých legislatívnych opatrení pozri⁴) a alternatívnych postupov (napr. spaľovania PCB-kontaminovaných olejov v rotačných cementárenských peciach⁵⁻⁹ resp. HTFW reaktoroch¹⁰) bola pozornosť venovaná aj metódam chemickej degradácie PCB. Tie boli zamerané najmä na detoxikáciu dielektrických kvapalín (transformátorových a kondenzátorových olejov) prípadne opotrebovaných minerálnych olejov; niektoré z nich sa ukázali účinné aj pri dekontaminácii znečistených zemín a stali sa alternatívou k biodegradačným procesom².

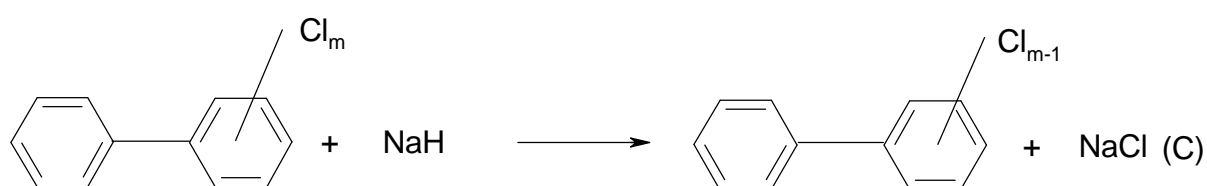
2. Typy degradačných reakcií

Z hľadiska ďalšej diskusie je účelné chemické metódy roztriediť podľa typu prevládajúcej reakcie na:

- a) procesy, v ktorých je štiepenie C-Cl väzby spojené so vznikom kondenzačných produktov. Do tejto skupiny patrí tzv. sodíkový proces, kondenzácia naftalenidom sodným a ďalšími kovmi 1. a 2. skupiny (rovnica (A)),
- b) procesy založené na substitúcii chlóru C-Cl väzby nukleofilnými činidlami (rovnica (B)) ako sú alkoholáty alkalických kovov (APEG a KPEG proces), tioláty a amidy prípadne hydroxidy alkalických kovov a alkalických zemín,
- c) metódy využívajúce dehalogenáciu PCB hydridmi kovov 1. až 3. skupiny, prípadne vodíkom (rovnica (C))



- d) oxidatívne štiepenie PCB pôsobením silných oxidačných činidiel,
 e) vysokoteplotné deštrukcie PCB za oxidačných resp. redukčných podmienok v prítomnosti reaktívnych látok (napr. tavením kovov, oxidov resp. chloridov) a



- f) ostatné metódy, v ktorých je rozklad spôsobený iným druhom energie (napr. gamma žiarením, fotochemicky, mikrovlnným žiarením, ultrazvukom ap.) a pridané chemické látky slúžia ako prenášače energie alebo akceptory niektorých, deštrukciou vznikajúcich splodín reakcie.

Pokiaľ procesy a) až c) vedú k nedeštruktívnym dehalogenáciám PCB (tj. nezasahujú skelet bifenyly), postupy d) až f) až na výnimky poskytujú pestrú škálu degradačných

produktov, ťažko popísateľných všeobecnou schémou. Jednotlivé typy degradácií sú v uvedenom poradí ďalej diskutované podrobnejšie.

3. Kondenzačné reakcie

3.1 Sodíkový proces

Sodíková kondenzácia bola už na začiatku osemdesiatych rokov dovedená do fázy komerčne využiteľnej technológie likvidácie PCB v kontaminovaných dielektrických kvapalinách firmou Sun-Ohio Inc. (PCBX proces). Postup je založený na reakcii PCB s disperziou sodíka^{11,12} (častice Na 1 až 10 mikrónov) v stechiometrickom prebytku vzhľadom k obsahu chlóru pri 100 až 125° C. Po skončení reakcie je nezreagovaný sodík rozložený metanolom a potom sú pevné produkty (chlorid sodný a poly(bifenyly)) oddelené filtráciou¹² cez stĺpec bieliacej hlinky, alebo je hlinka pridaná a po premiešaní odstredená¹³. Ako alternatívna cesta bol použitý rozklad sodíka vodou¹⁴ a zníženie vzniknutej alkality oxidom uhličitým¹⁴. Pre proces bol navrhnutý ako vsádzkový reaktor¹⁵, tak aj kontinuálne zariadenie^{12,16-18}. Vysoká účinnosť kontinuálneho procesu¹⁶ bola overená nezávisle¹⁹ na dekontaminácii radu transformátorových olejov so stupňom znečistenia až 1100 ppm. Bolo zistené, že proces zaručuje dekontamináciu pod 2 ppm PCB za ekonomicky prijateľných podmienok a je z hľadiska zdravotného rizika bezpečný^{20,21}.

Sodíková kondenzácia bola použitá aj v procesoch ďalších firiem. Pri podobnej účinnosti ako má PCBX proces umožňujú spracovať oleje s vyšším stupňom znečistenia²²⁻²⁴ (až 100 000 ppm PCB, pri vyššom mol. pomere Na:Cl a teplote do 160°C), resp. dosiahnuť rýchlejšiu dehalogenáciu²⁵ (argón ako inertná atmosféra miesto dusíka, starostlivé odstránenie vody-zabráni tvorbe NaOH, ktorý pokrýva povrch sodíka a znižuje tak jeho reaktivitu), či pracovať pri veľmi miernych podmienkach²⁶ (teplota okolia).

V tejto súvislosti stojí za zmienku, že reakcia PCB so sodíkom bola uskutočnená pod vodíkom za tlaku²⁷. Tým bolo dosiahnuté potlačenie tvorby polymérnych produktov vďaka dominujúcej hydrogenolyze organosodného intermediátu v porovnaní s kondenzačnou reakciou (schéma 1):

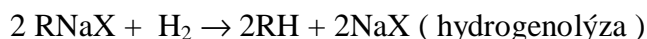


Schéma 1

Postup, vedľa zjednodušeného spracovania pevného podielu (iba chlorid sodný, PCB prevedený na bifenyly), umožňuje dosiahnuť aj vysokého stupňa dehalogenácie pri extrémne vysokej východiskovej koncentrácii PCB (až 25 hm.%).

Zvýšenej reaktivity sodíka možno dosiahnuť aj ďalšími spôsobmi:

- a) depozíciou sodíka na alumíne²⁸
- b) prídavkom inertného materiálu ako abraziva (obnovovaný povrch sodíku), napr. zirkónového piesku²⁹
- c) použitím zliatiny Na-K (cit.³⁰) alebo NaCuPb (cit.^{31,32}) a
- d) aktiváciou sodíka alkoholmi (pozri ďalej).

V prípade a) až c) sa reakčné podmienky nijako nelíšia od bežne používaných pri sodíkovej kondenzácii, vrátane malého stechiometrického prebytku sodíka k chlóru. Použitie zliatiny Na-K umožňuje podľa autorov dechlórovať zmesi obsahujúce³⁰ až 30 hm % PCB. Zliatina NaCuPb má vedľa porovnateľných aktivít mať výhodu aj v ľahkej a bezpečnej separácii^{31,32}.

Zaujímavým postupom je aktivácia sodíka prídavkom alkoholu, ktorá podobne ako vodík vedie k takmer výlučnému potlačeniu kondenzácie a tvorbe redukčného produktu-bifenyly. Prvý príklad môžeme nájsť v japonskom patente z r. 1974, kedy k aktivácii bol použitý isopropanol³³. Jediným produktom dehalogenácie uskutočnenej pri vysokom móľ. pomere Na:Cl = 20:1 bol bifenyly, prídavok izopropanolu (10 hm% na PCB) navyše podstatne skrátil reakčnú dobu (na 1/3). Ako bolo preukázané nedávno, dehalogenácia PCB prebehne do vysokého stupňa už pri podstatne nižších móľových pomeroch Na:Cl za použitia C₁ až C₃ (cit.³⁴), resp. C₁ až C₅ alkoholov³⁵. Optimalizácia vzájomného pomeru obidvoch zložiek (sodíka a alkoholu) viedla k záveru³⁶, že 99,96% dehalogenácie PCB zmesi Delor 103 možno

dosiahnuť iba pri mól. pomere Na:ROH:C-PCB=3,3:0,6:1 (80°C) aj pre nereálne vysoké znečistenie PCB (45 000 ppm).

Pozornosť bola vedľa uvedených chemických modifikácii sodíkového procesu venovaná aj vývoju mobilných dekontaminačných zariadení. Navrhovaná jednotka³⁷ bola použitá k regenerácii transformátorových olejov. Z hľadiska ovzdušia³⁸ najväčšie nebezpečenstvo pri použití takýchto zariadení spočíva v nedokonalom zabránení emisií PCB vo forme jemnej hmly spracovávaného oleja v odplyne.

3.2 Dehalogenácia naftalenidom sodným

Kondenzácia organických chloridov naftalenidom sodným je už dlhšiu dobu známou alternatívou k sodíkovej kondenzácii (pozri napr.³⁹). Pre dechloráciu PCB bola táto reakcia po prvý krát použitá v roku 1979 japonskými autormi^{40,41} . Za použitia THF ako rozpúšťadla bola dosiahnutá úplná dehalogenácia komerčného PCB zmesi s priemerným obsahom štyroch atómov chlóru na molekulu bifenyly už pri teplote 0°C a to pri použití iba 10% molárneho prebytku naftalenidu vzťahnuté k obsahu chlóru. V alternatívnych postupoch bol THF nahradený ďalšími étermi^{42,43} a pôvodne použitý rozklad nezareagovaného činidla po skončení reakcie vodou^{51,52} bezpečnejším rozkladom plynnou zmesou oxidu uhličitého a kyslíka⁴⁴ .

Podľa postupu firmy Goodyear možno naftalenid sodný použiť k odstráneniu PCB zo znečistených olejov^{45,46} bez rozpúšťadla. Proces, v ktorom sa naftalenid pripravuje priamo v spracovanom oleji bol ilustrovaný na dekontaminácii opotrebovanej teplonosnej kvapaliny. Dehalogenácia prebehla z viac ako 90% ako pri mierne zvýšenej teplote (70°C), tak aj pri okolitej teplote. Na rozdiel od vyššie uvedenej dehalogenácie v THF bolo nutné použiť podstatne vyššie prebytky naftalenidu (ako limitný je uvádzaný mól. pomer 25:1); už spomínané nízke prebytky^{29,30} sa tu ukázali ako skoro neúčinné.

Zvýšené reaktivity naftalenidu sodného prídavkom vyššieho éteru do spracovanej nepolárnej kvapaliny sleduje proces firmy General Electric^{47,48} . Dehalogenácia oleja obsahujúceho 832 ppm komerčnej vyššiechlorovanej PCB zmesi (6 atómov Cl v molekule bifenyly) pod 1 ppm bola za normálnej teploty dosiahnutá už pri mól. pomere Na:Cl-PCB = 3:1, za prídavku diglymu (3 až 15 hm.% na hmotnosť oleja).

Súhrne možno povedať, že postupy využívajúce naftalenid sodný sú čo do účinnosti zrovnateľné s procesmi založenými na sodíku. V niektorých uvedených prípadoch však je táto účinnosť docielená vďaka nadmernej spotrebe dehalogenačného činidla.

3.3 Dehalogenácia ostatnými kovmi 1. a 2. skupiny

Nie je prekvapivé, že vedľa sodíka bol k rovnakému účelu použitý aj draslík⁴⁹. Jeho aplikácia má však úskalia v obtiažnejšej manipulácii s týmto kovom pri (pokiaľ možno súdiť z publikovaných údajov) porovnateľnej účinnosti so sodíkovým procesom. Možné použitie draslíka je zmieňované aj v jednom z patentov chrániacich PCBX proces¹⁸.

Z kovov alkalických zemín bol nedávno k patentovej ochrane navrhnutý proces využívajúci vápnik, aktivovaný C₁ až C₃ alkanolmi³⁴. Jeho účinnosť možno ťažko posúdiť, lebo je doložená iba pre ďalší, v spomínanej pat. prihláške chránený kov a to sodík. Z chémie organických zlúčenín vápnika⁵⁰ je zrejmé, že tvorí zlúčeniny typu RCaX analogické RNaX uvedený v schéme. Ich tvorba je však silno závislá na rade faktorov, začínajúcich čistotou vápnika (napr. prítomnosť sodíka proces brzdí, zatiaľ čo horčík má pozitívny vplyv), reakčnými podmienkami, či typom rozpúšťadla (výhodnejšie sú polárne kvapaliny, napr. étery). Vzhľadom k týmto okolnostiam, nižšej reaktivite vápnika v porovnaní so sodíkom, malým rozdielom v cenách obidvoch kovov (približne 10 až 20% v prospech vápnika) a obdobnej manipulácii (inertná atmosféra, nevybušné prostredie), možno obtiažne nájsť výhody, ktoré by preferovali použitie tohto kovu.

3.4 Dehalogenácia interkalátmi grafitu s alkalickými kovmi

Interkalát Na-grafit (C₈Na) pri súčasnom použití⁵¹ vysokofrekvenčného žiarenia dehalogenuje PCB kvantitatívne pri nízkom mól. pomere Na:Cl:PCB = 2:1. Analogický interkalát draslíka (C₈K) v THF dechloroval neúplne⁵² pri laboratórnej teplote niektoré modelové arylhalogenidy (1-chlórnaftalén na 93% a 2-chlórbifenyl na 86%). Ďalším štúdiom však boli nájdené⁵³ podmienky pre kvantitatívnu dehalogenáciu PCB. Cez mierne

reakčné podmienky však ako vlastná príprava K-grafitu⁵², tak aj potrebný prebytok činidla (mól. pomer K:Cl-PCB = 5:1), znižujú aplikačné perspektívy tejto metódy.

4. Nukleofilné substitúcie

4.1 A P E G p r o c e s

Tento proces vychádza zo zistenia⁵⁴, že PCB sa rýchlo rozkladajú za použitia taveniny sodíka, dispergovanej v poly(etylénglykoloch) (PEG). Reakcia je exotermická, produkty sú polyhydroxylované bifenyly, fenoly, vodík a NaCl. Činidlo NaPEG sa výhodne pripravuje v prítomnosti kyslíka⁵⁵, lebo za týchto podmienok dochádza ku vzniku Na glykol-superoxid radikálu, ktorý je považovaný za vlastný reagent. Polyglykolát sodný sa dá vyrobiť aj predom a jeho roztok v PEG vykazuje dostatočnú stabilitu⁵⁴. Odstránenie PCB z kontaminovaných olejov sa uskutočňuje prídavkom roztoku NaPEG (6% Na v PEG 400) k intenzívne miešanému oleju pri teplotách 80 až 150°C, v množstve obvykle do 5% hm. na hmotnosť oleja^{56,57}. Vedľa uvedenej prípravy na vzduchu možno aktívne činidlo získať aj v inertnej atmosfére^{58,59}.

Polyglykoláty možno pripraviť⁵⁷ za použitia PEG v širokom rozmedzí mol.hm. (napr. 400 až 20 000), pričom mol.hm. PEG určuje charakter PEG fázy (kvapalná resp. tuhá).

Výhodou týchto postupov je skutočnosť, že produkty dehalogenácie (poly(et~~h~~ylénglykol)bifenylétery resp. hydroxybifenyly) prechádzajú do PEG, ktorý po ochladení oleja vytvorí druhú, ľahko separovateľnú fázu. Keďže dochádza iba k čiastočnej dehalogenácii PCB^{59,60}, možno tieto produkty úplne dehalogenovať kyslíkom⁵⁹, napr. zahrievaním oddelenej PEG fázy na vzduchu pri 150°C (cit.⁵⁷).

Modifikácia postupu využívajúca ako činidlo glykoláty typu / H_{1-x}O(RO)_nH_{1-y} / Na_{x+y} (R = CH₂CH₂ alebo CH₂CH₂(CH₃), n=2 až 400, x a y je medzi 0 a 1 a x+y je 0,3 až 0,9) za prídavku zásaditej soli (výhodne K₂CO₃) pod dusíkom^{61,62}, avšak podľa zverejnených údajov neprináša významnú výhodu (5% hm. činidla a 5% K₂CO₃ na hmotnosť oleja so stredným stupňom kontaminácie PCB (870 ppm), 130°C).

Pre úplnosť je nutné dodať, že činidlo na báze glykolátu sodného možno pripraviť^{63,64} aj reakciou NaOH s PEG. Množstvo oboch komponentov sa volí tak, aby sa vytvoril roztok činidla (obvykle 20%-ný pri použití kvapalného PEG 400). Ako uvádzajú autori týchto postupov, sú získané činidlá menej reaktívne v porovnaní s NaPEG získaných zo sodíka a PEG, avšak ich príprava je bezpečnejšia.

Ojedinelé postavenie polyalkylenoxyéterov (podrobnejšie diskutované v ďalšej kapitole) možno doložiť skutočnosťou, že nižšie glykoláty, pripravené⁶⁵ z dietylén-resp. dipropylénglykolu a NaOH, dehalogenujú PCB až pri zahrievaní ich zmesi na teploty okolo 250°C.

Súhrnne možno povedať, že APEG proces vykazuje pre odstránenie PCB z nepolárnych organických kvapalín dostatočnú účinnosť. Napriek tomu však má niektoré nedostatky, ktoré budú jasnejšie pri porovnaní s KOH/PEG (KPEG) procesom popísanom nižšie.

4.2 K P E G (K O H / P E G) p r o c e s

Tento proces bol vyvinutý pracovníkmi firmy General Electric na základe zistenia, že zahrievanie PCB s KOH za prídavku PEG na teploty do 150°C spôsobuje ich dehalogenáciu. Prítomnosť postupu nevyžadoval oddelenú prípravu činidla, ako to bolo nevyhnutné u APEG procesu (pozri kap. 4.1). Navyše ďalej sa zistilo, že KOH je podstatne reaktívnejší než analogicky použitý NaOH⁶⁶⁻⁶⁹. Podrobnejšie štúdium reakcie^{70,71} viedlo k týmto záverom:

- 1) Reaktivita KOH+PEG závisí nielen na vzájomnom pomere oboch zložiek, ale aj na mól. hmotnosti PEG a jeho štruktúre. Reaktivita vzrastá s rastúcou mól. hmotnosťou, pričom monoalkylované glykoly typu $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ poskytujú účinnejšie činidlo než analogické dihydroxyderiváty. Vzťahnutím k počtu hydroxylových skupín sú však vhodnejšie nízkomolekulové typy (odporučený PEG 350 a PEGM 350).
- 2) Reakcia nie je príliš citlivá na voľbu reakčných podmienok. Tak napr. kyslík resp. vzduch nijako neovplyvňuje rýchlosť dechlorácie, podobne ako prítomnosť vody v spracovávanom materiáli, pokiaľ nepresiahne cca. 5 hm. %. Teploty medzi 70 až

150°C a reakčné doby niekoľko hodín sú dostačujúce k úspešnému priebehu dehalogenácie.

- 3) Vzhľadom k tomu, že ide o viacfázový systém (pevný KOH, obmedzene miešateľný PEG), má dokonalý styk týchto fáz a veľký medzifázový povrch zásadný vplyv na rýchlosť procesu.
- 4) Ako už bolo uvedené v kap.2, reakcia je nukleofilná substitúcia. Podobne ako v prípade NaPEG činidla aj tu dochádza iba k čiastočnej dechlorácii éterifikáciou PCB, poprípade za zvýšených teplôt aj k tvorbe hydroxyderivátov tepelným štiepením primárne vzniknutých éterov (schéma 2).
- 5) V prípade odstraňovania PCB z kontaminovaných minerálnych olejov alebo iných kvapalných uhľovodíkov nerobí separácia produktov rozkladu PCB potiaže vďaka tomu, že KCl a KOH v priebehu procesu prechádzajú do PEG fázy a sú s ňou po ochladení reakčnej zmesi ľahko oddelené dekantáciou alebo filtráciou. Pevný zbytok však predstavuje problém v tom, že vedľa vysokej alkality obsahuje čiastočne dechlorované PCB. Preto odporúčanou metódou jeho likvidácie je vysokoteplotné spálenie.

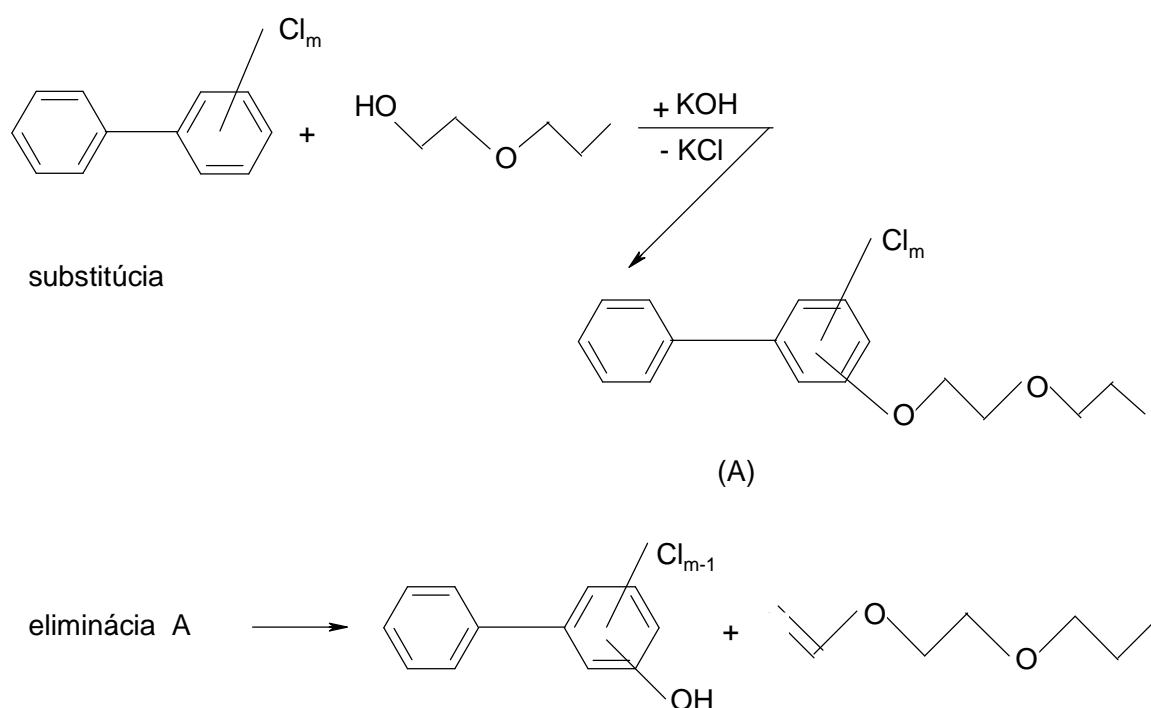


Schéma 2

KOH/PEG proces bol overený vo väčšom merítku⁷², navrhnuté pre jeho komerčné využitie vhodné zariadenie⁷³ a skúsenosti s prevádzkovými skúškami boli publikované⁷⁴⁻⁷⁶. Z nich vyplýva, že postup spĺňa požiadavky na bezpečnosť práce a ochranu ovzdušia a zaisťuje požadovanú kvalitu vyčisteného oleja z hľadiska jeho využitia ako regenerátu. Vedľa sodíkového procesu ide o ďalšiu aplikačne perspektívnu technológiu.

Ako však bolo nedávno zistené pri pokuse o jeho aplikáciu na dehalogenáciu PCB zmesi⁷⁷, túto metódu nie je možné využiť v prípade nízkochlórovaných zmesí (napr. Delor 103), ktoré obsahujú významné množstvo sym. dichlórovaných kongenéroov vykazujúcich veľmi nízku reaktivitu vzhľadom k uvedenému činidlu. Na druhej strane viac než 99%-ného odstránenia PCB bolo bez potiaží dosiahnuté v prípade vyššiechlórovaného Deloru 106, v ktorom prvým významným podielom sú pentachlórované kongenéry^{36,77}.

Na KOH/PEG činidlo je založený aj proces firmy Niagara Mohawk PowerCorp., v ktorom bolo dosiahnuté významné zvýšenie rýchlosti dehalogenácie prídavkom dimethylsulfoxidu⁷⁸. Pre proces bola vybudovaná jednotka o objeme 2000 galónov, riešená ako mobilné zariadenie. Pri jeho použití pre odstránenie PCB z transformátorového oleja znečisteného až 1000 ppm komerčnej PCB zmesi s priemerným počtom šesť atómov chlóru na molekulu bifenyly bolo dosiahnuté jeho odstránenie pod 1 ppm za miernych reakčných podmienok (120°C a 2 hod). Táto účinnosť však bola dosiahnutá⁷⁴ za použitia veľmi vysokého množstva činidla (30 hm.% na hmotnosť oleja) zloženého z PEG, KOH, DMSO a homológov trietylenglykol-monometyléteri v hm. pomere 1:2:2:1.

Analogické zvýšenie rýchlosti dehalogenácie pri použití DMSO a zmesi KOH s metyléterom poly(etylenglykolu) o mól. hmotnosti 350 v pomere 2:1 zatiaľ zostalo bez technického využitia⁷⁹.

Záverom možno povedať, že aj napriek uvedeným obmedzeniam je KPEG metóda vďaka svojej malej citlivosti ku zmenám reakčných podmienok a prípadnej prítomnosti vlhkosti, perspektívnou metódou, zrejme uplatniteľnou nielen v prípade minerálnych olejov. Ako príklad možno uviesť dekontamináciu odpadu z chemického spracovania dreva⁷⁴ resp. pôd⁸⁰ znečistených PCB.

4.3. Dehalogenácia hydroxidmi a alkoholátmi alkalických kovov

Hydroxidy alkalických kovov a alkalických zemín vykazujú všeobecne nízku účinnosť pri dehalogenácii arylhalogenidov⁸⁰, zvlášť pokiaľ reakcia prebieha v nepolárnom prostredí. Zvýšená reaktivita vyššiehalogenovaných bifenylov zrejme umožnila previesť dehalogenáciu aj pôsobením týchto zlúčenín. Efektívnosť navrhnutých procesov však nie je úplne jednoznačná. Tak napr. jedna z metód dekontaminácie PCB-znečistených olejov⁸¹ je založená na reakcii alkalických hydroxidov (KOH, LiOH a NaOH) veľmi dôkladne premiešaných (spoločným mletím) s aktívnym materiálom ako je infusiorová hlinka, aktivovaná alumina, mletý vápenec a pod. pri teplotách 22 až 77°C. Po separácii sa adsorbent, údajne obsahujúci povrchovo viazané hydroxylované bifenyly regeneruje pri teplotách nad 450°C. Týmto postupom však bolo dosiahnuté iba veľmi neúplnej dekontaminácie (olej obsahujúci 149 ppm PCB o pH 4 po 1,5 h-miešania s 10 hm.% infusiorovej hlinky s 0,2 % KOH pri 66°C obsahoval ešte 107 ppm PCB). Navyše vzhľadom ku kyslosti použitého oleja nemožno vylúčiť, že KOH slúžil iba k neutralizácii oleja.

Účinnosť hydroxidov možno zvýšiť prídavkom polárneho rozpúšťadla do kontaminovanej nepolárnej kvapaliny. Na tomto princípe je založený postup dekontaminácie transformátorových olejov KOH+DMSO. Touto cestou bol⁸² za veľmi priaznivých podmienok dekontaminovaný olej s obsahom 5000 ppm na výsledné znečistenie pod 2 ppm (100°C, 45 min.), ale nevýhodná je uvedená vysoká spotreba činidiel (30 hm.% KOH a 20 hm.% DMSO).

Za bežných podmienok nízku reaktivitu vykazujú aj alkoholáty alkalických kovov odvodené od C₁ až C₅ (cit.⁸²) resp. C₆ až C₂₀ (cit.⁸³) alkanolov (teploty nad 250°C, niekoľkonásobný prebytok činidla vzhľadom k PCB). V tomto zmysle prekvapujúca je deklarovaná⁸⁴ vysoká účinnosť dehalogenácie dosiahnutá zmesou KOH (LiOH, RbOH, CsOH, MgO a Ca(OH)₂) a CH₃CH₂CH₂OH. Je zaujímavé, že podobná účinnosť nebola nájdená pre etylénglykol a jeho homológy, u ktorých bolo preukázané^{85,86}, že sú vhodnými dehalogenačnými činidlami len pre haloalkány.

Dva postupy využívajú ako dehalogenačné činidlo zmes alkoholátov alkalických kovov (resp. alkalických zemín) s PEG. V prípade postupu firmy Sea Marconi⁸⁷ sú PEG (2 až 25 hm.%) a C₁ až C₆-alkoholáty (0,5 až 15 hm.%) adsorbované na uhličitanoch alkalických kovov alebo zemín ako nosičoch. Proces firmy Huels⁸⁸ spočíva na dehalogenácii za použitia kvapalného činidla pripraveného v dekontaminovom oleji z C₆ až C₂₀-alkoholátov (30 až 70 dielov), C₆ až C₂₀-alkoholov (0 až 12 dielov) a polyéterov typu PEG (0 až 12

dielov). U obidvoch postupoch sa však prijateľnej miery dehalogenácie dosahuje za „drastických“ podmienok (teploty okolo 200°C).

4.4 Substitúcia ostatnými činidlami

Substitúcia PCB alkyliolátmi v prítomnosti katalyzátorov prenosu fáz, vrátane PEG, prebiehajú za miernych podmienok za vzniku polychlorobifenylpolysulfidov⁸⁹. Reakcia sa však nedočkala praktického využitia, lebo v ďalšom výskume bola prekonaná metódou KOH/PEG navrhnutou rovnakými autormi (cit.⁶⁸).

Na transformáciu PCB na zmes polyamidov je založený postup⁹⁰ dekontaminácie kvapalín s obsahom 400 až 20 000 ppm PCB reakciou s NaH v zmesi s H₂NCH₂CH₂NH₂. Reakcia prebieha za miernych podmienok (55 až 65°C, reakčná doba 10 až 40 min.), činidlo je však potrebné použiť v značnom stechiometrickom prebytku (cca 10:1 na chlór). Ani táto metóda nebola využitá vo väčšom merítku.

5. Redukcia a hydrogenačná dehalogenácia

5.1 Redukcia hydridmi kovov

Hydridy kovov 1. a 3. skupiny, väčšinou vo forme komplexných hydridov sú vyhľadávané redukčné činidlá v organickej syntéze. Redukcie arylchloridov však predstavujú problém vzhľadom k ich nízkej reaktivite. To sa prejavuje výrazne väčšinou v prípade mono- a dichlóorderivátov. Táto skutočnosť bezo sporu zapríčinila malý záujem o využitie týchto zlúčenín pre dekontamináciu PCB kvapalín. To dokladá aj súhrn v tejto časti uvedených príkladov.

NaH za prídavku DMSO bol použitý⁹¹ za miernych podmienok (65°C, c. 2 h) k dekontaminácii transformátorového oleja s bežným stupňom znečistenia PCB (c. 1500

ppm). Neúplného odstránenia PCB (zhruba z 90%) bolo dosiahnuté činidlom v 10 až 20 násobnom prebytku.

Nedokonalé odstránenie PCB je popísané⁹² aj pre použitie NaH v zmesi s PEG (0,4% NaH a 5% PEG 1 000). Navyše sa nedá rozhodnúť , či vlastným činidlom nie je poly(etylénglykolát)sodný, lebo produkty reakcie neboli popísané (v kladnom prípade ide o modifikáciu procesu APEG, kap. 4.1). Dekontaminácia oleja z 96% bola dosiahnutá s činidlom v desaťnásobnom molárnom prebytku (vzťahnuté na NaH).

Použitie LiAlH_4 sa zdá z aplikačného hľadiska bezperspektívne. Pri pokuse o využitie redukcie PCB týmto hydridom ako metódy chromatografického stanovenia PCB (prevedenie zmesi na jednotný produkt – bifenyl)⁹³ bola dosiahnutá pri 100°C 98%-ná konverzia pri tridsaťnásobnom prebytku hydridu.

V porovnaní s uvedeným hydridom zvýšená schopnosť redukovať PCB bola nájdená³⁶ pre $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_2$. Napriek tomu, že v prípade použitej PCB zmesi Delor 103 nedošlo k úplnej dehalogenácii, takmer 90% konverzie bolo dosiahnuté pri mól. pomere hydridu k Cl-PCB približne 2:1.

Zaujímavé sú výsledky získané s NaBH_4 . Nedávno bolo zistené, že prídavok tohoto hydridu významne uľahčuje fotodehalogenáciu rady komerčných PCB zmesí s obsahom 32 až 60% chlóru⁹⁴. Zvýšenie redukčnej schopnosti hydridu možno ďalej dosiahnuť prídavkom solí niektorých prechodných kovov, hlavne soľami niklu^{95,96}. Tento systém je schopný redukovať veľmi málo reaktívne vysoko chlórované bicyklické chlóralkány ako je napr. chlordan⁹⁵. Táto možnosť pre redukciu PCB nebola doteraz využitá, podobne ako v prípade systému $\text{KOH}/\text{tetraetylénglykol}/\text{NaBH}_4$, ktorý preukázal vysokú účinnosť pri redukcii jedného z najstabilnejších chlórovaných uhl'ovodíkov, Mirexu⁹⁷.

5.2 Ostatné redukčné činidlá

Ostatným redukčným činidlám nebola venovaná väčšia a podrobnejšia pozornosť, preto sa obmedzíme iba na ich výpočet:

- a) systém $\text{Li}+\text{CH}_3\text{COONH}_4$ za normálnej teploty v THF redukuje monochlór-bifenyl na cyklohexylbenzén z viac ako 90% pri úplnej konverzii východiskovej látky⁹⁸,

- b) Li za prídavku oligomérených hydrosiloxánov v THF redukuje p-chlór-bifenyl v 98% výťažku⁹⁹.
- c) Zn vo vodnom DMF za katalýzy zlúčeninami niklu redukuje aromatické halogenidy, vrátane PCB (táto dehalogenácia však nie je experimentálne doložená)¹⁰⁰,
- d) NaH₂PO₂ redukuje PCB za katalýzy Pd/C a prídavku Na₂CO₃ alebo K₂CO₃, za použitia THF alebo aj toluénu ako rozpúšťadla^{101,102},
- e) HCOONH₄ v zmesnom rozpúšťadle THF-metanol za katalýzy Pd/C dehalogenuje kvantitatívne vyššiechlórované komerčné PCB zmesi¹⁰³, podobne pôsobí aj HCOONa v prítomnosti povrchovo aktívnych látok¹⁰⁴.

Zatiaľ čo prvé dva spôsoby by si mohli zaslúžiť hlbšiu pozornosť vzhľadom k ich deklarovanej vysokej účinnosti za veľmi miernych podmienok, ostatné metódy sú z technického hľadiska málo perspektívne pre svoju vysokú spotrebu činidiel.

5.3 Dehalogenácia hydrogenolýzou

Hydrogenolýza C-Cl väzieb polychlórovaných bifenylov je jedným z procesov prebiehajúcich pri regenerácii opotrebovaných motorových olejov pomocou heterogénne katalyzovanej tlakovej hydrogenácie. Postup je svojimi podmienkami blízky denitrogenácii resp. desulfurizácii (200 až 300°C, 4 MPa H₂, zmesné oxidy kovov 6. skupiny). Podrobnejší popis technológie a zariadenia možno nájsť vo firemnej literatúre (tzv. proces Chlor-off holandskej firmy KTI^{105,106} a proces americkej firmy UOP Inc.¹⁰⁷). K deštrukcii iných kvapalín kontaminovaných PCB nebol doposiaľ použitý.

6. Oxidácia PCB

K deštrukcii PCB zmesí bol použitý rad oxidačných činidiel, z ktorých však doteraz žiadne sa nedočkalo použitia v širšom merítke. Oxidácia pôsobením Na₂O₂ v kombinácii s PEG a alkalickým činidlom, ktorým môže byť^{108,109} K₂CO₃ (Na₂CO₃ a NaHCO₃ bolo málo

účinné), K_2CO_3 + terc. butoxidosodný¹¹⁰ príp. KOH ¹¹¹ bola overená na dekontaminácii transformátorových olejov. Proces má údajne výhodu nielen v prípustnom vysokom znečistení oleja (až 20.000 ppm), ale aj v ľahkom oddelení produktov rozkladu, ktoré prechádzajú do PEG fázy.

Veľmi účinným oxidantom je superoxidový anión vytvorený reakciou H_2O_2 s $NaIO_4$. Dechlorácia prebieha radikálovo reťazovým mechanizmom^{112,113}, pričom prenos reťazca možno modifikovať prídavkom vhodných látok, napr. pyridínu.

Klasické oxidačné zmesi ako je HNO_3 / H_2SO_4 resp. $HClO_4 / H_2O_2$ dechlorovali PCB v transformátorovom oleji iba za použitia mikrovlnného žiarenia ako zdroja energie¹¹⁴.

Alkalické oxidačné tavenie PCB zmesi s KNO_3 + KOH (1:1) pri 275 až 450°C a len malom stechiometrickom prebytku vedie¹¹⁵ k 99,99%-nej deštrukcii.

Posledným príkladom, zďaleka však nie svojím možným významom je oxidácia PCB v kontaminovaných olejoch pôsobením kyslíka a vody za superkritických podmienok (MODAR proces¹¹⁶). Podľa niektorých údajov je tento postup pripravený na komerčné využitie, jeho účinnosť je 99,99%.

7. Ostatné chemické metódy

V tejto časti sú zhrnuté metódy na likvidáciu PCB uvádzané v literatúre len okrajovo a postupy blízke svojím charakterom pyrolytickému štiepeniu, kedy pridané látky slúžia skôr iba k zachyteniu rozkladom vznikajúceho chlorovodíka.

Medzi prvé patrí dehalogenácia monochlórobifenyly metylsilanolátom sodným¹¹⁷ v metanole iniciovaná UV žiarením.

Do druhej skupiny možno zaradiť likvidáciu PCB stykom ich pár s taveninami kovov, väčšinou olova¹¹⁸, železa¹¹⁹, kovov 2. skupiny¹²⁰, hliníkom¹²¹, (príp. s KOH ¹²²), alebo práškovými kovmi (Al, Mg, Si, Ti alebo Be) s veľkým povrchom¹²³, prebiehajúcimi pri teplotách nad 400°C. Ešte teplotne náročnejšie sú dehalogenácie PCB zmesí za prídavku CaO (500 až 800°C)^{124,125} alebo kremičitanov¹²⁶ (nad teplotou 1 000°C) v atmosfére inertného plynu v reaktoroch s pevným lôžkom alebo aj vo fluidnej vrstve.

8. Záver

Z uvedeného prehľadu je zrejmé že pre zneškodnenie PCB bol navrhnutý celý rad fyzikálno-chemických metód využívajúcich ako štiepenie C-Cl väzby za zachovania molekuly bifenyly, tak aj deštrukčných procesov. Iba malý počet týchto postupov však bol overený vo väčšom merítku, z nich len nedeštruktívne metódy (sodíkový proces, APEG a KPEG proces ap.). Až na výnimky bola ich účinnosť preukázaná pre vyššiechlórované bifenyly a ich využitie z technických aj ekonomických dôvodov zamerané skôr na odstránenie PCB z kontaminovaných nepolárnych kvapalín (predovšetkým minerálnych olejov), než na likvidáciu vlastných komerčne vyrobených PCB zmesí. Vzhľadom k prevládajúcemu zastúpeniu nízkochlórovaných zmesí (Delor 103) ako možných kontaminantov kvapalín, výber metódy ich zneškodňovania musí vziať do úvahy zníženú reaktivitu, danú prítomnosťou významného množstva di-a trichlórovaných kongenérovo.

Zoznam použitých skratiek

APG činidlo	– poly(etylénglykolát)sodný
C ₁ až C _i alkanoly	– alkoholy s počtom uhlíkov n = 1 až i
DMF	– dimetylformamid
DMSO	– dimetylsulfoxid
HTFW reaktor	– vysokoteplotný reaktor s „tečúcou“ stenou
KPEG činidlo	– činidlo, vzniknuté reakciou KOH s poly(etylénglykolom)
PCB	– polychlórované bifenyly
PCDF	– polychlórované dibenzofurány
PCDD	– polychlórované dibenzo-p-dioxíny
PEG	– poly(etylénglykol), mól. hmotnosť daná číslom za skratkou
THF	– tetrahydrofurán

9. Literatúra

1. Buchta M., Doležal B.: Chem. Listy 85, 158 (1991).
2. Haluška L., Baláž Š., Dercová K.: Chem. Listy, v tisku.
3. Mindler A. B.: Innovation Hazard. Waste Treat. Technol. Ser. 1990, 1 ther. Processes 147.
4. Tillman D. A., Rolssi A. J., Vick K. M.: Chem. Eng.Progr. 86 (July), 19 (1990).
5. Kroegbermer G.: Umwelt 20 (3), L36, L40 (1990).
6. Ahling B.: Environ. Sci. Technol. 13, 377 (1979).
7. Holden R.: Pollution Eng. 1983 (6), 50.
8. Den Ouden I. D.: ISWA 88, Proc. Int. Solid Wastes Conf. 5th, 1, 237 (1988); Chem. Abstr. 112, 62095 (1990).
9. Lišhák P., Zemanová E.: Chem. Prum. 40/65, 86 (1990).
10. Rockwell Int.: Report 1984, EPA-600/D-84-072.
11. Norman O. L. (Sun Ohio Inc.): US 4,379,752; Chem. Abstr. 98, 221341 (1983).
12. Norman O. L., Handler L. H. (Sun Ohio Inc.): GB 2,063,908; Chem.Abstr. 96, 9232 (1982).
13. Sun Ohio Inc.: GB 2,082,625 (Cl. C10M11/00).
14. Jordan O. D. (Sun Ohio Inc.): US 4,416,767; Chem. Abstr. 100, 36915 (1984).
15. Sun Ohio Inc.: GB 2,081,299 (Cl.C10M11/00).
16. Norman O. L. (Sun Ohio Inc.): Belg. 890,059; Chem. Abstr. 96, 168161 (1982).
17. Jordan O. D. (Sun Ohio Inc.): GB 2,081,298; Chem. Abstr. 96, 184024 (1982).
18. Jordan O. D. (Sun Ohio Inc.): US 4,340,471; Chem. Abstr. 97, 150192 (1982).
19. Chen K.: Report 1982, TVA/OD/EDT-83/3; Chem. Abstr. 99, 90690 (1983).
20. Chen K.: Report 1982, TVA/OD/EDT-82-45; Chem. Abstr. 98, 74998 (1983).
21. Chen. K.: IEEE Trans. Power Appar. Syst. 1983, PAS-102 (12), 3893; Chem. Abstr. 100, 106079 (1984).
22. Ferrie J. S., Braun J. M., Janis W. J. (Ontario Hydro): UP 99,951; Chem. Abstr. 100, 142010 (1984).
23. Janis W. J., Ferrie J. C., Braun J. M.: IEEE Trans. Power Appar. Syst. 1983, PAS-102 (12), 3928; Chem. Abstr. 100, 70890 (1984).

24. Ferrie J. S., Janis W. J., Braun J. M. (Ontario Hydro): Kan. Pat. 1,185,265; Chem. Abstr. 103, 146672 (1985).
25. Adams E. C. (AMOP Co.): US 4,465,590; Chem. Abstr. 101, 154718 (1984).
26. Mulle J. J.: Ind. Water Eng. 19 (2), 19 (1982).
27. Adams E. C. (AMOP Co.): US 4,755,628; Chem. Abstr. 110, 40837 (1989).
28. Orlett M. J.: US pat. Prihl. 457,591; Chem. Abstr. 101, 113762 (1984).
29. Yacancette J. M., Belanger G. (Hydro Quebec): US 4, 639,309; Chem. Abstr. 106, 122928 (1987).
30. Hivolini GmbH; DE 3,410,239; Chem. Abstr. 104, 39261 (1986).
31. Globus A. R.: US 4,581,130; Chem. Abstr. 105, 48440 (1986).
32. Globus A. R.: US 4,601,817; Chem. Abstr. 105, 175732 (1986).
33. Hiraoka M., Takase T., Matsuno J. (Nippon Soda Co.): Japan. Kokai 74 82,570; Chem. Abstr. 82, 89831 (1975).
34. Hawari J. A., Samson R. (NRC Canada): Kan. Pat. Prihl. 2,026506; Chem. Abstr. 114, 71085 (1991).
35. Buerli M., Beyrich J., Plattner K. (Ciba-Geigy): EP 225,849; Chem. Abstr. 108, 149635 (1988).
36. Friesová A., Šabata S., Řeřicha R., Hetflejš J.: Chem. Prumysl. v tisku.
37. Laymen R. G., Kemps L. B.: US 4,514,294; Chem. Abstr. 102, 222543 (1985).
38. Curtis K. E.: Report 1988, OH/RD-88-162-K; Chem. Abstr. 114, 108109 (1991).
39. Gusten H., Horner L.: Angew. Chem., Internat. Ed. 1, 455 (1962).
40. Oka A., Yasufuka H., Itakaoka H.: Nippon Kagaku Kaishi 1978, 1574; Chem. Abstr. 90, 137367 (1979).
41. Oku A., Yasufuka K., Kataoka H.: Chem. Ind. (London) 1978, 841.
42. Smith J. G., Bubhar G. L.: J. Chem. Technol., Biotechnol. 30, 620 (1980).
43. Smith J. G., Bubhar G. L. (Univ. Waterloo): US 4, 326,090; Chem. Abstr. 97, 11402 (1982).
44. Bubhar G. L. (Univ. Waterloo): Kan. pat. 1.179,381; Chem. Abstr. 103, 10919 (1985).
45. Parker D. K., Steichem R. J. (Goodyear Tire Rubber Co.): US 4,284,516; Chem. Abstr. 95, 191949 (1981).
46. Parker D. K., Sabo T. A. (Goodyear Tire Rubber Co.): US 4,447,667; Chem. Abstr. 101, 38028 (1984).
47. Brown J. F., Lynch M. E. (Gen. Electric Co.): US 4, 377,471; Chem. Abstr. 98, 201197 (1983).

48. Brown J. F., Lynch M. E., Carnaban J. C., Singleton J.: Detoxication Hazard. Waste (Symp.) 1981 (Pub. 1982), 201; Chem. Abstr. 98, 203819 (1983).
49. Arato G. J., Pugh D. R., Webber J.: (British Columbia Hydro): Kan. pat. 1,142,551; Chem. Abstr. 99, 22087 (1983).
50. Lindsell W. E., v knize: Comprehensive Organometallic Chemistry (Wilkinson G., Ed.), sv. 1, kap. 4, str. 223. Pergamon Press, Oxford 1982.
51. Okawara Y., Hirosaki N., Kurasawa O.: Kenkyu Hokoko-Konto 27 (1), 25 (1984); Chem. Abstr. 101, 30986 (1984).
52. Lissel M., Kottmann J., Pomarkin D., Rabinovitz M.: Z. Naturforsch., B: Chem. Sci. 43, 1211 (1988).
53. Lissel M., Kottmann J., Lenior D.: Chemosphere 19, 1499 (1989).
54. Pytlewski L. L., Krewitz K., Smith A. B., Thorne E. J., Iaconiami F. J.: Report EPA-600/9-80-011; Chem. Abstr. 94, 7238 (1981).
55. Pytlewski L. L., Krewitz K., Smith A. B., Thorne E. J., Iaconiami F. J.: Proc. Annu. Res. Symp. 6th, PB-80-175094, 72-6; Chem. Abstr. 97, 1136 (1982).
56. Pytlewski L. L., Krewitz K., Smith A. B. (Franklin Inst.): US 4,337,368; Chem. Abstr. 97, 144546 (1982).
57. Pytlewski L. L., Iaconianmi F. J., Krewitz K., Smith A. B. (Franklin Inst.): EP 107,404; Chem. Abstr. 101, 40848 (1984).
58. Pytlewski L. L., Krewitz K., Smith A. B.: Mid.-Atl. Ind. Waste Conf. (Proc.) 11, 97 (1979).
59. Pytlewski L. L., Iaconianmi F. J., Krewitz K., Smith A. B. (Franklin Inst.): US 4,417,977; Chem. Abstr. 100, 56408 (1984).
60. Pytlewski L. L., Iaconianmi F. J., Krewitz K., Smith A. B. (Franklin Inst.): EP 140,199; Chem. Abstr. 103, 566602 (1985).
61. Labofina S. A.: Belg. pat. 905,987; Chem. Abstr. 107, 140515 (1987).
62. Nelis P. (Labofina S. A.): US 4,724,070; Chem. Abstr. 108, 134758 (1998).
63. Pytlewski L. L., Krewitz K., Smith A. B. (Franklin Inst.): US 4,400,552; Chem. Abstr. 99, 175355 (1983).
64. Pytlewski L. L., Krewitz K., Smith A. B. (Franklin Inst.): US 4,471,143; Chem. Abstr. 101, 191313 (1984).
65. Oshima A., Shiozaki K. (Kanegafuchi Chem. Ind.): Japan Kokai 74, 126 651; Chem. Abstr. 82, 139620 (1975).
66. Brunelle D. J. (GE Co.): US 4,351,718 (Cl. C10G29/00).

67. Pytlewski L. L., Krewitz K., Smith A. B. (Franklin Inst.): EP 60,089; Chem. Abstr. 97, 202801 (1982).
68. Brunelle D. J.(GE Co.): US 4,353,793; Chem. Abstr. 98, 6307 (1983).
69. Mendirotta A. K., Morgan W. F. (GE Co.): US 4,663,027; Chem. Abstr. 107, 42916 (1987).
70. Brunelle D. J., Singleton D. A.: Chemosphere 12, 183 (1983).
71. Brunelle D. J., Mendiotta A. K., Singleton D. A.: Envir. Sci. Technol. 19, 740 (1985).
72. Horneck C. W., Coacio C.: Proc. EPRI PCB Semin. 1987, 9/1-9/7; Chem. Abstr. 110, 28657 (1988).
73. Mendirotta A. K., Morgan W. F., Hornetz C. W., Ashak K. (GE Co.): EP 319,322; Chem. Abstr. 111, 120331 (1989).
74. Desrosiers P. E.: Chemosphere 18, 343 (1989).
75. Kornel A., Rogers C. J., Sparks H.: EPA 1988, EPA-600/9-88ú021; Chem. Abstr. 112, 204136 (1989).
76. Taylor M. L., Wetz J. A., Dosani M. A., Gallagher W., Greber J. S.: EPA 1990, EPA-600-2-90-005; Chem. Abstr. 114, 149494 (1991).
77. Šabata S., Friesová A., Řeřicha R., Heftlejš J.: Chemosphere, v tisku.
78. Adams G. P., Peterson R. L. (Niagara Mohawk Power Corp.): Proc. APCA Annu. Meet. 1986, 79th (Vol.6), 86/88,4; Chem. Abstr. 106, 159063 (1987).
79. Kornel A., Rogers C.: J. Hazard. Mater. 12, 161 (1985).
80. Sittenfield M.: US 4,477,357; Chem. Abstr. 102, 31572 (1985).
81. Thyagarajan B. S.: US 4,612,404; Chem. Abstr. 105, 211584 (1986).
82. Commadeur R., Ghenossia E., Gartner B. (Atochem S. A.): EP 306,398; Chem. Abstr. 111, 120327 (1989).
83. Huels A. G.: EP 250,748 (Cl. A6D3/00).
84. Halpern Y., Friedman A. J.: US 5,043,054; Chem. Abstr. 115, 238 988 (1991).
85. Rogers C. J., Kornel A. (US Gov.): US 4,675,464 (Cl.C07C2/02).
86. Petra S., Maffei S.: Ital. pat. 558,716; Chem. Abstr. 54, 1435 (1960).
87. Tumiaty W., Nobile G., Tundo P. (Sea Marconi): US 4,839,042; Chem. Abstr. 111, 177773 (1989).
88. Nemann M., Voges H. W. (Huels A. G.): DE 3,903,105; Chem. Abstr. 114, 125697 (1991).
89. Brunelle D. J.: Chemosphere 12, 164 (1983).

90. Su W. F. A.: IEEE Trans. Power. Appar. Syst. 1984, PAS-103, 140 Chem. Abstr. 100, 197244 (1984).
91. Siegman J. S.: US 4,910,353; Chem. Abstr. 113, 58665 (1990).
92. Rossi C. A., Nelis P. (Labofina S. A.): DE 3,713,994; Chem. Abstr. 108, 26627 (1988).
93. Sun W.: Huajing Huaxue 3(1), 22 (1984); Chem. Abstr. 101, 103333 (1984).
94. Epling G. A., McVicar W. M., Kumar A.: Chemosphere 17, 1355 (1988).
95. Show-Tao Lin, Roth J. A.: J. Org. Chem. 44, 309 (1979).
96. Deunis W. H., Jr., Cooper W. J.: Ventron Amembia 9, 4 (1977).
97. Tabaci Seys-Mohammad H., Pittman C. A., Jr., Mead K. T.: Tetrahedron Lett. 32, 2727 (1991).
98. Hawari J. A., Samson R. (NRC Canada): US 4,950,833; Chem. Abstr. 114, 42265 (1991).
99. Quiller D., Hawari J. A., McPhess D. J. (NRC Canada): US 4,973,783; Chem. Abstr. 114, 142845 (1991).
100. Colon J. (Union Carbide): US 4,000,566; Chem. Abstr. 99, 194602 (1983).
101. Boyer S. K. (Ciba-Geigy): US 4,618,686; Chem. Abstr. 110, 212329 (1989).
102. Boyer S. K., McKenna J., Karliner J., Mirsberger M.: Tetrahedron Lett. 26, 3677 (1985).
103. Anwer M. K., Spatola A. F.: Tetrahedron Lett. 26, 1381 (1985).
104. ICI Co.: GB 1,458,633 (Cl. C07C1/26).
105. Van den Oosterkamp P. F., Blomen L. J., ten Doesschate H. J., Laghate A. S., Schaaf R.: Hazardous Waste Management (Maltezou S. P., Biswas A. K., Sutter H., Eds.) p. 90. TYCOOLY, London 1989.
106. Muewsen J., Blomen L. J. M. J.: CPP Eddition Europe 1985, Martz 51.
107. Johnson R. W., Youtsey K. J., Hilfman L., Kalnes T. N.: cit.¹¹⁶, str. 53.
108. Tundo P. (Sea Marconi): US 4,632,742; Chem. Abstr. 106, 182155 (1987).
109. Tundo P.: Technol. Chim. 6, 96 (1986); Chem. Abstr. 105, 158274 (1986).
110. Tundo P. (Sea Marconi): EP 135,043; Chem. Abstr. 103, 39633 (1985).
111. Nobile G., Tumiatti W., Tundo P.: ACS Symp. Ser. 1987, 338.
112. Matsunama K., Itazugashi I., Kenmotsu I., Oda G., Hino S., Hadota M., Fujiwara H., Mori T.: Bull. Environ. Contam. Toxicol. 46, 292 (1991).
113. Matsunaga K.: JP 63,279,680 [88,279,860]; Chem. Abstr. 111, 44803 (1985).
114. Aysola P., Anderson P. D., Langford H.: US 4,890,039; Chem. Abstr. 114, 128462 (1991).
115. Howell S. G., Birchall W. R.: US 4,497,782; Chem. Abstr. 102, 144662 (1985).

116. Staszak C. N., Malinowski K. C., Killika W. R., Swallow K. C.: EPA 1987, EPA-600/9-87/018 F; Chem. Abstr. 109, 60481 (1988).
117. Hayeri J., Tronozynski J., Demeter A., Samson R., Mourato D.: Chemosphere 22, 189 (1991).
118. Mantl E. C.: GB 2,210,867; Chem. Abstr. 111, 180220 (1989).
119. Axelsson C. L., Toerneman B., Torsell K.: PCT Int. Appl. WO 91 08,023; Chem. Abstr. 112, 11530 (1990).
120. Mandl J.: DE 3,810,707; Chem. Abstr. 112, 11530 (1990).
121. Shultz C. G.: EP 170,714 (Cl. A62D3/00).
122. Morimoto T., Komikawaji M., Tokyama K., Hattori S., Nakayama P. (Matsushita Elec. Ind. Co.): JP 74 32,868; Chem. Abstr. 81, 68202 (1974).
123. Alcan Int.: EP 184,342 (Cl. A62D3/00).
124. Bolsing F.: DE 3,632,363 a 3,632,366 (Cl. A62D3/00).
125. Nowak G. (Nukem GmBH): DE 3,447,737 a 3,517,019, EP 188,718 (Cl. A62D3/00).
126. Nowak G. (Nukem GmBH): EP 204,910 a 401,810 (Cl. A62D3/00).
127. Hetflejš J.: Chem. listy 87 (1993) 407.

3. ELEKTROCHEMICKÉ METÓDY ROZKLADU PCB

Obsah

- 1. Úvod**
- 2. Elektrochemické vlastnosti PCB**
- 3. Priama elektrochemická redukcia PCB**
- 4. Nepriame odbúranie PCB pomocou činidiel elektrochemicky generovaných *in situ***
- 5. Elektrochemické odbúranie PCB vo vodných a zmesných roztokoch**
- 6. Odbúranie PCB pomocou anodického vylučovania katiónov kovov**
- 7. Záver**
- 8. Literatúra**

1. Úvod

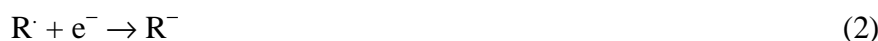
Problematike polychlórovaných bifenylov (PCB) je v ostatných rokoch venovaná značná pozornosť. Tomu odpovedá aj veľký počet publikovaných vedeckých prác, týkajúcich sa prevažne detekcie a stanovenia spomenutých látok. Zbývajúca časť sa prevažne zaoberá spôsobmi zneškodňovania.

Okrem termickej metódy zneškodňovania (spaľovania) sú predmetom skúmania predovšetkým metódy fotochemické a chemické za použitia často veľmi drastických

chemických činidiel, ďalej biologické a elektrochemické. Nasledujúca časť podáva podrobnejší obraz elektrochemickej možnosti odbúrania PCB.

2. Elektrochemické vlastnosti PCB

Prvými, kto sa zaoberali elektrochemickou redukciou organických halogénderivátov, boli von Stackelberg a Strake¹, ktorí študovali elektrochemické vlastnosti organických halogénderivátov v prostredí zmesi dioxán-voda (75:25) a butanol-voda (90:10) metódou polarografie a preparatívnu elektrolýzu. Zistili, že elektrochemická redukcia väzby C-X (kde X je halogén) je ireverzibilná, produkty elektrolýzy boli odpovedajúce uhľovodíky podľa reakčnej schémy:



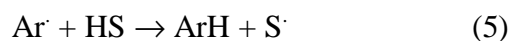
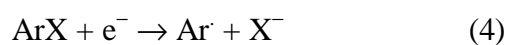
Elektrón zastáva funkciu nukleofilného reagentu. Na elektrochemickú redukciu halogénderivátov môžeme pozerat' ako na nukleofilnú substitúciu. Na charakter redukcie majú vplyv:

- typ halogénu a stupeň substitúcie,
- štruktúra organického zvyšku molekuly,
- experimentálne podmienky (rozpúšťadlo, základný elektrolyt, materiál elektródy).

Farwell a kol.^{2,3} študovali elektrochemickú redukciu väzby C-Cl v polychlórovaných benzénach a bifenyloch, s atómami chlóru na jednom kruhu. Táto práca je prvou systematickou štúdiou elektrochemických vlastností týchto škodlivín. Na identifikáciu produktov bola použitá lineárna voltametria na ortuťovej filmovej elektróde, coulometria za

konštantného potenciálu, elektrolýza na veľkoplošnej ortuťovej katóde a plynová chromatografia. Bolo zistené, že v dimetylsulfoxide (DMSO) s tetraetylamóniumbromidom (TEABr) ako základným elektrolytom, redukcia polychlórovaných bifenylov prebieha stupňovito s postupným odštepovaním atómov chóru, čomu odpovedal počet ireverzibilných pík pri cyklickej voltametrii. Coulometrické merania potvrdili, že každý pík odpovedá odštiepeniu jedného chlóru z molekuly, za prenosu $2 e^-$. V prípade 2,6 izomérov jediný pík odpovedal prenosu $4 e^-$ a odštiepeniu obidvoch chlórův. Z voltamogramov tiež vyplynulo, že vyššie chlórované deriváty sa redukujú pri pozitívnejších potenciáloch. Aj keď ide o potenciály veľmi negatívne (okolo $-2V$ vs. nas. kalomelovej elektróde (SCE)), môže byť konečným produktom v 10% výťažku bifenylyl, ktorý sa sám za týchto podmienok redukuje až pri $-2,411$ (vs. SCE). Títo autori⁴ neskoršie aplikovali kvantovo chemické výpočty (metódou CNDO/2) k interpretácii reakčnej cesty a k vysvetleniu pomeru zastúpenia izomérov v produktoch. Iný teoretický prístup k interpretácii elektrochemických dát redukcie chlórbenzénův a chlór bifenylov založený na Whelandových lokalizačných energiách vypočítaných empirickou metódou HMO, použili Komenda a Jaderka⁵. Casado a spolupracovníci⁶ úspešne interpretovali elektrochemické štiepenie väzby C-Cl v chlórbenzénůch pomocou semiempirickej metódy MNDO.

Maryama a Murakami⁷ študovali polarograficky s cyklickou voltametriadou elektrochemickú redukciu 17 polychlórovaných bifenylov v prostredí dimetylformidu (DMF). Mechanizmus redukcie, ktorý navrhujú, je zahajovaný jednoelektrónovým ireverzibilným prenosom spojeným s odštiepením chloridového aniónu a zapojením aniónu solventu do následnej reakcie.



Rad prác, napr.^{8,9} sa zaoberá detailným štúdiom kinetiky elektrochemickej redukcie halogénaromatických zlúčenín, vrátane určenia kinetických parametrov heterogénnej a následných homogénnych reakcií, stability a rýchlosťou dekompozície primárneho radikálu.

Zistené výsledky ukazujú, že mechanizmus redukcie do istej miery závisí na type použitého solventu - s ohľadom na potenciálnu možnosť odtrhnutia atómu vodíka. Viacmenej odlišnosti v detailoch mechanizmu redukcie a spoluúčasti solventu nemení nič na tom, že prerušenie väzieb C-Cl a nahradenie chlóru vodíkom prebieha pri dostatočne negatívnych

potenciáloch kvantitatívne, zámena solventu môže mať vplyv iba na charakter a zastúpenie produktov. Ďalej sa zistilo, že nahradenie objemného katiónu soli základného elektrolytu za menej objemný (napr. tetra-n-butylamóniového tetraetylamóniovým) vedie prostredníctvom redukčných potenciálov k pozitívnejším hodnotám o 80-160 mV⁸.

Možno teda zhrnúť, že polychlórované bifenyly podliehajú ireverzibilnej elektrochemickej redukcii pri značne negatívnych potenciáloch. Výsledkom redukcie je prerušenie σ väzby uhlík-chlór za vzniku materského uhl'ovodíka a halogenidového aniónu. K dosiahnutiu dostatočne negatívnych potenciálov je však nutné použiť aprotické prostredie a tetraalkylamóniovú soľ ako základný elektrolyt.

3. Priama elektrochemická redukcia PCB

Peterson a Lemrich^{10,11} študovali priamu redukcii dvanástich polychlórovaných benzénov a tri možné izoméry monochlórbifenylov v prostredí technického metanolu na olovej katóde s grafitovou, popr. platinovou anódou v delenej nádobe s tetraetylamóniumbromidom (TEABr) ako základným elektrolytom s argentobromidovou referenčnou elektródou. V prípade chlór-bifenylov pri redukcii na potenciál $-2,2$ V, kedy je redukovaný aj primárne vzniknutý bifenylyl, je chemická účinnosť odbúrania ešte väčšia ako 95% a prúdový výťažok je udávaný cca 40%. Za týchto podmienok, pri laboratórnej teplote, je výsledným produktom zmes rôzne hydrogenovaných bifenylov.

4. Nepriame odbúranie PCB pomocou činidiel elektrochemicky generovaných *in situ*

Elektrolytickou dechloráciou Aroclorov (zmesi PCB, MON-SANTO) sa zaoberali Connors a Rusling¹², ktorí zistili že v prostredí DMF s tetra-n-butylamónium jodidom (TnBuNI) na ortuťovej katóde je možné pri použití 9,10-difenylnantracénu v koncentráciách

menších než 5% molárnej koncentrácie substrátu (halogenované látky), dosiahnuť dechloráciu pri potenciáloch o 0,27-0,48 V pozitívnejších než pri priamej elektrochemickej redukcii. Prechodom od modelových látok (4-chlór-bifenyl a 4,4'-dichlór-bifenyl) k PCB s viac ako dvoma atómami chlóru a ku zmesiam PCB, došlo ku značnému predĺženiu doby elektrolýzy, potrebnej k vysokému stupňu dechlorácie. Použitie ultrazvukového kúpela¹³ (frekvencia 80 kHz) skrátilo dobu elektrolýzy za inak rovnakých podmienok asi o tretinu. Súčasne vzrástol výťažok bifenylu. Pôsobenie ultrazvuku je pravdepodobne založený na zvýšení konvektívneho látkového transportu. Pri overovaní popísaného postupu na zmesiach PCB (Aroclor 1232 a 1254, MON-SANTO), ktoré obsahujú 32 resp. 54 mol.% chlóru, sa však ukázalo, že k dosiahnutiu dostatočne vysokého stupňa odbúrania je aj pri použití mediátoru a ultrazvuku nutné použiť negatívnejší redukčný potenciál; v prípade Arocloru 1232 pri potenciále pracovnej elektródy -1,27 V (vs. argentjodidovej elektródy (Ag/AgI) bol nulový výťažok bifenylu (zatiaľ čo modelové látky sa už pri tomto potenciáli odbúravalí) a pri potenciáli -1,70 V vzniklo 98% bifenylu. U Arocloru 1254 sa pri potenciáli -1,27 V konvertovalo 91% substrátu, pri potenciáli -1,70 V vzniklo 98%. 100% odbúrania ovšem autori dosiahli iba v prípade priamej redukcie pri potenciáli -1,70 V. 9,10-difenylnantracén sa pri elektrolýzach rovnako spotrebováva.

Postup, pri ktorom sa odbúranie uskutočňuje pri pozitívnejších potenciáloch ako pri potenciáloch priamej redukcie, je lákavý. Je väčšinou založený na elektrochemickej generácii aktívnych medziproduktov, často už pri potenciáloch pod -1 V. Tieto aktívne medziprodukty spôsobujú potom vlastné prerušenie väzby C-Cl, alebo deštrukciu celej molekuly. Takýto systém popisujú Sugimoto a Matsumoto, ktorým sa podarilo uskutočniť dechloráciu hexachlórbenzenu¹⁴ a PCB¹⁵ nepriamou cestou prostredníctvom superoxidových radikálov O_2^- , ktoré reagujú s polyhalogenovanými uhl'ovodíkmi nukleofilnej substitúcie. Superoxidové radikálové anióny sú produkty jednoelektrónovej redukcie dikyslíku,



ktorá väčšinou v rozpúšťadlách s nízkou aktivitou protónov (DMF, DMSO, acetonitril, sulfolan, acetón, pyridín a dichlórmetán) prebieha elektrochemicky reverzibilne, či kvázireverzibilne väčšinou na ortuťovej katóde¹⁶ ($E^0 = -0,75$ V vs. SCE). Takto je možno pripraviť roztoky superoxidu o koncentrácii až 1×10^{-3} mol.dm⁻³. Superoxidový radikálový

anión je v aprotickom prostredí silne nukleofilné činidlo. Vzniká aj vo vode pôsobením UV zložky slnečného žiarenia a môže súvisieť so samočistiacimi schopnosťami vody^{17,18}.

Autori^{14,15} študovali dve cesty:

- 1) dehalogenáciu po prídavku tetrametylamóniumsuperoxidu,
- 2) dehalogenáciu superoxidovými radikálmi generovanými elektrochemicky v DMF (0,1 M tetraetylamóniumchloristan), redukciou kyslíka rozpusteného pod tlakom 101,325 kPa pri potenciáli $-1V$ (vs. SCE) na zlatej katóde. Ukázalo sa, že odbúranie polyhaloaromatických zlúčenín sprostredkované superoxidovým radikálom prebieha v reálnom čase až po trisubstituované deriváty vrátane. Mono- a di-substituované deriváty je treba odstrániť priamou elektroredukciou pri potenciáloch $-2,6 V$ (vs. SCE) v prípade PCB a negatívnejších (pri polychlórovaných benzénoch) na materské uhl'ovodíky.

Celková reakcia odbúrania superoxidom je ekvivalentná elektrostimulovanému „spaľovaniu“.



Produkty dechlorácie sú oxid uhličitý, resp. uhličitan a chlór vznikajúci na anóde.

Dehalogenáciu možno pre úplne chlórovaný bifenylyl zhrnúť do rovníc:



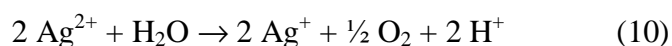
Resp.



Nábojová spotreba je dva elektróny na uhlík s naviazaným chlórrom a jeden elektrón na nehalogenovaný uhlík. Autori však neuvádzajú údaje charakterizujúce prúdovú účinnosť procesu.

5. Elektrochemické odbúranie PCB vo vodných a zmesných roztokoch

Do technologickej úrovne bolo dovedené zariadenie, ktorého princíp, konštrukciu a výsledky popisuje Stelle¹⁹. Kontinuálne pracujúce zariadenie s uzavretým hospodárstvom bolo pôvodne vyvinuté pre jadrový priemysel. Odbúranie širokého spektra organických znečisťujúcich látok vrátane chlórovaných zlúčenín, je uskutočňované pri teplote 50 °C oxidatívne prostredníctvom striebra v oxidačnom stupni +2 ($E^\circ = 1,98$ V, proti štandardnej vodíkovej elektróde (SHE)), ktoré je silným oxidačným činidlom a pomerne stabilné v kyslom prostredí. S vodou reaguje podľa rovnice,



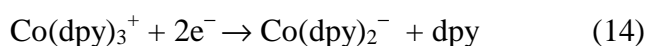
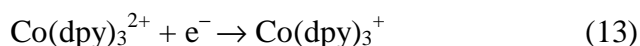
Za odporučených podmienok Ag^{2+} existuje vo forme dusičnanového komplexu AgNO_3^+ . V priebehu anodickej oxidácie (2,12 V vs. SHE) dochádza k reakciám:



Anóda musí mať vysoké predpätie kyslíka, preto bola použitá platinová, neskôršie titanová elektróda pokrytá platinou. Platinovú katódu je možno nahradiť oceľovou alebo rovnako titánovou. Ako elektrolyt v rozdelenej cele je použitá 4 M- HNO_3 . V prítomnosti organických látok dochádza k ich oxidatívne odbúravaniu. Účinnosť určená porovnaním množstva vzniknutého oxidu uhličitého alebo uhoľnatého a prešlého náboja sa údajne blíži sto percentám. Pri odbúravaní chlórovaných látok vzniká v anolyte zrazenina málo rozpustného AgCl a časť Cl^- je oxidovaná na chlór niektorým z oxidačných činidiel alebo priamo na anóde.

Rusling a spolupracovníci²⁰ sa zaoberali elektrostatickou redukciou 4,4'-dibrómbifenyly na ílom modifikovaných uhlíkových elektródach. Podstatou metódy je, že uhlíková elektróda

pokrytá prírodným koloidným bentonitovým ílom viaže povrchovo aktívne látky (použitý bol cetyltrimetylamóniumbromid (CTAB) za tvorby micíel, schopných pútať nepolárne organické molekuly. Zároveň katalyzátory, ako napr. tris(dipyridyl)kobalt(II) ($\text{Co}(\text{dpy})_3^{2+}$), prenikajú do vrstiev koloidných ílov a adsorbujú sa na povrch, kde ich redukovaná forma pôsobí ako prenášač (mediátor) elektrónov potrebných na dehalogenáciu. Tým možno, pri potenciáloch nižších ako sú pri priamej redukcii, dosiahnuť účinnú dehalogenáciu aj vo vodnom prostredí. Cyklickovoltametrické chovanie $\text{Co}(\text{bpy})_3^{2+}$ vo vodnom roztoku (0,15 M CTAB + 0,1 M TEAP) s nadbytkom 2,2'-dipyridylu možno popísať nasledujúcimi reakciami:



Prvá kvázireverzibilná redukcia prebieha pri $-1,15$ V (vs. SCE) a druhá, pripisovaná kvázireverzibilnej redukcii Co(I) na Co(-I) prebieha pri potenciáli $-1,47$ V (vs. SCE). V práci použitý substrát 4,4'-dibrómbifenyl sa v tejto oblasti potenciálu priamo neredukuje, napriek tomu pri veľkoplošných elektrolýzach pri potenciáli redukcie Co(I) bolo zaznamenané postupné odbúravanie atómov brómu, výsledným produktom bol bifenylyl a to pri potenciáli o 600 mV pozitívnejšom ako by prebiehala priama redukcia bez prítomnosti mediátoru⁸. V porovnaní so skôr popísaným elektrokatalytickým systémom organického charakteru (9,10-difenylylantracén) v DMF^{12,13} je tu použitý potenciál o 300 mV pozitívnejší a o 700 mV pozitívnejší než pri použití organického mediátoru (9-fenylylantracén) vo vodnom roztoku²¹. Celková elektrokatalytická reakcia nadväzujúca na rovnicu(14) je:



kde dpy je prebytok 2,2'-dipyridylu.

Vedľa CTAB použili Iwunze a Rusling²² didodecyldimetylamóniumbromid (DDAB), ktorý netvorí vo vode micely, ale nerozpustné zakalené suspenzie, ktoré poskytujú dobrú koadsorpciu nepolárnych látok na uhlíkovej katóde. Takto boli za pomoci rôznych katalyzátorov získané prakticky kvantitatívne výťažky bifenylylu. Najväčšiu účinnosť z nich

mali ftalocyaninový komplex zinku (ZnPc) a tris(dipyridyl)kobalt(II). Účinnosť dehalogenácie sa zvýšila udržiavaním pH v priebehu elektrolyzy pod hodnotou 8 pridávaním kyseliny chloristej (z radu kyselín, ktoré sa už použili k udržaniu pH). Na podporu látkového prenosu bol článok umiestnený do ultrazvukového kúpeľa pri 80 kHz. DDAB je účinnejší než CTAB, pre svoju malú rozpustnosť na záporne nabitej katóde. Takto realizovaná elektróda by mohla byť vhodná zvlášť pre znečistené vodné systémy.

V dostupných patentoch, ktoré sa zaoberajú elektrochemickým zneškodňovaním PCB²³⁻²⁵ sú popísané metódy, ktoré možno iba veľmi obtiažne interpretovať z hľadiska mechanizmu procesu. Moeglich²³ popisuje elektrochemický reaktor na odstraňovanie obtiažne oxidovateľných nečistôt vo vode za použitia striedavého napätia. Použité napätie v prípade odbúravania PCB bolo 29 V resp. 10 V, prúd 12 A resp. 15 A pri sieťovej frekvencii. K odbúraní dochádza jednak priamo - elektrolyticky, jednak peroxidom vodíka vzniknutým elektrolyzou vody.

Proces podľa Harrisona a Wilkinsona²⁴ je prednostne zameraný na elektrochemické odbúranie di- a trichlórdibenzodioxínov prípadne v sprievode polychlórovaných bifenylov. Proces je vedený v nedelenom elektrolyzéri s platinovou a grafitovou elektródou pri napätí 2-2,4 V v roztoku etanolu s 1 M-H₂SO₄ a 5 hm.% vody. Mechanizmus odbúrania nie je bližšie diskutovaný.

6. Odbúranie PCB pomocou anodického vylučovania katiónov kovov

Metóda elektrochemickej dechlorácie podľa Habbeba²⁵ je založená na použití nedelenej elektrolyznej cely s anódou z prechodového kovu, napr. Fe, Ni, Zn, Ti, Ga či alkalických kovov alebo zmesou týchto kovov. Preferované sú zvlášť Fe, Ni, Zn, Cu a Li. Habbeb zastáva názor, že k odbúraní dochádza na anóde prostredníctvom reakcie halogénaromátu s analogicky sa rozpúšťajúcim kovom za vzniku obmedzene rozpustnej soli a uhlovodíkového radikálu. Radikálový zbytok môže reagovať s iným podobným radikálom alebo s vodíkmi z rozpúšťadla, či inými prítomnými látkami, ktoré obsahujú vodíky. Katóda môže byť železná, medená či uhlíková. Prostredím môže byť rozpúšťadlo zo skupiny amínov, nitrilov, alkoholov, ketónov, kyselín, amidov, imidov, vody alebo zo zmesi týchto látok. Vodivosti môžu zaisťovať napr. halogenid či chloristan tetraalkylamónia a pod.

Vzhľadom k použitému napätiu 2-50 V a nedelenej cely, nemožno však vylúčiť priamu redukciu PCB na katóde a až potom následné vyzrážanie chloridu kovu anódy.

7. Záver

Elektrochemické spôsoby likvidácie PCB vychádzajú z princípu priamej alebo nepriamej oxidácie alebo redukcie PCB. V prípade reduktívneho odbúrania ide o využitie známeho štiepenia väzby C-Cl spojenej s potrebou prenosu dvoch elektrónov na jednu väzbu. Na účinnosť tejto redukcie má vplyv predovšetkým typ rozpúšťadla, potenciál a materiál elektród, vodivosť prípadne spoluúčasť organického či anorganického mediátora.

Oxidatívne odbúranie je spojené v procese "elektrostimulovaného spaľovania" s totálnou deštrukciou organického skeletu až na konečné oxidačné produkty. Táto skutočnosť je na jednej strane výhodná, lebo odpadá nutnosť separácie prípadných produktov, čo môže byť za určitých okolností aj nevýhoda v dôsledku straty organického materiálu. Podstatné je však zrovnanie energetickej náročnosti z hľadiska potrebného počtu elektrónov prenesených medzi elektródou a molekulou PCB, resp. medzi mediátormi a molekulou PCB, ktoré hovorí jednoznačne v prospech reduktívneho odbúrania.

Reduktívna elektrochemická likvidácia priemyselných zmesí polychlórovaných bifenylov sa javí ako prakticky najvhodnejší spôsob likvidácie, pre svoju neškodnosť, využiteľnosť produktov z redukcie, šetrnosť k životnému prostrediu a nízku teplotou procesu. Snahou je ovšem vypracovať také prostredie, elektródy a podmienky, aby stupeň odbúrania a prúdové výťažky pri redukcii boli čo najväčšie, s čo najmenšou vloženou elektrickou energiou a zároveň aby činidlá pre elektrolýzu a elektródy a prípadné separácie produktov boli čo najdostupnejší a lacné.

Elektrochemické odbúranie PCB a podobných zlúčenín je preto oblasťou stále otvorenou a snahou je získať postupy, ktoré nebudú mať škodlivé účinky a pritom budú ekonomicky prijateľné.

Odbúranie aromatických polyhalogenovaných látok prostredníctvom elektrolytických procesov sa javí zvlášť vhodný k zneškodňovaniu zásob koncentráta týchto znečistenín vyrobených do zákazu používania a doposiaľ skladovaných.

8. Literatúra

1. Von Stackelberg M., Stracke W.: Z. Elektrochem. Angew. Phys. Chem. 53, 118 (1949).
2. Farwell S. O., Beland R. A., Geer R. D.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Elektrochem. 61, 310 (1975).
3. Farwell S. O., Beland R. A., Geer R. D.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Elektrochem. 61, 315 (1975).
4. Beland F. A., Farwell S. O., Collis P. R., Geer R. D.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Elektrochem. 78, 145 (1977).
5. Komenda J., anderka P.: Collect. Czech. Chem. Commun. 44, 1715 (1979).
6. Casado J., Gallardo I., Moreno M.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 219, 197 (1987).
7. Maruyama M., Murakami K.: Nippon Kagaku Kaishi (1976), 536.
8. Rusling J., Arena J. V.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 186, 225 (1985).
9. Andrieux C. P., Blockman C., Dumas-Bouchiat J.-M., Saveant J.-M.: J. Am. Chem. Soc. 101, 3431 (1979).
10. Peterson D., Lemmrich M., Altrogge M., Voss J.: Z. Naturforsch., B 45 (7), 1105 (1990).
11. Voss J., Peterson D., Lemmrich M., Altrogge M.: Chem. Industrie 9, 17 (1990).
12. Connors T. F., Rusling J. F.: J. Electrochem. Soc. 130, 1120 (1983).
13. Connors T. F., Rusling J. F.: Chemosphere 13 (3), 415 (1984).
14. Sugimoto H., Matsumoto S., Sawyer D. T.: J. Am. Chem. Soc. 109, 8081 (1981).
15. Sugimoto H., Matsumoto S., Sawyer D. T.: Environ. Sci. Technol. 22 (10), 1182 (1988).
16. Mann Ch. K., Barnes K. K., Electrochemical Reactions in Nonaqueous Systems, Marcel Dekker, inc., New York, 1970.
17. Lang K., Wagnerová D. M.: Chemické Listy 86 (9), 935 (1992).
18. Lang K., Wagnerová D. M.: Chemické Listy 87 (2), 86 (1993).
19. Stelle D. F.: Chem. Br. (1991), (915).
20. Rusling J. F., Shi C.-N., Suib S. L.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 245 (12), 331 (1988).
21. Rusling J. F., Shi C.-N., Gosser D. K., Shukla S. S.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 240, 201 (1988).

22. Iwunze M. O., Rusling J. F.: J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 226 (1), 197 (1989).
23. Moeglich K.: US pat. 4,072,596 (1978).
24. Harrison J. M., Wilkinson R. G.: Europ. Pat. 0027 745 A1 (1980).
25. Habeeb J. J.: US pat. 4,585,533 (1986).
26. Janderka P., Brož P.: Chem. Listy 87 (1993) 594.

4. KATALYTICKÁ HYDROGENOLÝZA CHLÓROVANÝCH LÁTKO A PCB

Obsah

- 1. Úvod**
- 2. Heterogénne katalyzovaná hydrogenolýza chlórovaných látok**
- 3. Aktivita sulfidických katalyzátorov**
- 4. Selektivita katalyzátorov**
- 5. Stabilita sulfidov**
- 6. Záver**
- 7. Literatúra**

1. Úvod

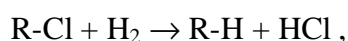
Chlórované látky sú významnou skupinou chemických zlúčenín, medzi nimi aj PCB, silne prenikajúcich do životného prostredia. S ohľadom na ich rezistenciu a produkované objemy patria medzi najsledovanejšie polutanty. To je dané tým, že u niektorých bola ich toxicita preukázaná, mnohé ďalšie sú z nich podozrievané^{1,2}.

Z radu zverejnených postupov zneškodňovania chlórovaných látok je výhodnou ich katalytická hydrodechlorácia (HDC).

Problematikou dechlorácie prostredníctvom katalytickej hydrogenolýzy na hydrorafinačných katalyzátoroch sa nedávno zaoberal Novák³. Významné miesto v tomto rade reakcií patrí sulfidickým katalyzátorom. Z toho dôvodu je tejto problematike venovaná táto časť štúdie.

2. Heterogénne katalyzovaná hydrogenolýza chlórovaných látok

Väzba C-Cl v chlórovaných uhľovodíkoch je hydrogenolyzovaná za vzniku HCl a príslušného uhľovodíka. Obtiažnosť hydrogenolýzy závisí na type uhľovodíka. Rastie od alifatických k aromatickým uhľovodíkom, je ovplyvnená substituentmi a heteroatómami (tie môžu byť tiež hydrogenolyzované). Prítom je dôležitá nielen ich prítomnosť, ale aj poloha. Všeobecne je možné reakciu popísať rovnicou:



kde R predstavuje uhľovodíkový zvyšok.

Ďalším faktorom ovplyvňujúcim reakciu je typ použitého katalyzátora. V dnešnej dobe sú priemyslové hydrorafinačné katalyzátory používané vo forme aktívnej zložky nanosené na vhodný nosič. Dôvodom je prítomnosť aktívnej zložky iba na povrchu, kde je účinná, a taktiež zväčšenie povrchu jednotkového množstva katalyzátora. Tým sa šetrí aktívna zložka, ale v prípade vysokých povrchov aj nosič. Ten môže na druhej strane aktívne pôsobiť aj v samotnej reakcii – ako promótor zlepšujúci aktivitu, selektivitu, životnosť, mechanické aj niektoré ďalšie vlastnosti katalyzátora. V prípade aktívneho nosiča hovoríme o bifunkčných katalyzátoroch.

Každý katalyzátor je charakterizovaný predovšetkým svojou aktivitou. Aktivita býva často vyjadrovaná ako množstvo zreagovanej látky za jednotku času, vzťahnuté na jednotkové množstvo použitého katalyzátora – teda ako rýchlosť reakcie. Často je kvantifikovaná hodnotou rýchlostných konštánt kinetickej rovnice použitej k popisu daného systému. Praktický význam má toto vyjadrenie iba v prípade sústav popísaných jedinou konštantou, lebo pre viac konštánt je už porovnanie nejednoznačné.

Aj jednotkové množstvo katalyzátora môže byť vyjadrené rôzne. Okrem hmotnostného vyjadrenia (g katalyzátora) je možné použiť aj iné ekvivalentné jednotky, napr. látkového množstva, množstva aktívnej fázy, prípadne merného povrchu katalyzátora.

Selektivita je obvykle vyjadrovaná ako konverzia východiskovej látky na žiadaný produkt resp. produkty. Pre viackrokové reakcie môžeme určovať aj selektivitu k tvorbe

medziproduktov. Možno ju vyjadriť ako pomerené zastúpenie jednotlivých reakcií prebiehajúcich na príslušnom katalyzátore.

Pre posúdenie sulfidických katalyzátorov (ktoré boli podrobne študované na hydrogenolýzu chlórovaných látok) je nutné tiež poznať, či za reakčných podmienok ide skutočne o sulfidy a či dochádza k ich premene na iné zlúčeniny.

3. Aktivita sulfidických katalyzátorov

V roku 1983 Geneste so spolupracovníkmi študoval hydrorafináciu halobenzo[b]tiofénu (halo-BT) na komerčnom Co-Mo/Al₂O₃ katalyzátore Procatalyst HR 306 za rôznych tlakov a teplôt⁴. Podľa týchto autormi navrhnutého kinetického popisu (sústava následných reakcií pseudoprvého rádu) prebieha najprv dehalogenácia modelovej zlúčeniny, potom desulfurácia, zakončená hydrogenáciou benzotiofénu až na etylbenzén. U mono (halo-BT) prebieha dehalogenácia 2-Br-BT o 20% rýchlejšie než debromácia 3-Br-BT, zatiaľ čo u 3-Cl-BT prebieha dehalogenácia 3-4 krát pomalšie. Dehalogenácia 2,3-dichloro-BT bola približne o rád pomalšia než reakcia 2,3-dibromo-BT. V ďalšej práci za použitia sulfidovaného Co-Mo/Al₂O₃ a v jednom prípade tiež Ni-Mo/Al₂O₃ porovnali⁵ aktivitu radu modelových zlúčenín prostredníctvom polčasu ich hydrodehalogenácie, za experimentálne neovereného predpokladu, že všetky reakcie sú prvého rádu. Pre halobenzotiofény bola opäť zistená preferencia dehalogenácie pred desulfuráciou. Pri porovnaní sulfidovaného a nesulfidovaného Co-Mo bolo zistené, že aktivita nesulfidovaného katalyzátora je pre dehalogenáciu α -naftyl-bromidu o rád vyššia, než sulfidovaného.

Moreau so spolupracovníkmi⁶ študovali hydrogenolýzu radu substituovaných benzénov na komerčnom Ni-Mo/Al₂O₃, Protokatalyst HR 346. Stanovili reaktivitu jednotlivých derivátov a zaoberali sa tiež mechanizmom hydrogenolýzy. Zistili, že konkurenčná hydrogenácia halogenovaného jadra neprebíha, pričom debromácia je asi o 1/3 rýchlejšia než dechlorácia a obidve o rád rýchlejšie než defluorácia. Ku kinetickému popisu použili súbor rovníc pseudoprvého rádu. V nasledujúcej práci⁷ zamerali pozornosť na ďalšiu reakciu uvedených zlúčenín, ako napr. ich hydrodesulfuráciou, hydrodehalogenáciou, či hydrodeoxygenáciou na Ni-Mo/Al₂O₃, Procatalyst HR 346 a Co-Mo/Al₂O₃, Procatalyst HR 306. Ku kinetickému popisu použili sústavu rovníc pseudoprvého rádu. Pre obidva

katalyzátory bola v prípade halobenzénov hydrogenácia jadra zanedbateľná. Pre Co-Mo/Al₂O₃ bola rýchlosť debromácie o polovicu vyššia než rýchlosť dechlorácie a defluorácie. V prípade Ni-Mo/Al₂O₃ bola debromácia o tretinu rýchlejšia než dechlorácia a o rád rýchlejšia než defluorácia. Tieto výsledky sa veľmi dobre zhodujú s predchádzajúcou prácou⁶.

George so spolupracovníkmi uskutočnili hydrodehalogenáciu polychlórbenzénov na sulfidovanom paládiu a platine za teplôt 225-450°C a rôznych tlakov v plynnej fáze na pevnom lôžku⁸. Hlavnými produktmi boli v tomto prípade mono- a dichlórbenzén. Napriek tomu autori získali množstvo údajov o dechlorácii zmesi chlórbenzénu na sulfidoch paládia a platiny, s ohľadom na dobu trvania reakcie možno tieto údaje považovať skôr za rovnovážne (minimálna produkcia benzénu vzhľadom k nízkemu obsahu vodíka v reakčnom systéme).

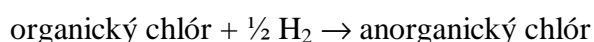
Použitie katalyzátorov založených na W, Mo a prvkoch ôsmej skupiny, dopovaných oxidmi skupiny IA, IIA, lantanoidmi alebo aktinoidmi na rôznych nosičoch⁹ je chránené firmou Exxon. Konkrétne popísaný je Ni-W/Al₂O₃ dopovaný La a K. Napriek tomu podrobnejšie údaje o jeho aktivite chýbajú, z dosiahnutých konverzií je patrná deaktivácia katalyzátora v priebehu reakcie. Dechlorované boli zmesi chlóralkánov s alkénmi. Sulfidy boli použité pre zvýšenie odolnosti katalyzátorov voči chloridom.

V roku 1990 publikoval Hagh spoločne s Allenom rad prác¹⁰. Tie sa napr. zaoberajú všeobecne možnosťami dechlorácie organických zlúčenín a existujúcimi priemyselnými procesmi¹¹. Pri testovaní niektorých vybraných katalyzátorov vo vsádzkovom reaktore prevedenom s cieľom posúdiť možnosť ich použitia v prietochnom reaktore bola preukázaná vyššia aktivita sulfidovaného Ni-Mo/Al₂O₃ v porovnaní s Co-Mo/Al₂O₃ a tiež, že tu nepôsobia žiadne nevhodné vplyvy buď už reaktora, výplne či rozpúšťadla. V uvedenej práci boli stanovené tiež rýchlostné konštanty hydrodechlorácie chlórbenzénu za rôznych teplôt a počiatočných koncentrácií dichlórbenzénu a vodíka na Ni-Mo/Al₂O₃. Rovnakým spôsobom bola za použitia Ni-Mo/Al₂O₃ prevedená dehalogenácia chlórbenzénu a 1,2-dichlórbenzénu¹². Na základe dát získaných pri teplotách od 275 do 375°C za tlaku obvykle okolo 11 MPa bol navrhnutý kinetický model pre hydrodechloráciu chlórbenzénu, získaný modifikáciou Langmuirovej-Hinselwoodovej kinetickej rovnice. Ten poskytol lepší popis priebehu dehalogenácie. Ako rýchlosť určujúci krok bola pritom uvažovaná adsorpcia chlórbenzénu, ktorá, za ustáleného stavu, je rovná súčtu rýchlostí desorpcie a povrchovej reakcie. Na tomto princípe autori navrhli bezrozmerný parameter, jeho hodnota určuje, či rýchlosť riadiacim krokom je adsorpcia či desorpcia chlórbenzénu. V prípade, že by rýchlosť určujúcim krokom bola povrchová reakcia, by autorom modifikovaná rovnica prešla na klasický Langmuirov-Hinselwoodov tvar.

Pritom bolo ďalej zistené, že trvalá prítomnosť síry (tzv. kontinuálna sulfidácia) nemá preukázateľný vplyv na priebeh dechlorácie. Mechanizmus dechlorácie hexachlórbenzénu za použitia rýchlostných konštánt pseudoprvého rádu popísal Allen v ďalšej práci¹³.

Allen a Chon¹⁴ študovali konkurenčnú hydrochloráciu a hydroxygenáciu chlórphenolu na sulfidovanom Ni- Mo/Al₂O₃ za použitia rovnakého experimentálneho usporiadania ako Hagh s Allenom. Teploty sa pohybovali v rozmedzí 225-300°C. Napriek tomu, že použitý tlak vodíka nebol uvedený, dá sa predpokladať, že bol rovnaký ako v práci Hagha a Allena¹². Aktivita katalyzátora bola popísaná rýchlostnými konštantami pseudoprvého rádu. Autori zistili, že rýchlosť dechlorácie je vyššia než deoxygenácia a tá závisí súčasne na polohe OH skupiny (rastie v rade ortho<meta<para).

V poslednej dobe sa touto problematikou zaoberalo niekoľko ďalších pracovísk. Tak napr. Giota so spolupracovníkmi¹⁵ sa pri štúdiu hydrodechlorácie 1,2,3-trichlórbenzénu na sulfidovanom Ni-Mo/ Al₂O₃ (DHS-9A, American Cyanamid) v autokláve za teplôt 200-350°C a tlaku 10 MPa zaoberali kinetikou reakcie a stanovili aktivačné energie jednotlivých dechloračných krokov. K popisu použili sústavu rovníc pseudoprvého rádu. Okrem rýchlostných konštánt jednotlivých krokov využili aj konverziu „ organického chlóru“, t. j. chlóru viazaného na benzénové jadro:



Anorganický chlór bol v tomto prípade viazaný ako HCl. Autori popísali proces dechlorácie jednak rovnicou pseudoprvého rádu a jednak za použitia rádu 1,1. Ich rozdiel je ale nutné pripísať skôr rozdielnym spôsobom určenia rýchlostnej konštanty (lineárna vs. nelineárna regresia). Podobné dáta boli neskoršie spracované pre rovnaký katalyzátor a rovnakú zlúčeninu pri teplotách v rozmedzí 280-350°C a tlaku 10 MPa (cit¹⁶). Tí istí autori navrhli model celkovej dechlorácie organického chlóru a v nadväznosti na predchádzajúce práce vyšli pri kinetickom popise z Langmuirových-Hinselwoodových rovníc¹⁷. Na rozdiel od uvedených prác sa však zaoberali závislosťou reakčných rýchlostí od tlaku H₂ a porovnaním sulfidovaného s nesulfidovaným katalyzátorom.

Podobne Novák a Zdražil¹⁸ previedli hydrodechloráciu o-dichlórbenzénu na Ni, Mo a Ni-Mo/ Al₂O₃ v prietochom reaktore v plynnej fáze pri teplotách 250-300°C a tlaku 1-2 MPa a porovnali za týchto podmienok katalyzátory v sulfidovanej a redukovanej forme, určili ich aktivitu a eventuálny synergizmus v aktivite. Pre Ni zistili pokles aktivity vplyvom sulfidácie,

pre Mo nárast a v prípade zmesného katalyzátora výrazný nárast spojený so sulfidáciou. Toto zistenie odpovedá skorším prácam, navyac umožňuje posúdiť vplyv synergického efektu na aktivitu zmesného katalyzátora Ni-Mo/alumina. Je vidieť, že zatiaľ čo pre redukovanú formu sa synergizmus neobjavuje, u sulfidovanej formy Ni-Mo katalyzátora ide o výrazný synergický efekt.

Frimmel so Zdražilom uskutočnili porovnávacie štúdium vlastností sulfidov V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, W, Ir a Pt, nanesených na aktívnom uhlí pri paralelnej hydrodechlorácii a hydrodesulfurácii¹⁹. Pre kinetický popis použili paralelne-následnú schému rovníc pseudoprvého rádu, ktorá umožňuje porovnať jednotne vlastnosti tohoto súboru katalyzátora. Preukázali, že katalytické vlastnosti sulfidov prechodných kovov závisia veľmi silne na použítom prechodnom kove a mení sa vo veľmi širokom rozsahu. Najvyššiu HDC aktivitu zistili pre sulfid paládia. K popisu dechlorácie použili tiež celkovú konverziu organického chlóru. V ďalšej práci sledovali aktivitu sulfidovaného Ni, Mo a NiMo pri paralelnej HDC a HDS²⁰. Najvyššiu HDC aktivitu zistili pre zmesný NiMo katalyzátor. Zhruba polovičnú aktivitu vykazoval Ni a o rád nižší Mo. NiMo bol neaktívnejší tiež pre HDS. O rád nižší bola v tomto prípade aktivita Mo. Aktivita Ni bola približne polovičná oproti Mo. Overili existenciu synergického efektu pre zmesný Ni-Mo katalyzátor. Ten bol pre HDS vyšší ako pre HDC.

Základné údaje o citovaných katalyzátoroch a prác sú prehľadne uvedené v tabuľke I.

4. Selektivita katalyzátorov

Ďalší zo sledovaných parametrov, selektivita, je veľmi dôležitá pre posúdenie vhodnosti použitých podmienok pre sledovanú reakciu (nevzniká viac nežiadúcich produktov než požadovaných).

Pri hydrodehalogenácii polychlórbenzénov na sulfidovanom paládiu a platine George so spolupracovníkmi sledovali tiež selektivitu uvedených katalyzátorov⁸. Vyjadrenie selektivity je však v tomto prípade zmätočná, lebo bola odvodená iba z produkcie benzénu a mono- a dichlórbenzénu napriek tomu, že v produktoch prevažujú tri- a tetra- chlórbenzény.

Tabuľka I

Prehľad prác o hydrodechlorácii na sulfidoch prechodných kovov

Katalyzátor	Uspor. ^a	T[°C]	P[MPa]	Model.zl. ^b	odkaz
Co-Mo/Al ₂ O ₃	B,1	300-350	11	CB,DCB	11
	B,1	250	0,6	Halo-benzo[b]-tiofény	4
	B,1	100-250	3-5	mnoho	
		s heteroat.	5		
	B,-	340	7	monohalo subst.B	7
Ni-Mo/ Al ₂ O ₃	B,F,1,g	300-500	11	CB,DCB	11
	F,g	275-375	11	CB,DCB	10,11
	F,g	325	11	HCB	10,12
	B,-	250	5	mnoho s heteroat.	5
	F,g	300	2	DCB	18
	B,1	340	7	monohalo B	6,7
	F,1	225-300	-	chlórfenoly	14
	B,1	200-350	10	TCB	15
	B,1	280-350	10	TCB	16
Ni/ Al ₂ O ₃	F,g	300	2	DCB	18
Mo/ Al ₂ O ₃	F,g	300	2	DCB	18
Ni-W/ Al ₂ O ₃	B,1	350	11	CB	11
Pt,Pd/ Al ₂ O ₃	F,g	300	-	TCB,TeCB	8
VIIIA(hlavne Ni Co a zmesi),W, Mo,promótorý- -IA,IIA,lant. a aktinoidy/ Al ₂ O ₃	F,g,1	150-320	0,1-27,6	haloolefíny	9
Rada sulf.prech. kovov na C,Ni, Mo,Ni-Mo/ Al ₂ O ₃	F,g	300	1	DCB	19
	F,g	300	1	DCB	20

^aB – vsádzkový reaktor; F – prietochný reaktor; g – plynná fáza; 1 – kvapalná fáza;

^bCB – chlórbenzén; DCB – dichlórbenzén; TCB – trichlórbenzén; TeCB – tetrachlórbenzén;
HCB – hexachlórbenzén

Bližšie informácie o experimentálnych podmienkach chýbajú. Selektivita sa mení v závislosti na podmienkach, väčšinou je najvyššia pre dichlórbenzény. Znamená to, že prevažuje produkcia nižších chlórbenzénov z polychlórbenzénov.

V prvej zo svojich prác Hagh s Allenom vyjadrili dechloračnou selektivitou benzén/chlórbenzén tvorbu medziproduktu, chlórbenzenu¹¹. Je zrejmé, že v tomto prípade súvisí s celkovou aktivitou katalyzátora, lebo tvorba benzénu rastie s konverziou dichlórbenzenu. Keďže v ďalšej práci sa autori selektivitou dechlorácie priamo nezaoberali, z pomeru rýchlostí vzniku chlórbenzenu a benzénu možno usúdiť na vyššiu selektivitu reakcie vzhľadom k tvorbe benzénu¹².

Pri dechlorácii o-dichlórbenzenu na Ni, Mo a Ni-Mo/ Al₂O₃ v sulfidovanej aj redukovanej forme Novák so Zdražilom stanovili selektivitu reakcie k medziproduktu, chlórbenzenu a zistili, že sulfidácia NiMo katalyzátora silne zvyšuje selektivitu k finálnemu produktu benzénu¹⁸. Mo katalyzátor sa chová podobne ako NiMo. Tiež u Ni dochádza k vzrastu selektivity k benzénu, hoci omnoho nižšie. Podobne aj závislosť dechloračnej selektivity na teplote pre komerčný katalyzátor Ni-Mo/ Al₂O₃, Shell 324 ukazuje, že selektivita k benzénu rastie s teplotou.

Frimmel so Zdražilom stanovili pre V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Mo, Ru, Rh, Pd, W, Ir a Pt nanesené na aktívnom uhlí selektivitu hydrodechlorácie/hydrodesulfurácie pri paralelnej hydrodechlorácii a hydrodesulfurácie¹⁹. Preukázali silnú závislosť na použitom prechodnom kove. Hodnoty selektivity sa pohybovali od sulfidu Ni, takmer úplne selektívne k HDC, až po sulfid Pt, takmer totálne selektívny k HDS. Rovnako hydrodechloračná selektivita sa menila v širokom rozsahu v závislosti na použitom sulfide. Pri štúdiu selektivity HDC/HDS zistili²⁰, že je najvyššia u Ni a najnižšia u NiMo.

5. Stabilita sulfidov

Prvá vec, ktorá nás pri posudzovaní sulfidických katalyzátorov zaujíma je, či vôbec sulfidy príslušných kovov môžu vzniknúť a existovať za reakčných podmienok obvyklých pri hydrodehalogenácii. Experimentálne overenie pre jeho náročnosť prevádza málo pracovísk. Ale ani termodynamický odhad nie je v literatúre príliš častý.

Pokiaľ ide o možnosť tvorby sulfidu príslušného kovu, je dôležité poznať či tieto sulfidy za použitých podmienok vôbec vznikajú, ale i či sú za týchto podmienok dostatočne stabilné. Hodnoty Gibbsových energií pre sulfidáciu oxidov sulfánom (v zmesi s vodíkom) pri teplote 600 K a normálneho tlaku uvádza vo svojej práci Zdražil²¹. Z nej je zrejmé, že z termodynaemického hľadiska môžu z oxidov vzniknúť sulfidy u všetkých uvedených kovov, obtiažne sa sulfiduje iba chróm.

Z tohto zdroja²¹ pochádzajú aj hodnoty Gibbsových energií vzniku sulfidov z prvkov pri teplote 600 K. Tie ukazujú, že všetky sledované sulfidy by mali byť stabilné, tj. nemali by sa rozkladať na kov a síru.

Podobne odhadoval termodynamickú stabilitu nanesených sulfidov vo svojej práci Chianelli, ktorý ovšem prítomnosť aktívnej fázy overoval röntgenovou difrakciou na kryštáloch²². Podľa nej sú za podmienok hydrodesulfuračnej reakcie (400°C, 3,5 MPa) stabilné tieto sulfidy: Cr₂S₃, MnS, FeS_x, Co₉S₈, Ni₃S₂, MoS₂, RuS_{2-x}, Rh₂S₃, PdS, WS₂ a PtS.

Vissers²³ overoval existenciu jednotlivých sulfidov v katalyzátoroch pripravených nanesením solí na aktívnom uhlí a sulfidáciou zmesí H₂S s H₂ pri 400°C. Existenciu jednotlivých sulfidov preukázal pomocou XPS. Z väzbových energií v XPS spektrách určil ako prevládajúce nasledovné sulfidy: : Cr₂S₃, MnS, FeS, Co₉S₈, Ni₃S₂, MoS₂, RuS_x, Rh₂S₃, PdS, WS₂ IrS a PtS. Tieto údaje sú okrem chrómu v súlade s odhadom uskutočneným na základe termodynamických dát.

Sulfidy získané prípravou musia behom reakcie zostať nezmenené. Musia teda odolávať rôznym vplyvom, ktorým sú vystavené – predovšetkým reakcii so zložkami reakčnej zmesi. Okrem sulfánu, vznikajúceho hydrodesulfuráciou a stabilizujúceho aktívnu fázu vo forme sulfidu, dochádza hydrodechloráciou ku vzniku chlorovodíka. Ten by mohol potencionálne premieňať sulfidy kovov v katalyzátore na chloridy. Tomuto, dosiaľ neriešenému problému sa ako prví venovali Frimmel so Zdražilom¹⁹ za použitia TD dát.

Z prevedených výpočtov Gibbsových energií je zrejmé, že niektoré sulfidy môžu byť za reakčných podmienok čiastočne (povrchovo alebo objemovo) prevedené na chloridy. Najľahšie by k tomu mohlo dôjsť u Cr₂S₃ a MnS, čiastočne tiež FeS, CoS, NiS a CrS₂. Ostatné sulfidy by mali byť voči reakcii s chlorovodíkom odolné. Pri tomto posudzovaní je

treba vziať do úvahy nízku koncentráciu HCl, znižujúcu možnosť uvedenej chlorácie. Navyiac, pri obsahu sírnych zlúčenín v nástreku vzniká H₂S, stabilizujúci aktívnu fázu.

Druhou možnou nežiadúcou reakciou v danej sústave je redukcia použitých sulfidov kovov vodíkom na ich kovovú formu. Tá je silne otravovaná sírou, prítomnou v nástreku.

Z hodnôt Gibbsových energií možno súdiť, že z termodynamického hľadiska budú všetky uvedené sulfidy stabilné¹⁹. S ohľadom na vysoký tlak vodíka za reakcie ovšem nemožno pre niektoré kovy úplne vylúčiť posun do rovnovážnej oblasti a ich čiastočnú redukciu.

6. Záver

Ako je vidieť z uvedeného prehľadu, napriek tomu, že niektoré z katalytických postupov hydrodechlorácie chlórovaných látok sú využívané priemyslovo, väčšina prác sa zaoberá iba bežnými hydrorafinačnými katalyzátormi, hoci za rôznych podmienok.

Istou pomôckou pre výber vhodných katalyzátorov môže byť ich podobné chovanie v rade hydrorafinačných reakcií – hydrodesulfuráciou, hydrodenitrogenáciou a hydrodearomatizáciou, o ktorých je zhromaždené omnoho väčšie množstvo údajov. Napriek tomu hlbšie poznanie chovania sulfidických katalyzátorov a z nej vychádzajúci racionálny návrh účinných katalytických systémov sa neuskutoční bez ďalšieho experimentálneho štúdia.

Hoci sulfidické katalyzátory môžu byť aktívne pri dechlorácii PCB, v ostatnej dobe sa možno stretnúť so skúškami využiť na deštrukciu PCB V₂O₅/WO₃ na TiO₂²⁴. Táto deštrukcia prebieha pri relatívne nízkych teplotách (150-300°C), pričom vznik nežiadúcich PCDF možno kontrolovať zmenou teploty. Pri „nižšej“ teplote (150 °C) a pri vyššej teplote (300 °C) nevznikajú takmer žiadne vedľajšie produkty (PCDF). Pri objemovej rýchlosti 5000 h⁻¹ sa odstraňuje viac ako 98 % PCB.

7. Literatúra

1. Marhould J.: Prehľad priemyselovej toxikológie, Organické látky, str. 77. Avicenum, Praha

- 1986.
2. Heftlejš J.: Chem. Listy 87, 407 (1993).
 3. Novák M.: Chem. Listy 88, 157 (1994).
 4. Bonnet M., Geneste P., Guida A., Mampouya D.: J. Catal. 83, 79 (1983).
 5. Bonnet M., Geneste P., Guida A., Mampouya D.: J. Org. Chem. 48(23), 4396 (1983).
 6. Moreau C., Aubert C., Durand R., Znimita N., Geneste P.: Cat. Today 4, 117 (1988).
 7. Moreau C., Joffre J., Saenz C., Geneste P.: J. Catal. 122, 488 (1990).
 8. George J., Del Prato T. A., Stufano N. A.: US 4,749,817, Chem. Abstr. 109, 170002 (1988).
 9. Pannel R. B.: EP 0389119 A2, Chem. Abstr. 113, 215222 (1990).
 10. Hagh B. F.: Diss. Abstr. Int. B 50 (12, Pt. 1), 5764 – 5; Univ. California, Los Angeles 1990.
 11. Hagh B. F., Allen D. T.: Hazardous Waste Treatment Technology (Freeman M. H., ed.), Sv. 1, str. 43, Technomic, Lancaster 1990.
 12. Hagh B. F., Allen D. T.: AIChE J. 36, 773 (1990).
 13. Hagh B. F., Allen, D. T.: Chem. Eng. Sci. 45, 2695 (1990).
 14. Chon S., Allen D. T.: AIChE J. 37, 1730 (1991).
 15. Gioia F., Famiglietti V., Murena, F.: J. Hazard. Mater. 33, 63 (1993).
 16. Murena F., Famiglietti V., Gioia F.: Env. Progress 12, 231 (1993).
 17. Gioia F., Gallagher E. J., Famiglietti V.: J. Hazard. Mater. 38, 2771 (1994).
 18. Novák M., Zdražil M.: Bull. Soc. Chim. Belg. 102, 271 (1993).
 19. Frimmel J., Zdražil M.: J. Catal., 34, 23 (1998).
 20. Frimmel J., Zdražil M.: J. Chem. Tech. Biotechnol. 63, 17 (1995).
 21. Zdražil M.: Catal. Today 3, 280 (1988).
 22. Pecoraro T. A., Chianelli R. R.: J. Catal. 67, 430 (1981).
 23. Vissers J. P. R., Groot C. K., van Oers E. M., de Beer V. N. J., Prins R.: Bull. Soc. Chim. Belg. 93, 813 (1984).
 24. Weber R., Sakurai T.: Appl. Catal. B: Environmental 34 (2001) 113.
 25. Frimmel J.: Chem. Listy 91 (1997) 840.

5. POKROČILÉ METÓDY ZNEŠKODŇOVANIA ORGANICKÝCH LÁTKO (AOTs PROCESY)

Obsah

- 1. Úvod**
- 2. Využitie Fentonovej a foto-Fentonovej reakcie na rozklad organických látok**
 - 2.1 Fentonova reakcia**
 - 2.2 Foto-Fentonova reakcia**
 - 2.3 Oxidačné reakcie podobné Fentonovej reakcii (Fenton-like reactions, FLR)**
 - 2.4 Využitie Fe⁰ vo Fentonovej reakcii**
- 3. Záver**
- 4. Literatúra**

1. Úvod

Rozvoj priemyselnej výroby spôsobuje na jednej strane zvýšenie životnej úrovne obyvateľstva, ale na druhej strane so sebou prináša negatívne dôsledky znečisťovania životného prostredia. Jednou zo sfér, ktorá je takýmto spôsobom zvlášť narušovaná je aj hydrosféra. K jej znečisteniu prispievajú okrem znečisťujúcich látok, ktoré sú transportované z atmosféry, aj rôzne druhy odpadových vôd. Preto je potrebné nájsť vhodné chemické a fyzikálno-chemické metódy, ktorými by bolo možné tieto zlúčeniny degradovať.

V súčasnosti už existuje viacero pokročilých technologických spôsobov remediácií (**Advanced Oxidation Technologies, AOTs**), pomocou ktorých je možné odstrániť perzistentné zlúčeniny vo všetkých druhoch odpadových vôd. Jednou z týchto metód, ktorá je vhodná na čistenie prírodných aj odpadových vôd, je aj Fentonova reakcia.

Ďalšie systémy, ktoré sú schopné degradovať polutanty, predstavujú oxidačné reakcie podobné Fentonovej reakcii. Ide o systémy, ktoré generujú hydroxylové radikály. Vzhľadom k značnej oxidačnej sile hydroxylových radikálov, ktoré sa uplatňujú v rôznych nešpecifických oxidačných reakciách je možné predpokladať že budú účinne degradovať rôzne polutanty, preto v predkladanej časti práce sa venujeme týmto metódam degradácie perzistentných organických látok.

Paralelne s klasickými metódami čistenia odpadových vôd [1] sa v súčasnosti stále viac uplatňujú rôzne pokročilé čistiace metódy. K nim patria predovšetkým AOTs (Advanced Oxidation Technologies) technológie, ktoré majú po svojej aplikácii čo najmenší dopad na životné prostredie. AOTs môžeme rozdeliť na metódy chemické [2,3] a fotochemické [4,5]. V používaných technológiách sa tieto postupy čistenia odpadových vôd kombinujú tak, aby sa dosiahli čo najlepšie požadované parametre vo výslednej vode. Tieto postupy sa často používajú na predúpravu vody pred vlastným biologickým čistením. Predúpravu môžeme rozdeliť na technológie zamerané na podstatné zníženie hodnoty CHSK v pôvodnej vode, na odstránenie perzistentných, biologicky ťažko odbúrateľných

polutantov, ako sú napríklad chlórované a perchlórované uhľovodíky, ako aj na degradáciu farbív v odpadových vodách textilného priemyslu.

Z fyzikálno-chemických metód z pohľadu EOTs [2,3] sa v súčasnosti prakticky uplatňujú:

1. *Mokrú oxidáciu vzduchom* (Wet Air Oxidation), kedy za vysokých tlakov dochádza k úplnej mineralizácii polutantu.
2. *Oxidácia v superkritickej vode* (čistá voda sa nachádza v superkritických podmienkach pri teplote 374,2 °C a tlaku 2210 kPa). V superkritickej vode sa rozpúšťa väčšina organických zlúčenín a plynov.
3. *Ozonizácia* ako oxidačná metóda, ktorá sa používa najčastejšie na čistenie farebných odpadových vôd a oxidatívnu deštrukciu organických polutantov. Limitujúcim faktorom ozonizácie je pomerne vysoká cena ozónu a jeho obmedzená rozpustnosť vo vode za daných podmienok. Ozonizácia sa často kombinuje s ďalšími AOTs metódami.
4. *Elektrochemické oxidačné metódy*, ktoré sú z hľadiska zaťažovania životného prostredia nezávadné. Tieto metódy sa tiež často kombinujú s inými AOTs postupmi. Využívajú sa napríklad pri remediácii „farebných“ odpadových vôd.
5. *Fentonova a foto-Fentonova reakcia*.
6. *Mineralizácia ultrazvukom*, kedy účinnou oxidačnou časticou je hydroxylový radikál.

Priama fotolýza sa najčastejšie uplatňuje pri degradácii perhalogénových polutantov. Najzávažnejším problémom tejto metódy je často neprístupnosť potrebných zdrojov žiarenia s veľmi nízkymi vlnovými dĺžkami (vysokoenergetické žiarenie).

V prípade fotosenzibilovaných degradačných procesov sa excitačná energia prenáša z pridaného fotosenzibilátora na degradovanú znečisťujúcu látku. Tieto procesy sa často uplatňujú v prírodných vodách a prispievajú tak k samočisteniu vôd.

K systémom produkujúcich hydroxylové radikály patrí viacero fotochemických procesov. Vzhľadom k vysokému oxidačnému potenciálu HO[•] radikálu (2,80 V) sa v súčasnosti tieto systémy intenzívne skúmajú. K najviac skúmaným patrí TiO₂/UV systém. V prípade organického polutantu vo vode a za použitia fotokatalyzátorov typu TiO₂ (alebo ZnO) a svetla je organická látka obyčajne úplne mineralizovaná.

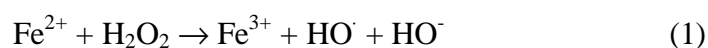
K ďalším úspešným AOTs systémom produkujúcim hydroxylové radikály patria H₂O₂/UV systém, O₃/UV systém a O₃/H₂O₂/UV systém.

Tieto systémy boli technologicky aplikované na čistenie odpadových vôd a sú aj súčasťou komerčne vyrábaných čistiacich zariadení. K fotochemickým systémom produkujúcim hydroxylové radikály patrí aj Fentonova reakcia.

2. Využitie Fentonovej a foto-Fentonovej reakcie na rozklad organických látok

V súčasnosti nastáva veľká renesancia štúdia Fentonovej a foto-Fentonovej reakcie [6]. V chémii sú tieto reakcie študované z hľadiska syntetického využitia [7], v biológii z hľadiska dopadu účinkov Fentonovej reakcie na niektoré kľúčové biosystémy. Fentonova a foto-Fentonova reakcia sa ďalej intenzívne študuje v životnom prostredí a to najmä v prírodných vodách a v oblakoch. Principiálnym problémom uplatnenia sa týchto reakcií v životnom prostredí je výskyt železa.

Vlastnú Fentonovu reakciu môžeme vyjadriť nasledovne:



Reaktívne hydroxylové radikály, ktoré vznikajú reakciou, reagujú s prítomnými substrátmi nešpecificky nasledujúcimi reakciami:

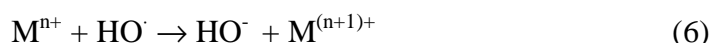
1. Reakcia prebiehajúca s abstrakciou vodíka:



2. Adičná reakcia na nenasýtené systémy (alkény alebo aromatické zlúčeniny):



3. Oxidačné reakcie prebiehajúce s prenosom elektrónu:



Problematika Fentonovej reakcie je prehľadne spracovaná v práci [8]. Podobne ako vyššie uvedené AOTs technológie sa Fentonova reakcia využíva na čistenie znečistených vôd. Fentonova reakcia je ako systém produkujúci hydroxylové radikály vhodná na mineralizáciu ťažko rozložiteľných polutantov, akými sú napríklad rôzne chlórované zlúčeniny. Príkladom môže byť biologicky značne rezistentný tetrachlóretylén (TCE), ktorý bol Fentonovou reakciou mineralizovaný na oxid uhličitý a kyselinu chlorovodíkovú [9]. V inej práci [10] opisujú autori použitie Fentonovej reakcie na dekontamináciu pôdy znečistenej TCE. Fentonova reakcia bola použitá aj na čistenie povrchovej pôdy kontaminovanej oktachlór-p-dibenzodioxínom [11].

2.1 Fentonova reakcia

Využitie Fentonovho činidla pri čistení odpadových a prírodných vôd je výhodnejšie oproti niektorým iným postupom predovšetkým v tom, že peroxid vodíka nezaťažuje systém a rozkladá sa na neškodné látky; ďalej v tom, že sa v reakcii použije iba katalytické množstvo železnatých iónov. Taktiež zariadenia potrebné pre proces čistenia sú technicky nenáročné. Výhodou je aj účinnosť tohto procesu, pretože hydroxylové radikály generované Fentonovou reakciou mineralizujú prírodné polutanty. Bolo zistené, že výťažok reakcie silne závisí od pH.

Fentonova reakcia sa najčastejšie používa na predúpravu vôd s vysokou východiskovou hodnotou CHSK pred vlastným biologickým čistením, alebo na mineralizáciu toxických a ťažko odbúrateľných látok.

Práca [12] opisuje kombináciu chemických a biologických procesov pri odstránení aromatických polutantov z odpadovej vody. Najskôr sú aromáty transformované na príslušné fenoly Fentonovou reakciou, a potom sú rozkladané použitím oxidačného enzýmu. Dobrá účinnosť bola dosiahnutá aj pri spracovaní simulovanej odpadovej vody obsahujúcej fenoly Fentonovou reakciou a následnou koaguláciou [13]. Najčastejšie sú Fentonovým činidlom degradované chlórované organické polutanty. Napríklad v práci [14] bola študovaná degradácia desiatich chlórovaných aromatických zlúčenín. Fentonova reakcia bola využitá v prvej časti procesu a v druhej časti nasledovala metanogénna fermentácia za použitia anaeróbne vyhnitého kalu. Ďalej bola Fentonova reakcia použitá na degradáciu **2-chlór-bifenyly** [15], fenolu, chlór-fenolu [16], 2,4-dichlór-fenolu [16, 17], pentachlór-fenolu [17], p-krezolu a 5-metylrezorcinolu [18], ako aj **polychlórovaných bifenylov (PCB)** [19] a chlórbenzénu [20]. Mechanizmus Fentonovej reakcie a fotolýzy peroxidu vodíka bol porovnávaný pri degradácii derivátov obsahujúcich elektrón-donorové aj elektrón-akceptorové substituenty, a to nitrobenzénu, chlórbenzénu, brómbenzénu, toluénu, fenolu a N,N-dimetylanilínu [21]. V oboch prípadoch bol pozorovaný značný rozklad. Degradácia fotolýzou s H_2O_2 bola pomalšia ako degradácia Fentonovým činidlom pri rovnakej koncentrácii reaktantov. Fentonova reakcia bola použitá aj na degradáciu nitrobenzénu a nitrofenolu [22,23] a 2,4-dinitrotoluénov [24] a organických zmesí v odpadovej vode.

Ďalej bola Fentonova reakcia využitá ako predúprava pred vlastnou biologickou degradáciou napríklad v práci [25]. Podobne aj v práci [26] boli Fentonovou reakciou upravené vody obsahujúce povrchovo aktívne látky pred vlastnou biologickou degradáciou. V oboch prípadoch predúprava Fentonovou reakciou viedla k podstatnému zlepšeniu následnej biodegradácie. Dôležitým faktorom, ktorý významne ovplyvňuje účinnosť Fentonovej reakcie je komplexácia Fe^{2+} . Tak napríklad v práci [27] bol skúmaný vplyv komplexácie Fe^{2+} s kyselinou šťaveľovou na degradáciu kyseliny dichlór-octovej a 2,4-dichlór-fenolu. Význam tejto komplexácie pri využití foto-Fentonovej reakcie spočíva v tom, že farebný komplex absorbuje vo viditeľnej oblasti slnečného žiarenia. Týmto spôsobom sa dosiahla veľmi dobrá degradačná rýchlosť uvedených polutantov s využitím slnečného žiarenia. Podobne boli komplexy železa využité na degradáciu chlór-fenolu ako modelovej látky nachádzajúcej sa v odpadových vodách z bielenia buničiny [28]. Aj naďalej sa Fentonova a foto-Fentonova reakcia, respektívne reakcie podobné Fentonovej využívajú na „degradáciu farby“ a farebných odpadových vôd [29,30].

Z vyššie uvedeného vyplýva, že aj Mohrovu soľ $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ môžeme chápať ako komplex. Ako je známe z analytickej chémie, na rozdiel od iných železnatých solí sa Fe^{2+} v Mohrovej soli vplyvom vzdušného kyslíka ťažko oxiduje. Táto vlastnosť je výhodná pri použití Mohrovej soli vo

Fentonovej reakcii ako zdroja Fe^{2+} . Navyše Mohrova soľ umožňuje uskutočňovať Fentonovu reakciu v neutrálnej oblasti pH. V jednej z prvých prác tejto oblasti [31] bola opísaná kompletná mineralizácia na CO_2 a H_2O rôznych organických zlúčenín. Autori v práci sledovali modelovanie degradácie rôznych molekúl v metabolizme bunky. Ďalej bola Mohrova soľ využitá vo Fentonovej reakcii z hľadiska prieskumu metabolizmu tejto reakcie [32]. Mohrova soľ bola využitá pre svoju stálosť aj v oxidatívnej degradácii textilných odpadových vôd vo Fentonovej a foto-Fentonovej reakcii [33] a tiež k čisteniu modelovej odpadovej vody obsahujúcej metol (N-metyl-p-aminofenol) [34].

V práci [35] sa autori zaoberali degradáciou niektorých cyklických uhľovodíkov za využitia foto-Fentonovej reakcie. Z výsledkov práce vyplýva, že cyklohexanol a cyklohexanón sa z hľadiska mineralizácie po piatich hodinách ožarovania degradovali len s účinnosťou 2, respektíve 14%.

O zvýšenom praktickom využívaní Fentonovej reakcie svedčí značný nárast citácií prác tohoto typu v Chemical Abstracts. V poslednom období ide najmä o využitie foto-Fentonovej reakcie s použitím umelých zdrojov žiarenia, alebo s využitím slnečného žiarenia.

Tak napríklad v prácach [36,37] bola foto-Fentonova reakcia využitá na degradáciu benzotolu, 2-merkaptobenzotiazolu a 2-hydroxybenzotiazolu. Podobne bola foto-Fentonova reakcia využitá aj na degradáciu 4-chlórfenolu [38].

Veľmi často sa Fentonova reakcia a foto-Fentonova reakcia využíva ako efektívna metóda na degradáciu farbív vo farebných odpadových vodách [39,40].

Dôležitými sú rôzne modifikácie klasickej Fentonovej reakcie, ktoré alebo zvýšia jej degradačnú schopnosť, alebo vedú k nižšej záťaži životného prostredia po čistiacom procese. Príkladom z tejto oblasti je prietochný systém pracujúci v usporiadaní koagulácia predchádzajúca foto-Fentonovu reakciu s ďalšou, následnou koaguláciou a finálnym biologickým čistením. Tento systém bol použitý na čistenie priesakových vôd zo skládky odpadu [41]. Pri porovnaní s inými oxidačnými systémami je Fentonova reakcia prakticky najúčinnnejšou aplikáciou a tiež ekonomicky najmenej náročnou [42].

Fentonova reakcia bola, ako už bolo uvedené, využitá na čistenie „farebných“ odpadových vôd; napríklad v práci [43] boli „farebné“ odpadové vody čistené elektrochemicky, ozónom, chlórnanom a Fentonovou reakciou. Z výsledkov práce vyplýva, že Fentonova reakcia bola z uvedených postupov najúčinnnejšou čistiacou metódou. Podobne bola Fentonovou reakciou degradovaná aj metylénová modrá [44]. Fentonova reakcia sa využíva aj na degradáciu karcinogénnych polyaromatických uhľovodíkov; napríklad v práci [45] bol pomocou Fentonovej reakcie degradovaný benzo[a]pyrén.

Autori predpokladajú, že popísaný postup by sa dal prakticky použiť na remediáciu pôd znečistených benzo[a]pyrénom. Túto skutočnosť potvrdzujú aj v práci [46], v ktorej bol pomocou Fentonovej oxidácie a mikrobiálnej degradácie degradovaný benzo[a]antracén ako kontaminant pôdy. Podobne ako v predchádzajúcej práci [45], aj v tejto práci autori izolovali všetky hlavné degradačné medziprodukty a ďalej skúmali ich biologickú degradáciu.

V súčasnosti sa Fentonova reakcia využíva čoraz viac na remediáciu znečistených pôd a znečistených podzemných vôd. Podstatné zlepšenie účinnosti Fentonovej a foto-Fentonovej reakcie sa v súčasnosti dosahuje novou modifikáciou za použitia inertnej Nafiónovej membrány, v ktorej je zabudované železo. Týmto postupom boli napríklad selektívne oxidované ľahké alkány [47].

V porovnaní s inými foto-chemickými metódami sa ukazuje aj foto-Fentonova reakcia ako najúčinnější oxidačný proces; napríklad pri degradácii p-xylénu a o-,m-xylénu ako modelových organických znečistenín sa porovnával fotochemický systém UV/H₂O₂ s foto-Fentonovou reakciou, kde sa ukázalo, že degradačná rýchlosť v prípade foto-Fentonovej reakcie bola 5-7 krát väčšia [48].

Z literárnych údajov vyplýva, že praktické použitie Fentonovej a foto-Fentonovej reakcie sa neustále rozširuje.

2.2 Foto-Fentonova reakcia

Paralelné využitie fotolýzy peroxidu vodíka a Fentonovej reakcie vedie k podstatnému zlepšeniu účinnosti degradácie polutantov. Pri Fentonovej reakcii sú katióny Fe²⁺ akumulované v systéme a keď sa železnaté katióny vyčerpajú, reakcia sa zastavuje. Pre odstránenie tohto problému bola navrhnutá fotochemická regenerácia železnatých katiónov [49]. V kyslom vodnom roztoku prebieha nasledovná fotochemická reakcia:



Táto reakcia prebieha pri foto-Fentonovej reakcii ako reakcia spätnej väzby, tj. z Fe³⁺ sa regenerujú Fe²⁺ katióny a navyše je produkovaný HO[•] radikál.

V súčasnosti sa foto-Fentonova reakcia používa pri praktickom čistení odpadových vôd stále častejšie. Napríklad v práci [50] bola aplikovaná na degradáciu 4-

chlórphenoxyoctovej kyseliny. V práci [51] sa zaoberali porovnaním účinnosti Fentonovej a foto-Fentonovej reakcie pri degradácii 2,4-dichlórphenoxyoctovej a kyseliny 2,4,5-trichlórphenoxyoctovej (2,4,5-T). Podrobne bola študovaná mineralizácia 2,4-D pri použití foto-Fentonovej reakcie v práci [52] a v práci [53] boli identifikované organické intermediáty vznikajúce v priebehu jej degradácie. Autori [54] sa zamerali na využitie foto-Fentonovej reakcie pri mineralizácii **polychlórovaných dibenzo-p-dioxínov a dibenzofuránov**, ktoré sú prítomné ako kontaminanty v prakticky používanej 2,4,5-T. Foto-Fentonova reakcia bola aplikovaná aj na degradáciu perhalogenovaných alkánov [55]. V tomto prípade sa využíva princíp, kedy radikál $\text{CO}_2^{\bullet-}$ prenáša elektrón na tetrachlórmetán (CCl_4) a týmto spôsobom sa iniciuje vlastná degradácia:



Podobne v práci [56] autori ukázali na významný vplyv slnečného žiarenia pri degradácii farbiva Orange po aplikácii Fentonovej reakcie. Ďalej bola foto-Fentonova reakcia aplikovaná na degradáciu 4-chlórphenolu [57], pri mineralizácii cyklických organických polutantov [58], ako podporná reakcia biodegradability nitrofenolov [59] a antrachinónových sulfonátov [60], ako aj na degradáciu **PCB** [61] a ftalátov [62]. Oxidatívna deštrukcia phenolu (PhOH), cyklohexanolu (CyOH) a 4-nitroanilínu (4-NA) vo vodnom roztoku foto-Fentonovou reakciou a systémom $\text{TiO}_2/\text{UV-A}$ bola popísaná v práci [63]. Práca [64] porovnáva niektoré AOTs procesy pri mineralizácii 4-chlórphenolu a „farebnej“ odpadovej vody. Projekt zameraný na využitie foto-Fentonovej reakcie na degradáciu polymérov publikoval Rábek [65].

Fentonova a foto-Fentonova reakcia boli použité na remediáciu modelových a reálnych odpadových vôd [66], na degradáciu polyetylénglykolov [67] a polyvinylalkoholu [68]. Stále častejšie sa začína používať foto-Fentonova reakcia na odfarbovanie rôznych „farebných“ odpadových vôd a degradáciu farbív [69,70]. Čistiace účinky sú zvyšované pred alebo po Fentonovej reakcii prídavkom rôznych koagulantov a flokulantov [60], aktívneho uhlia [71] alebo novými postupmi, akým je napríklad použitie elektro-Fentonovej reakcie [72]. Výhody foto-Fentonovej reakcie sú prehľadne spracované v práci [73].

Z hľadiska praktického využitia sa ukazuje, že foto-Fentonova reakcia je výhodnejšia, a preto je čoraz viac využívaná [74-76]. Pre foto-Fentonovu reakciu je však potrebný zdroj žiarenia. Cieľom prác [77,78] je vedľa umelých zdrojov žiarenia využiť predovšetkým energiu slnečnú. Z tohto hľadiska sa výskum v EU zamerail na využívanie veľkého fotoreaktora Plataforma Solar de Almería (Španielsko). S využitím slnečného žiarenia bol na tomto zariadení degradovaný 4-chlórphenol ako modelová zlúčenina.

Z výsledkov práce [77] vyplýva, že slnečné žiarenie je veľmi výhodný zdroj žiarivej energie pri mineralizácii 4-chlórfenolu s využitím foto-Fentonovej reakcie. Podobne boli dosiahnuté na tomto zariadení veľmi dobré výsledky pri degradácii pesticídov obsiahnutých v podzemných vodách [78]. Výsledky dosiahnuté pri foto-Fentonovej reakcii boli porovnateľné s výsledkami dosiahnutými pri fotodegradácii s TiO_2 . V závere tejto práce autori zdôrazňujú, že foto-Fentonova reakcia podobne ako fotodegradácia s využitím TiO_2 ako katalyzátora, sú ekonomicky najvýhodnejšie systémy z dôvodu použitia lacného slnečného žiarenia.

Foto-fentonova reakcia sa v súčasnosti často používa pri oxidatívnej degradácii textilných odpadových vôd [79] a biologicky odbúrateľných zlúčenín. Napríklad v práci [80] bola foto-Fentonova reakcia použitá ako predúprava pred vlastnou biologickou degradáciou 4-nitrotoulénsulfónovej kyseliny. Experimenty sa uskutočnili v kontinuálnom resp. semikontinuálnom fotochemicko-biologickom reaktore.

Podstatné zlepšenie účinnosti foto-Fentonovej reakcie môžeme dosiahnuť komplexáciou Fe^{3+} resp. Fe^{2+} solí. Napríklad v práci [81] bolo ako komplexačné činidlo použitá kyselina šľavelová k degradácii kyseliny dichlóroctovej a 2,4-dichlórfenolu. Táto komplexácia umožňuje súčasné využitie slnečného žiarenia ako zdroja energie. Ako autori práce zdôrazňujú, vedľa komplexácie na účinnosť reakcie v podstatnej miere vplýva aj hodnota pH.

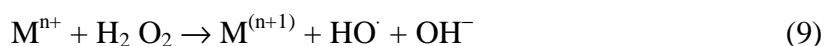
Najvyšších fotodegradačných rýchlostí bolo dosiahnutých pri $\text{pH} = 2,5 - 2,8$. Podstatným zlepšením foto-Fentonovej reakcie bolo aj postupné pridávanie peroxidu vodíka. Ako z literatúry vyplýva, **súčasný trendy výskumu a aplikácie foto-Fentonovej reakcie sa zameriavajú na efektívne využitie slnečného žiarenia ako zdroja žiarivej energie** a v poloprevádzkovom prevedení akým je napríklad už uvedené zariadenie Plataforma Solar de Almería (Španielsko).

V súčasnosti patrí foto-Fentonova reakcia k stále viac využívaným AOTs postupom na degradáciu organických polutantov. Tak napríklad v práci [82] bola foto-Fentonova reakcia využitá na degradáciu benzotiazolu a v práci [52] boli degradované vedľa benzotiazolu aj 2-merkaptobenzotiazol a 2-hydroxybenzotiazol. Podobne bola foto-Fentonova reakcia využitá aj na degradáciu 4-chlórfenolu [84]. Ako autori konštatujú, použitie foto-Fentonovej reakcie oproti systému $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ zvýšilo oxidačnú rýchlosť 5 až 9 krát. Súčasne konštatovali, že foto-Fentonova reakcia zníži potrebné náklady na energiu oproti $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ systému o 73 až 83 %. Foto-Fentonova reakcia sa ďalej často používa na degradáciu farbív v odpadových vodách [85]. Účinným fotochemickým systémom je aj systém Fe^{3+}/UV , ktorý bol tiež úspešne využitý na degradáciu farbív [86].

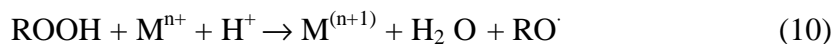
Veľmi často je účinnosť ostatných AOTs procesov porovnávaná s účinnosťou Fentonovej a foto-Fentonovej reakcie. Z literárnych údajov vyplýva, že praktické využitie Fentonovej a foto-Fentonovej reakcie sa neustále rozširuje [87-91].

2.3 Oxidačné reakcie podobné Fentonovej reakcii (Fenton-like reactions, FLR)

Fentonovu reakciu a reakcie podobné Fentonovej reakcii (Fenton-like reactions, FLR) môžeme rozdeliť na dve skupiny. V prvej skupine FLR reakcií ide predovšetkým o použitie iných kovových katiónov ako je Fe^{2+} . V tejto súvislosti sa často diskutuje o Cu^+ , Ti^{3+} , Cr^{2+} , Co^{2+} a iných. Zmesi týchto katiónov reagujú s peroxidom vodíka analogicky ako prebieha vlastná Fentonova reakcia [92, 93]:



Podobne budú v FLR reakciách reagovať vo všeobecnosti aj systémy s ROOH [50]:



Iným typom reakcií sú reakcie, v ktorých je peroxid vodíka nahradený takou zlúčeninou, ktorá môže reagovať v zmysle klasickej Fentonovej reakcie (1). Takéto FLR reakcie boli objavené v biologických ochranných systémoch [94]. Jednou z takýchto zlúčenín je aj kyselina chlórna (HOCl), respektíve jej anión - chlórnan (ClO^-).

V biologických systémoch reaguje HOCl v FLR reakciách nasledovne:



Bolo zistené, že komplexy Fe^{2+} s HOCl reagujú až o tri poriadky rýchlejšie ako s H_2O_2 [95]. V tejto reakcii, podobne ako vo Fentonovej reakcii (1), vzniká ako oxidačný reagent hydroxylový radikál ($\text{HO}\cdot$). Na rozdiel od Fentonovej reakcie tu vzniká aj chloridový anión (Cl^-). Ako bolo zistené v práci [96], vznik chloridov pozitívne ovplyvňuje reakčnú rýchlosť Fentonovej reakcie.

Je známe [97], že systém ClO^- , prípadne HOCl s H_2O_2 produkujú ďalšie silné oxidačné činidlo, ktorým je singletový kyslík ($^1\text{O}_2$). Praktické odskúšanie oxidačnej schopnosti tejto novej zmesi je uvedené v práci [98] a v publikácii [99].

Ďalším potenciálnym FLR systémom je kyselina peroxydusitá (ONOOH) a Fe^{2+} . V súčasnosti sa predpokladá, že kyselina peroxydusitá je podstatne silnejším oxidačným činidlom ako peroxid vodíka [100]. Pôvodný predpoklad [101], že kyselina peroxydusitá sa štiepi homolyticky na HO^\cdot a NO_2 bol v súčasnosti úplne akceptovaný [102]. Ako vyplýva z práce [103] sú karbonylové intermediáty v oxidatívnej degradácii ďalej oxidované a degradované práve kyselinou peroxydusitou, respektíve peroxydusitanom. Aj keď životnosť kyseliny peroxydusitej vo vode je približne len jedna sekunda [104], je toto oxidačné činidlo potenciálne využiteľné k degradácii kontaminantov vody pri jej generovaní *in situ*. Podstatne väčší oxidačný účinok tejto zlúčeniny, podobne ako to bolo v prípade HOCl/OCl^- , môžeme očakávať v FLR reakcii za katalýzy Fe^{2+} soľami. Predpoklad Fentonovského správania sa ONOOH bol vyslovený v práci [105].

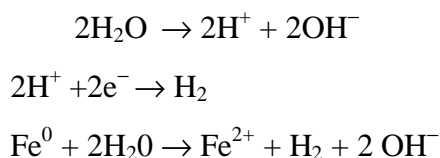
2.4 Využitie Fe^0 vo Fentonovej a iných reakciách

Podobne ako v prípade FLR reakcií, môžeme charakterizovať aj využitie Fe^0 vo Fentonovej reakcii ako FLR reakciu.

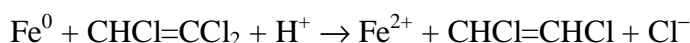
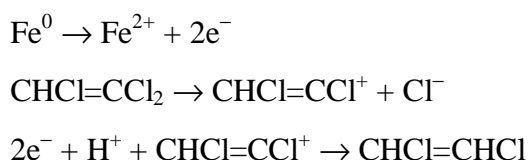
Väčšina prác sa zaoberá využitím Fe^0 skôr ako redukčným činidlom. Týmto postupom boli redukované najmä halogenované rozpúšťadlá [106] a aromatické zlúčeniny, ako sú napríklad chlórované fenoly, **polychlórované bifenyly**, prípadne **iné polychlórované látky**. Podobne sú aj redukčnou dehalogenáciou degradované rôzne brómované zlúčeniny; v práci [107] bola redukčná dehalogenácia pri použití Fe^0 využitá na degradáciu trichlóretylénu. Redukčná dehalogenácia spočíva v náhrade atómu chlóru atómom vodíka. Pri tomto postupe sa predpokladá nasledujúci reakčný mechanizmus [107]:

A. Rozpúšťanie kovu

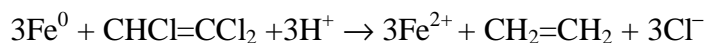




B. Redukcia trichlóreténu



C. Úplná dechlorácia - vznik eténu



Z vyššie uvedených schém vyplýva, že jednotlivé reakcie prebiehajú paralelne. Z tohto dôvodu úplná dehalogenácia prebieha cez štádium niekoľkých intermediátov a halogénderivátov, ktoré vo finálnom kroku poskytujú iba čistý uhl'ovodík; napríklad trichlóretén je týmto mechanizmom dehalogenovaný až na etén [108].

Podobným postupom bol trichlóretén degradovaný aj v práci [109]. Podobne boli s Fe^0 redukované aj halogenové deriváty kyseliny octovej, ako napríklad ClCH_2COOH , Cl_2CHCOOH , Cl_3CCOOH [110]. Autori zistili, že všetky halogenované kyseliny ľahko reagujú s Fe^0 . Z analýzy intermediátov a finálnych produktov reakcie vyplýva, že aj v tomto prípade prebieha postupná hydrogenolýza. V prípade kyseliny trichlóroctovej sa za podmienok reakcie izolovala ako finálny produkt kyselina monochlóroctová.

Početné práce sa zaoberajú aj redukciovou nitroaromatických zlúčenín pomocou Fe^0 ; tak napríklad v práci [111] bol týmto postupom redukovaný nitrobenzén na anilín. Ako intermediáty boli zistené nitrózobenzén a hydroxylaminobenzén. Riziká spojené s týmto postupom spočívajú najmä v skutočnosti, že ako intermediáty prípadne vedľajšie produkty sa môžu tvoriť azobenzén a hydrazobenzén. V prípade týchto dvoch zlúčenín podobne ako v prípade hydroxylaminoderivátu ide o potenciálne karcinogénne látky. Kontinuálny systém využívajúci Fe^0 na redukciovú nitrobenzén bol

použitý aj v práci [112]. Podobne ako v mnohých iných prácach, aj v tejto práci sa autori snažili zvýšiť výkonnosť systému zväčšením povrchu Fe^0 a to použitím prachového železa (~ 40 mesh).

Redukčná dehalogenizácia bola použitá aj na redukčnú degradáciu príslušných azofarbív [113,114]; tak napríklad v práci [114] bola testovaná degradácia deviatich rôznych azofarbív. Z výsledkov práce vyplýva, že odfarbovanie jednotlivých farebných roztokov, prípadne všetkých farbív prebiehalo veľmi rýchlo. Z hľadiska mechanizmu bolo v tejto práci zistené, že ide o rýchlu redukciu azoskupiny na príslušnú aminoskupinu (vznikajú rôzne aromatické amíny). V práci bolo úspešne testované aj odfarbenie reálnej „farebnej“ odpadovej vody za použitia Fe^0 . Ako bolo zistené v práci [115], účinnosť uvedeného postupu možno zvýšiť aj ožarovaním systému UV žiarením. V prípade azofarbív došlo k úplnému odfarbeniu. Podstatne vplývala na proces odfarbovania ale molekulárna štruktúra farbiva, kedy sa v prípade azofarbív a antrachinónových farbív pozorovali rozdielne rýchlosti, aj účinnosti pri odfarbovaní [115].

Vzhľadom k tomu, že Fe^0 je veľmi dobrým donorom elektrónu, teda je dobrým redukčným činidlom širokej škály rôznych organických zlúčenín, využíva sa aj na remediáciu kontaminovanej pôdy [116-118]. Tak napríklad v práci [119] bola kontaminovaná pôda metalochlórom čistená za použitia systému $\text{Fe}^0/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ alebo $\text{Fe}^0/\text{CH}_3\text{COOH}$. V prípade použitia systému $\text{Fe}^0/\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ bola kontaminovaná pôda čistená dva dni a v prípade systému $\text{Fe}^0/\text{CH}_3\text{COOH}$ bola čistená sedem dní. Stupeň vyčistenia bol kontrolovaný pomocou HPLC.

Využitie $\text{Fe}^0/\text{H}_2\text{O}_2$ v FLR je popísaný aj v práci [120], v ktorej autori týmto systémom odfarbovali rôzne komerčne využívané farbivá.

3. Záver

Pokročilé oxidačné technologické procesy (AOT Processes) sú založené na generácii voľných radikálov ($\cdot\text{OH}$), ktoré bezprostredne degradujú organickú hmotu. Pre tieto účely sa využívajú O_2 , H_2O_2 , O_3 , TiO_2 , UV žiarenie, elektróny, Fe alebo iné oxidačné činidlá [121]. AOTPs deštruujú PCB a iné organické látky v rôznych prostrediach. Výhodou týchto procesov je skutočnosť, že sa dajú uskutočniť *in situ* a pri normálnych podmienkach. K ďalším výhodám patrí úplná mineralizácia kontaminantu, nízke investičné náklady, nízka spotreba energie, územie nie je znečisťované vedľajšími produktmi, sú bezpečné a jednoduché.

4. Literatúra

1. Malý J., Malá J.: Chemie a technologie vody. Noel 2000, Brno 1996.
2. Prousek J.: Chem. Listy **90**, 229 (1996).
3. Vogelpohl A., Geissen S.-U.(eds.): Oxidation Technologies for Water and Wastewater Treatment. Water Sci. Technol. **35** (4), 1-363 (1997).
4. Prousek J.: Chem. Listy **90**, 307 (1996).
5. Legrini O., Oliveros E., Braun A. M.: Chem. Rev. **93**, 671 (1993).
6. Sawyer D. T.: Coord. Chem. Rev. **165**, 297 (1997).
7. Walling C.: Acc. Chem. Res. **8**, 125 (1975).
8. Prousek J.: Chem. Listy **89**, 11 (1995).
9. Ollis D. F., Hsaio C. Y., Budiman L., Lee C. L.: J. Catal.**88**, 89 (1984).
10. Leung W., Watts R. J., Miller G. C.: J. Environ. Qual. **21**, 377 (1992).
11. Watts R. J., Smith B. R., Miller G. C.: Chemosphere **23**, 949 (1991).
12. Xu X., John V. T., McPerson G. L., Grimm D. A., Akkara J. A., Kaplan D. L.: Appl. Biochem. Biotechnol. 51/52, 649 (1995).
13. Wang L. H., Zhu Y.: Zhongoo Huanjing Kexue 14, 341 (1994), Chem. Abstract **122**, 221 (1995).
14. Kovama L., Kamagata Y., Nakamura K.: Water Res. **28**, 895 (1994).
15. Sedlak D. L., Andren A. W.: Environ. Sci. Technol. **25**, 1419 (1991).
16. Potter F. J., Roth J. W.: Chem. Oxid. **3**, 91 (Publ. 1994).
17. Gay W. A.: Chem. Oxid. **2**, 44 (1992) (Publ. 1994).
18. Preis S. V., Kamanev S. B., Kallas J. I.: Khim. Technol. Vody **16**, 83 (1994).
19. Carberry J. B., Yang S. Z.: Water Sci. Technol. **30**, 105 (1994).
20. Sedlak D. L., Andren A. W.: Environ. Sci. Technol. **25**, 777 (1994).
21. Lipczynska-Kochany E.: Chem. Oxid. **3**, 12 (1993) (Publ. 1994).
22. Lipczynska-Kochany E.: Chemosphere **22**, 529 (1991).
23. Lipczynska-Kochany E.: Water Poll. Res. J. Canada **27**, 97 (1992).
24. Mohanty N. R., Weil I. W.: Hazard. Waste Hazard. Mater. **10**, 171 (1993).
25. Larking D. M., Grawford R. J., Christie G. B. Y., Lonergan G. T.: Appl. Environ. Microbiol. **65**, 1798 (1999).
26. Kitis M., Adans C. D., Daigger G. T.: Water Res. **33**, 2561 (1999).

27. Noguere R. F. P., Guimaras J. R.: *Water Res.* **34**, 895 (2000).
28. Rodrigues J., Contreras D., Parra C., Freer J., Beaza J., Durán N.: *Water Sci. Tech.* **40**, 351 (1999).
29. Ince N. H., Tezcanli G.: *Water Sci. Tech.* **40**, 183 (1999).
30. Joseph J. M., Destailats H. Hung H-M., Hoffmann M. R.: *J. Phys. Chem. A*, **104**, 301 (2000).
31. Kultyugin A. A., Sokolova L. N.: *Arch. Sci. Biol. U. S. S. R.* **41**, 145 (1936); *Chem. Abstr.* **31**, 79057 (1937).
32. Merz J. H., Waters W. A.: *J. Chem. Soc.*, (Suppl. 1, 2) 1949, 15s-24s.
33. Balanovsky E., Herrera F., Lopez A., Kiwi J.: *Water Res.* **34**, 582 (2000).
34. Lunar L., Sicilia D., Brubio S., Pérez-Bendito D., Nickel V.: *Water Res.* **14**, 1791 (2000).
35. Ruppert G., Bauer R., Heisler G., Novalic S.: *Chemosphere* **27**, 1339 (1993).
36. Andreozzi R., D'apuzzo A., Marotta R.: *J. Hazard. Mater.* **80**, 241 (2000).
37. Andreozzi R., Caprio V., Marotta R.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **76**, 196 (2001).
38. Ghaly M. Y., Hartel G., Mayer R., Hasender R.: *Waste Manage. (Oxford)* **21**, 41 (2001).
39. Xie Y. D., Chen F., He J. J., Zhao J. C., Wang H.: *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* **136**, 235 (2000).
40. Xu Y. M., Lu H. Q.: *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* **136**, 73 (2000).
41. Lin S. H., Chang C. C.: *Water Res.* **34**, 4243 (2000).
42. Beltran-Heredia J., Torregrossa J., Dominigues J. R., Peres J. A.: *Chemosphere* **42**, 351 (2001).
43. Szpyrkowicz L., Juzzolino C., Kaul S. N.: *Water Res.* **35**, 2129-2136 (2001).
44. Dutta K., Mukhopadhyay S., Bhattacharjee S., Chaudhuri B.: *J. Hazard. Mater* **84**, 57-71 (2001).
45. Lee B.-D., Hosomi M.: *Water Res.* **35**, 2314-2319 (2001).
46. Lee B.-D., Hosomi M.: *Chemosphere* **43**, 1127-1132 (2001).
47. Espro C., Arena F., Frusteri F., Parmaliana A.: *Catal. Today* **67**, 247-256 (2001).
48. Ghaly M., Mayer R., Hartel G., Hasender R.: *Chem. Tech.* **52**, 228-231 (2001).
49. Lipcyinska/Kochany E.: *Environ. Technol.* **12**, 87 (1991).
50. Sedlák P., Brodilová J., Luňák S.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **49**, 834 (1992).
51. Pignatello J. J.: *Environ. Sci. Technol.* **26**, 944 (1992).
52. Sun Y., Pignatello J. J.: *Environ. Sci. Technol.* **27**, 304 (1993).
53. Sun Y., Pignatello J. J.: *Agric. Food. Chem.* **41**, 1139 (1993).
54. Pignatello J. J., Huany L. Q.: *Water Res.* **27**, 1731 (1993).

55. Huston P. L., Pignatello J. J.: *Environ. Sci. Technol.* **30**, 3457 (1996).
56. Bandare J., Nadtochanko V., Kiwi J., Pulgarin C.: *Water Sci. Technol.* **35**, 87 (1997).
57. Ruppert G., Bauer R., Heisler G.: *J. Photochem. Photobiol. A. Chem.* **73**, 75 (1993).
58. Ruppert G., Bauer R., Heisler G., Novalic S.: *Chemosphere* **27**, 1339 (1993).
59. Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P.: *Appl. Catal. B, Environ.* **4**, 335 (1994).
60. Kiwi J., Pulgarin C., Peringer P., Grätzel M.: *Appl. Catal. B, Environ.* **3**, 85 (1993).
61. Sedlak D. L., Andren A. W.: *Water Res.* **28**, 1207 (1994).
62. Hallmann M.: *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* **66**, 215 (1992).
63. Spacek W., Bauer R., Heisler G.: *Chemosphere* **30**, 477 (1995).
64. Spacek W., Bauer R., Heisler G.: *Chemosphere* **28**, 1477 (1994).
65. Lindén L. A., Rabek J. F., Katzmanek H., Kaminska A., Scoconi M.: *Coord. Chem. Rev.* **125**, 195 (1993).
66. Prousek J., Ivanová E., Kocmaníková M.: *Chem. Listy.* **91**, 48 (1997).
67. Prousek J., Ďurišková I.: *Chem. Listy.* **92**, 48 (1997).
68. Lei L., Hu X., Yue P. L., Bossmann S. H., Gob S., Braun A. M.: *J. Photochem. Photobiol. A, Chem.* **116**, 159 (1998).
69. Lin S. H., Lo C. C.: *Water. Res.* **31**, 2050 (1997).
70. Jank M., Koser H., Lucking F., Matrienssen M., Wittchen S.: *Environ. Technol* **19**, 741 (1998).
71. Kochany J., Lugowski A.: *Environ. Technol.* **19**, 425 (1998).
72. Brilla E., Sauleda R., Casado J.: *Electrochem. Soc.* **145**, 759 (1998).
73. Bauerr R., Fallmann H.: *Res. Chem. Intermed.* **23**, 341 (1997).
74. Bossmann S. H., Oliveros E., Gob S., Siegwart S., Dahlen E. P., Pazwan I., Straub M., Worner M., Braun A. M.: *J. Phys. Chem. A* **102**, 5542 (1998).
75. Engwall M. A., Pignatello J. J., Grasso D.: *Water Res.* **33**, 1151 (1990).
76. Huston P. L., Pignatello J. J.: *Water Res.* **33**, 1151 (1999).
77. Krutzler T., Fallmann H., Maletzky P., Bauer R., Malato S., Blanco J.: *Catal. Today* **54**, 321 (1999).
78. Fallmann H., Krutzler T., Bauer R., Malato S., Blanco J.: *Catal Today* **54**, 309 (1999).
79. Balanosky E., Herrero F., Lopez A, Kiwi J.: *Water Res.* **34**, 582 (2000).
80. Pulgarin C., Invernizzi V., Parra S., Sarria V., Polania R., Péringier P.: *Catal. Today* **54**, 341 (1999).
81. Nogueira R. F. P., Guimaraes J. R.: *Water Res.* **34**, 895 (2000).
82. Andreozzi R., D'Apuzzo A., Marotta R.: *J. Hazard. Mater.* **80**, 241 (2000).

83. Andreozzi R., Caprio V., Marotta R.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **76**, 196 (2001).
84. Ghaly M. Y., Hartel G., Mayer R., Haseneder R.: *Waste Manage. (Oxford)* **21**, 41 (2001).
85. Hundal L. S., Singh J., Bier E. L., Shea P. J., Comfort S. D., Powers W. L.: *Environ. Polut.* **97**, 55-64 (1997).
86. Singh J., Comfort S. D., Shea P. J.: *J. Environ. Qual.* **27**, 1240 (1998).
87. Singh J., Shea P. J., Hundal L. S., Comfort S. D., Zhang T. C., Hagl D. S.: *Weed. Sci.* **46**, 381 (1998).
88. Singh J., Comfort S. D., Shea P. J.: *Environ. Sci. Technol.* **33**, 1488 (1999).
89. Comfort S. D., Shea P. J., Machacek T. A., Gaber H., Oh B.-T.: *Environ. Qual.* **30**, 1636 (2001).
90. Oh. S.-T., Cha D. K., Kim B. J., Chiu P.C.: *Environ. Toxicol. Chem.* **21**, 1384 (2002).
91. Mantha R., Biswas N., Taylor K. E., Bewtra J. K.: *Water Environ. Res.* **74**, 280 (2002).
92. Goldstein S., Meyerstein D., Czapski G.: *Free Radical Biol. Med.* **15**, 435 (1993).
93. Sheldon R. A., Kochi J. K.: *Metal-Catalyzed oxidation of organic compounds*, Academic Press, New York, 1981.
94. Wardman P., Candeias L. P.: *Rad. Res.* **145**, 523 (1996).
95. Candeias L. P., Stratford M. R. L., Wardman P.: *Free Radical Res.* **20**, 241 (1994).
96. Wells C. F., Salam M. A.: *Trans Faraday Soc.* **63**, 620 (1967).
97. Foote C. S., Wexler S., Ando W., Higgis R.: *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 975 (1968).
98. Prousek J., Dömötöröová J.: *Chem. Listy* **94** (2000).
99. Dömötöröová J.: *Diplomová práca*, STU Bratislava, 1999.
100. Vayssié S., Elias H.: *Angew. Chem. Int. Ed.* **37**, 2088 (1998).
101. Beckman J. S., Beckman T. W., Chen J., Marshall P. M., Freeman B. A.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **87**, 1620 (1990).
102. Shustov G. V., Spinney R., Rauk A.: *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 1191 (2000).
103. Yang D., Tang Y-C., Chen J., Wang X-C., Bartberger M. D., Houk K. N., Olson L.: *J. Am. Chem. Soc.* **121**, 11976 (1999).
104. Al- Ajlouni A. M., Gould E. S.: *Inorg. Chem.* **36**, 362 (1997).
105. Horáková M., Lischke P., Grunwald A.: *Chemické a fyzikální metody analýzy vod*, SNTL, PRAHA, 1986.
106. Matheson L. J., Tratneyk P. G.: *Environ. Sci. Technol.* **28**, 2045-2053 (1994).
107. Gotpagar J., Grulke E., Tsang T., Bhattacharyya D.: *Environ. Progress* **16**, 137-143 (1997).

108. Boronina T., Klabunde K. J., Sergeev G.: Environ. Sci. Technol. **29**, 1511-1517 (1995).
109. Orth W. S., Gillham R. W.: Environ. Sci. Technol. **30**, 66-71 (1996).
110. Hozalski R. M., Zhang L., Arnold W. A.: Environ. Sci. Technol. **35**, 2258-2263 (2001).
111. Agrawal A., Tratnyek P. G.: Environ. Sci. Technol. **30**, 153-160 (1996).
112. Mantha R., Taylor K. E., Biswas N., Bewtra J. K.: Environ. Sci. Technol. **35**, 3231-3236 (2001).
113. Cao J., Wei L., Huang Q., Wang L., Han S.: Chemosphere **38**, 565-571 (1999).
114. Nam S., Tratnyek P. G.: Water Res. **34**, 1837-1845 (2000).
115. Deng N., Luo F., Wu F., Xiao M., Wu X.: Water Res. **34**, 2408-2411 (2000).
116. Hundal L. S., Singh J., Bier E. L., Shea P. J., Comfort S. D., Powers W. L.: Environ. Pollut. **97**, 55-64 (1997).
117. Singh J., Comfort S. D., Shea P. J.: J. Environ. Qual. **27**, 1240-1245 (1998).
118. Singh J., Shea P. J., Hundal L. S., Comfort S. D., Zhang T. C., Hagl D. S.: Weed Sci. **46**, 381-388 (1998).
119. Singh J., Comfort S. D., Shea P. J.: Environ. Sci. Technol. **33**, 1488-1494 (1999).
120. Comfort S. D., Shea P. J., Machacek T. A., Gaber H., Oh B.-T.: J. Environ. Qual. **30**, 1636-1643 (2001).
121. www.albany.edu

6. VYUŽITIE KATABOLICKEJ AKTIVITY MIKROORGANIZMOV PRE BIODEGRADÁCIU HYDROFÓBNÝCH ORGANICKÝCH LÁTOK

Obsah

1 ÚVOD

2 SÚČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

2.1 Katabolická aktivita mikroorganizmov pre biodegradáciu hydrofóbných organických polutantov

2.1.1 Biodegradácia arómátov

2.1.2 Biodegradácia haloarómátov

2.1.3 Biodegradácia polycyklických arómátov

2.1.4 Genetické aspekty biodegradácie

2.1.5 Kvantitatívne vzťahy medzi štruktúrou a biodegradabilitou – QSBR

3 METODIKY A POSTUPY PRI ŠTÚDIU BIODEGRADÁCIE HALOAROMÁTOV

3.1 Získavanie kultúr mikroorganizmov s degradačnou kapacitou

3.1.1 Selekcia a adaptácia zbierkových kultúr

3.1.2 Izolácia mikroorganizmov z prostredia

3.2 Sledovanie primárnej biodegradácie

3.3 Sledovanie mineralizácie (ultimátnej degradácie)

3.4 Sledovanie produktov metabolickej dráhy polutanta

3.5 Použitie zmesných kultúr

3.6 MODELOVANIE BIODEGRADÁCIE A BIOAKUMULÁCIE HYDROFÓBNÝCH POLUTANTOV

3.7 Kvantitatívne vzťahy medzi štruktúrou a biodegradabilitou – QSBR

3.8 Návrh bioreaktora na biodegradáciu hydrofóbných polutantov

4 Literatúra

1. ÚVOD

Počas tohto a minulého storočia sa do životného prostredia dostalo obrovské množstvo nových organických látok. Za normálnych okolností by sa všetky látky v prírode mali dostať do prirodzeného kolobehu a postupne sa rozložiť až na jednoduché anorganické zlúčeniny, a to najmä vplyvom ich postupnej transformácie na jednoduchšie molekuly mikroorganizmami. Napriek tomu, mnohé látky sú v životnom prostredí veľmi perzistentné, čo spôsobuje ich odolnosť voči mikrobiálnemu ataku.

Environmentálne znečistenie už nie je považované za akceptovateľné súčasťou technologickou civilizáciou. Za posledné desaťročie došlo na celom svete k silnému uvedomeniu si negatívnych vplyvov znečistenia a tlak verejnosti vo vyspelých krajinách ovplyvnil priemysel i vlády krajín. Pri realistickom pohľade je však zrejmé, že nie všetky procesy produkujúce znečisťujúce látky je možné nahradiť čistými alternatívami. Namiesto toho je možné použiť rôzne technológie ošetrovania znečistenia, ako v mieste zdroja, tak i po haváriách (Betts, 1991).

Ak zhodnotíme technológie, ktoré sú v súčasnosti k dispozícii na odstraňovanie znečistenia z životného prostredia, je zreteľné, že fyzikálne i chemické metódy sú často neuspokojujúce a neekonomické. Preto sa začali hľadať postupy biologickej konverzie a remediácie znečistenia, ktoré môžu byť špecifickejšie a vhodnejšie (musí byť ale dosiahnuté, aby boli i ekonomické) (Shannon a Untermann, 1993). Predpokladom na úspešnú aplikáciu bioremediačnej technológie na odstránenie znečistenia z kontaminovaných vôd je nájdenie, resp. vyvinutie mikrobiálnych kmeňov so zvýšenými biodegradačnými schopnosťami.

2 SÚČASNÝ STAV PROBLEMATIKY

2.1 Katabolická aktivita mikroorganizmov pre biodegradáciu hydrofóbných organických polutantov

Jednou skupinou xenobiotík, t.j. človekom vytvorených v prírode cudzorodých látok, sú ťažko rozložiteľné hydrofóbne organické látky, medzi nimi je potrebné osobitnú pozornosť venovať najmä aromatickým zlúčeninám (aromatické uhľovodíky, polycyklické a chlórované aromáty), ktoré sa vyznačujú okrem perzistencie i mnohými negatívnymi vplyvmi na životné prostredie a najmä na človeka (Frank a Braun, 1989; Skaare a Polder, 1990; Whitlock, 1990; Ryan a kol., 1990; Safe, 1990). Tieto látky sa zvyčajne vyznačujú vysokou hodnotou rozdeľovacieho koeficienta v systéme oktanol/voda a nízkou rozpustnosťou vo vode, čo spôsobuje ich bioakumuláciu a z toho vyplývajúce riziká (Johnson a Kennedy, 1973).

2.1.1 Biodegradácia arómátov

Schopnosť metabolizovať aromatické látky a využívať ich ako jediný zdroj uhlíka a energie pre rast je vlastnosťou mnohých druhov baktérií (Gibson, 1982; Dagley, 1984; Gibson a Subramanian, 1984; Hagedorn a kol., 1988) a húb (Cerniglia a Crow, 1981; Crow a Bell, 1981; Hammel a kol., 1986; Hammel a kol., 1991; Holland a kol., 1986; Sanglard a kol., 1986; Hammel, 1989), ktoré majú k dispozícii potrebné enzýmy a metabolické dráhy. Aby

mikroorganizmus mohol rásť na takýchto zlúčeninách, musí byť schopný rozštiepiť aspoň časť molekuly na jednoduché zlúčeniny, ktoré sú intermediátmi centrálnych metabolických dráh metabolizmu. Tieto môžu byť následne oxidované, slúžiac ako zdroj energie, alebo môžu slúžiť ako východiskové prekurzory pre biosyntézu bunkových štruktúr. V ľubovoľnej metabolickej dráhe je zvyčajne potrebných niekoľko následných transformácií, kým je východisková látka konvertovaná na tieto centrálné metabolity. Proces biodegradácie môže prebiehať v prítomnosti alebo neprítomnosti kyslíka. Znak, ktorý odlišuje aeróbný katabolizmus aromatických látok od anaeróbného mechanizmu je využitie triedy enzýmov známych ako oxygenázy.

Kľúčovým krokom v degradácii arómatov mikroorganizmami je otvorenie stabilnej štruktúry aromatického kruhu týchto látok, aby vznikli alifatické intermediáty. Je zrejmé, že existuje relatívne malé množstvo typov substrátov pre enzýmy štiepenia kruhu. Kruh sa aktivuje na štiepenie vnesením hydroxylových skupín a väčšina substrátov štiepenia má aspoň dva takéto substituenty, vzájomne orientované v orto alebo para polohách. Existujú síce výnimky z tohto pravidla, keď postačuje jedna hydroxylová skupina (kyselina 5-chlórsalicylová) (Crawford a kol., 1979), ale pre väčšinu metabolických dráh toto pravidlo platí. Niektoré substráty štiepenia kruhu, katechol (1,2-dihydroxybenzén), kyselina pyrokatechuová (3,4-dihydroxybenzoová) a kyselina gentisová (2,5-dihydroxybenzoová) sú hlavnými metabolitmi, ku ktorým smeruje metabolizmus veľkého množstva látok, a ktoré ďalej podliehajú enzýmom štiepenia aromatického kruhu. Ako dôležité substráty štiepenia aromatického kruhu boli zistené aj niektoré orto a para dihydroxyzlúčeniny. Táto konvergencia metabolických dráh na známe substráty štiepenia kruhu umožňuje posúdiť katabolizmus každej látky v troch stupňoch a to (1) príprava látky na štiepenie kruhu, (2) štiepenie aromatického kruhu, (3) konverzia alifatického intermediátu na centrálné metabolity. V prvých dvoch stupňoch sú významné oxygenázové reakcie, charakteristické pre aeróbný metabolizmus.

Na vytvorenie substrátu pre štiepenie kruhu je nutná hydroxylácia aromatického kruhu. Tu hrajú významnú úlohu enzýmy mono- a dioxygenázy, ktoré vnášajú do molekuly substrátu jeden, resp. dva atómy kyslíka. Veľa aromatických uhlíkovodíkov a benzoových kyselín je premieňaných na orto-dihydroxyzlúčeniny simultánnym vnesením dvoch hydroxylových skupín pomocou dioxygenáz, intermediát v tomto procese je zodpovedajúci cis-dihydrodiol, ktorý je potom dehydrogenovaný na katechol. Dioxygenázy sú komplexné enzýmy s viac ako jedným interagujúcim proteínom (Gibson a Subramanian, 1984). Keď východisková látka je už fenolickej povahy, stačí vniesť do nej jednu hydroxylovú skupinu na dosiahnutie stavu substrátu vhodného na štiepenie kruhu. Tieto reakcie sú katalyzované monooxygenázami, ktoré sú menej komplexné ako dioxygenázy. Sú to obyčajne flavoproteíny. Niektoré hydroxylácie kruhu spôsobujú substitúciu funkčných skupín aromatického jadra hydroxyskupinou. Napr. salicylát a benzoát konvertujú na katechol, prvý účinkom flavoproteínovej monooxygenázy a druhý účinkom dioxygenázy.

Známe dráhy aeróbnaj oxidácie arómatov zahŕňajú štiepenie kruhu dioxygenázami a konverziu takto vzniknutých produktov na centrálné metabolity (Bayly a Barbour, 1984; Dagley, 1989). Ako bolo už spomenuté vyššie, katechol a pyrokatechuová kyselina sú hlavnými intermediátmi v metabolizme veľkého množstva látok. Štiepenie orto-dihydroxylovaných arómatov nastáva alebo medzi dvoma hydroxylovými skupinami, alebo v susedstve jedného hydroxyly. Prvý spôsob je tzv. intradiolové štiepenie, nazývané aj orto-štiepenie a druhé extradiolové štiepenie, tzv. meta-štiepenie (Hooper, 1988). Príslušná dioxygenáza je zvyčajne špecifická pre jeden typ štiepenia a každý vedie k celkom rozdielnym produktom a cestám ich metabolizmu. Orto-dráha vedie k mukonátu, ktorý sa po následnej laktonizácii mení na 3-oxoadipovú kyselinu. Tá sa ďalej mení na sukcinát a acetylkoenzým A. Meta-dráhou vzniká semialdehyd kyseliny 2-hydroxymukónovej, ktorý sa

mení dvoma cestami na 2-oxopentoát. Následná adícia vody vedie k aldolovému štiepeniu na acetaldehyd a pyruvát. Pyrokatechuát podlieha rovnakým reakciám ako katechol.

Reguláciou syntézy degradačných enzýmov sa dosiahne, že sa pri degradácii arómátov neodbúrajú napr. aromatické aminokyseliny. Enzýmy meta-dráhy sú indukovateľné produktami orto-dráhy, napr. mukonátom. Na indukciu produktami má bunka istú konštitutívnu hladinu enzýmov (Sondossi a kol., 1992).

Hydroxylácia aromatického kruhu môže prebiehať aj anaeróbne, t.j. bez prítomnosti kyslíka. V metabolizme alkylarómátov sú zapojené enzýmy hydroxylázy, ktoré katalyzujú oxidáciu alkylových skupín až na karboxylovú a po dekarboxylácii na hydroxylovú skupinu. Atóm kyslíka v hydroxylovej skupine pochádza z vody a nie z molekulového kyslíka (Hooper, 1990).

2.1.2 Biodegradácia haloarómátov

Široké spektrum syntetických chemikálií obsahujúcich halogénované aromatické jadrá sa dostáva do prostredia ako rozpúšťadlá, pesticídy, mazadlá a hydraulické tekutiny. Používajú sa vo veľkej miere napriek tomu, že je známy problém ich toxicity a perzistencie (Bjorseth a kol., 1981). Vyrábali sa vo veľkých množstvách a niektoré sa napriek ich perzistencii vyrábajú vo svete dodnes. Napr. produkcia hexachlórbenzénu sa odhaduje v sedemdesiatych rokoch na 10 000 ton/rok, celková produkcia polychlórbenzénu od počiatku jeho priemyselného využitia bola odhadnutá na 750 000 ton (Reineke a Knackmuss, 1984). Asi dve tretiny tejto celkovej produkcie boli použité v uzavretých systémoch, takže asi 250 000 ton sa v minulosti muselo dostať priamo alebo nepriamo do životného prostredia.

Hoci prirodzene sa vyskytujúce halogénované organické zlúčeniny boli v prírode identifikované (hlavne v morskom prostredí), sú tieto látky považované za xenobiotiká. Tento názor je podporený tým, že mnohé antropogénne halogénované zlúčeniny sú v biosfére iba pomaly degradované.

Zlúčeniny tohoto typu sú spravidla vysoko rezistentné voči biodegradácii. Prítomnosť väzby uhlík-halogén v organickej zlúčenine silne ovplyvňuje jej degradovateľnosť. Dehalogenácia molekuly je najdôležitejším krokom v procese jej odbúrania (Pitter a Chudoba, 1990). Zatiaľ čo schopnosť využívať aromatické látky ako jediný zdroj uhlíka a energie je častou vlastnosťou mikroorganizmov, iba zriedka sa podarí izolovať baktérie schopné úplne degradovať a utilizovať halogénované benzény, benzoáty, fenoly či fenoxycetáty (Häggbloom, 1992).

Prvým krokom k úspešnej biodegradácii haloarómátov musí byť vo väčšine prípadov zvýšenie hydrofilnosti molekuly, čím sa zvýši i jej reaktivita vo vodnej fáze. Možno to dosiahnuť odstránením atómov chlóru, a to buď nahradením atómu chlóru atómom vodíka, alebo hydroxylovou skupinou. Dehalogenácia znižuje toxicitu a zvyšuje ich biodegradabilitu. Proces, ktorým dochádza k dehalogenácii molekúl účinkom mikroorganizmov sa nazýva redukčná dehalogenácia. Prebieha hlavne za anaeróbných podmienok a je počiatočným krokom anaeróbnej degradácie väčšiny halogenovaných arómátov (Engesser a Fischer, 1991). Tento proces prebieha v prítomnosti zmesných kultúr mikroorganizmov. V súčasnosti je známy len jeden mikroorganizmus schopný redukčne dehalogenovať aromatické jadro v čistej kultúre (Mohn a Kenedy, 1992). Redukčná dehalogenácia spôsobuje odstránenie substituovaného atómu halogénu z molekuly za súčasného prijatia elektrónov molekulou. Boli

identifikované dva procesy. Prvý, hydrogenolýza, je nahradenie halogénu v molekule atómom vodíka. Druhý proces, vicinálna redukcia, je odstránenie dvoch atómov halogénu zo susedných atómov uhlíka za súčasného vytvorenia dvojitej väzby (Leisinger a Bader, 1993; Muller a kol., 1992). Oba procesy vyžadujú donor elektrónov, redukčné činidlo.

Oxidačná degradácia chlóraromátov mikroorganizmami môže byť uskutočnená jednou z dvoch hlavných sekvencií reakcií: (1) elimináciou chlóru po rozštiepení aromatického kruhu, (2) substitúciou chlóru pred rozštiepením aromatického kruhu. Degradáčne dráhy chlóraromátov, ktoré konvergujú ku chlórKatecholom obsahujú vysoko špecifické enzýmy (dioxygenázy) pre tieto kľúčové intermediáty (Vrana a kol., 1995; Sondossi a kol., 1992). Halokatechol je štiepený intradiolovo (orto-štiepenie) alebo extradiolovo (meta-štiepenie). Na rozdiel od orto-štiepenia, meta-štiepenie halokatecholov spôsobuje produkciu toxických metabolitov (Commandeur a Parsons, 1990).

2.1.3 Biodegradácia polycyklických arómátov

Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU) sú rezistentnejšie ako monocyklické arómáty. Často sú degradované iba čiastočne, čo platí najmä pre tetracyklické a iné vyššie PAU (Herbes a Schwall, 1978). Rýchlosti biodegradácie PAU sa pre jednotlivé zlúčeniny veľmi líšia a nezávisia len od štruktúry, ale aj od fyzikálnochemických parametrov prostredia. PAU sa sorbujú vo vodnom prostredí na organickú zložku sedimentov a rýchlosť desorpcie silne ovplyvňuje rýchlosť ich biodegradácie mikroorganizmami (Madsen a kol., 1991). Degradáčne produkty PAU nemusia byť vždy menej toxické ako pôvodné zlúčeniny, preto pri sledovaní účinnosti bioremediácií PAU je potrebné sledovať aj toxicitu produktov biotransformácie (Shuttleworth a Cerniglia, 1995). Pri biodegradácii týchto zlúčenín môžu významnú úlohu hrať javy ako kometabolizmus alebo diauxia (Bouchez a kol., 1995). Je však možné pripraviť aj čisté (Weissenfels a kol., 1990; Dagher a kol., 1997; Lal a Khanna, 1996; Bouchez a kol., 1996; Schneider a kol., 1996) alebo zmesné (Bouchez a kol., 1995; Trzesicka-Mlynarz a Ward, 1995) bakteriálne kultúry, ktoré využívajú PAU ako jediný zdroj uhlíka a energie.

PAU sú baktériami degradované rovnakými mechanizmami ako monocyklické arómáty, t.j. aeróbne účinkom oxygenáz, ktoré po hydroxylácii rozštiepia aromatický kruh a nasleduje degradácia štiepných produktov až na centrálné metabolity (Zink a Lorber, 1995). Aspekty bakteriálneho metabolizmu baktériami a hubami sú zhrnuté v prácach (Cerniglia, 1984; Münchnerová a Augustín, 1994). Známe sú i niektoré genetické aspekty biodegradácie PAU (Foght a Westlake, 1996; Wang a kol., 1995). PAU sú degradované i niektorými vláknitými hubami, najmä hubami s lignolytickou aktivitou účinkom lignínperoxidáz (Bumpus, 1989; Barclay a kol., 1995; Field a kol., 1992). Biodegradácia PAU môže byť uľahčená prídavkom surfaktantov (Carmichael a Pfaender, 1997; Tiehm, 1994) alebo prítomnosťou mikroorganizmov alebo rastlín, ktoré do média uvoľňujú povrchovo aktívne látky (Burd a Ward, 1996; Soeder a kol., 1996), čím zvyšuje rozpustnosť PAU a tým i ich prístupnosť pre mikroorganizmy, žiaľ, často i toxicitu. Na rýchlosť biodegradácie PAU môže mať vplyv i prídavok organických a anorganických živín a induktorov metabolických dráh (Carmichael a Pfaender, 1997).

2.1.4 Genetické aspekty biodegradácie

Dráhy, ktorými sú látky degradované, závisia od fyzikálnych, chemických a mikrobiologických aspektov prostredia, v ktorom dochádza k ich premene. Pochopenie genetického základu katabolizmu xenobiotík umožní zvýšiť účinnosť prirodzene sa vyskytujúcich mikroorganizmov alebo konštruovať nové mikroorganizmy schopné efektívnejšie degradovať polutanty vo vodnom prostredí. V súčasnosti sa uskutočňujú vo svete experimenty s klonovaním niekoľkých génov, ktorých enzýmy majú širšiu substrátovú špecificitu na degradáciu aromatických látok a je snaha konštruovať génové kazety alebo syntetické operóny obsahujúce tieto degradačné gény. Takéto génové kazety alebo operóny je možné preniesť do vhodného mikrobiálneho host'a na rozšírenie alebo presné ovplyvnenie metabolických dráh tak, aby prebiehala rýchla degradácia perzistentných látok (Chaudhry a Chapalamadugu, 1991; van der Meer, 1997).

2.1.5 Kvantitatívne vzťahy medzi štruktúrou a biodegradabilitou – QSBR

Kvantitatívne vzťahy medzi štruktúrou a biodegradabilitou (QSBR) porovnávajú molekulovú štruktúru s jej biologickou degradovateľnosťou. Komplexnosť procesu mikrobiálnej degradácie ako aj množstvo interakcií medzi organizmom, organickým polutantom a prostredím často sťažuje interpretáciu výsledkov získaných biodegradačnými experimentmi (Damborský, 1996; Degner a kol., 1991). Biodegradácia nastáva hlavne ako dôsledok enzýmového ataku na zlúčeninu a enzýmové reakcie závisia od hydrofóbných, elektrónových a sterických efektov (Dearden, 1996). Okrem štruktúry látky závisí jej biodegradabilita aj od fyzikálneho stavu látky, od času, ktorý mali mikroorganizmy na aklimatizáciu a od podmienok prostredia, v ktorom test prebehol (Cowan a kol., 1996). Väčšina QSBR štúdií koreluje dáta získané biodegradačnými experimentami s jediným parametrom, často je však v koreláciách potrebné použiť viacero tried parametrov. Okrem lineárnej regresie sa v QSBR používajú i iné korelačné metódy, napr. diskriminačná analýza, neurónové siete a komparatívna analýza molekulového poľa (CoMFA) (Parsons a Govers, 1990).

3 METODIKY A POSTUPY PRI ŠTÚDIU BIODEGRADÁCIE HALOAROMÁTOV

3.1 Získavanie kultúr mikroorganizmov s degradačnou kapacitou

Selekcia mikroorganizmov so schopnosťou transformovať, resp. mineralizovať vybrané organické kontaminanty vôd je jedným zo základných predpokladov pre ich technologické využitie. Pri získavaní mikroorganizmov schopných degradovať tieto látky je možné postupovať dvoma základnými spôsobmi:

- a) selekciou a adaptáciou zbierkových kultúr mikroorganizmov
- b) izoláciou mikroorganizmov z prostredia dlhodobo kontaminovaného vysokou koncentráciou polutantu

3.1.1 Selekcia a adaptácia zbierkových kultúr

Na základe literárnych poznatkov o druhoch mikroorganizmov s potenciálnymi biodegradačnými schopnosťami je možné vytypovať zbierkové bakteriálne kmene, ktoré je potrebné podrobiť skrúningovému testu. Testovaná je schopnosť ich rastu na polutante, resp. jeho ľahšie rozložiteľnom štruktúrnom analógu na minerálnom médiu obsahujúcom testovaný polutant ako jediný zdroj uhlíka a energie. K tomu, aby mohol byť rast pozorovaný, je potrebné, aby sa zdroj uhlíka nachádzal v médiu v dostatočnej koncentrácii (minimálne 0,1 % w/v), ktorá je u väčšiny xenobiotík už toxická. Preto je potrebné najprv overiť toxicitu testovanej látky voči mikroorganizmu sledovaním inhibície rastu na neselektívnom médiu (stanovenie hodnoty ID₅₀). Toxicitu možno porovnať s dátami získanými testom MICROTOX (Beckmann Instruments, 1982) (LUMISTOX), založenom na zhášaní luminiscencie baktérie *Vibrio fisheri* (predtým *Photobacterium phosphoreum*), spôsobenom toxickou látkou. Testovanie toxicity je možné vynechať u xenobiotík, ktoré sú vo vode málo rozpustné a ich prídavok do média vo forme tuhej fázy slúži ako kontinuálne sa rozpúšťajúci zdroj uhlíka. Na základe inhibičných a následne adaptačných skrúningových testov je možné vybrať potenciálne degradujúce kmene.

metodické prístupy:

inokulácie
aeróbne kultivácie
sledovanie kinetiky rastu
stanovenie toxicity

vyhodnocovanie kinetiky
rastu a toxicity

potrebné zariadenia:

aseptické boxy
temperované trepačky
kolorimeter
test MICROTOX(R)
UV/VIS spektrofotometer
osobný počítač
štatistický software

3.1.2 Izolácia mikroorganizmov z prostredia

Na izoláciu mikroorganizmov s požadovanou degradačnou schopnosťou sa používajú nahromaďovacie kultivácie. Na základe monitoringu sa vyberú lokality silne a dlhodobo kontaminované vysokými koncentráciami vybraných polutantov. Zo vzoriek kontaminovanej pôdy, vody alebo sedimentu sa izolujú zmesné kultúry mikroorganizmov s degradačným potenciálom. Inokulum (vzorka vody, pôdy, sedimentu) sa zriedi kvôli redukcii kontaminujúcich nutrientov a očkuje sa do selektívneho kvapalného minerálneho média s polutantom alebo jeho štruktúrnym analógom ako jediným zdrojom uhlíka. Nasleduje aeróbna kultivácia v trvaní 7 dní za nesterilných podmienok. Výsledky prvého experimentu sú napriek zriedeniu inokula neisté a preto sa experiment s novozískaným inokulom viackrát opakuje. Izolácia čistých kultúr z takto získaných zmesných kultúr spočíva vo výseve kultúr zo selektívneho kvapalného média na neselektívne tuhé médiá a po krátkodobej kultivácii nasleduje spätný transfer izolovaných kolónií do kvapalných selektívnych médií. Mikroorganizmy, ktoré si i po tomto transfere zachovávajú schopnosť rastu na selektívnom médiu, sú uskladnené na tuhom selektívnom médiu, aby sa zabezpečilo zachovanie degradačnej aktivity. V prípade použitia šikmých agarov zabezpečených proti strate vody (4°C) je potrebné pravidelne kontrolovať degradačnú schopnosť. Testuje sa degradačná aktivita (primárna biodegradácia a mineralizácia) a najlepšie kmene sú identifikované a uskladnené ako lyofilyzáty.

metodické prístupy:

potrebné zariadenia:

izolácia mikroorganizmov	temperované trepačky
identifikácia izolátov	aseptické boxy
lyofilyzácia izolátov	identifikačné testy
	zariadenie na lyofilyzáciu

3.2 Sledovanie primárnej biodegradácie

Prvým krokom overenia biodegradačných schopností adaptovaných mikroorganizmov je testovanie tzv. primárnej alebo funkčnej biodegradácie polutanta. Za primárnu degradáciu je považovaná každá zmena štruktúry molekuly polutanta, ktorá spôsobí, že látka už nie je identifikovaná analytickou metódou, ktorá bola vyvinutá pre jej identifikáciu. Primárna biodegradácia sa sleduje po aeróbnej inkubácii biomasy degradujúceho kmeňa so subtoxickými koncentráciami polutanta v definovanom minerálnom médiu bez zdroja uhlíka. Biomasa pre biodegradačný experiment sa pripravuje kultiváciou na ľahšie rozložiteľnom štruktúrnom analógu polutanta (prípadnom induktore enzýmov katabolickej dráhy polutanta). Sleduje sa úbytok polutanta z média po určitom čase. Počas inkubácie je sledované prežívanie mikroorganizmu výsevom na agarové platne. V prípade pozitívneho výsledku je v ďalšom kroku sledovaná kinetika primárnej biodegradácie. Pre prchavé organické polutanty biodegradačný pokus prebieha v aparatúrach uzavretých lapačom pár, ktorý umožní aeráciu, ale zabráni úniku pár polutanta z inkubačnej nádoby. Primárna degradácia sa stanovuje aj sledovaním respirácie (rýchlosti spotreby rozpusteného kyslíka v uzavretom systéme).

<u>metodické prístupy:</u>	<u>potrebné zariadenia:</u>
inkubácia	temperované trepačky
stanovenie počtu mikroorganizmov	aseptický box, počítač kolónií
extrakcia polutanta z média a jeho purifikácia	sonikátor, extraktor, sorbentové kolóny
kvantitatívne stanovenie prchavých polutantov	plynový chromatograf s FID a ECD detektor
kvantitatívne stanovenie neprchavých polutantov	HPLC s UV/VIS detektorom
stanovenie rozpusteného kyslíka	Clarkova kyslíková elektróda

3.3 Sledovanie mineralizácie (ultimátnej degradácie)

Konverzia látky na oxid uhličitý, vodu a iné anorganické zlúčeniny sa nazýva mineralizácia. Úplná mineralizácia je možná iba teoreticky, pretože počas biodegradácie vzniká biomasa a iné produkty metabolizmu buniek. Na sledovanie ultimátnej biodegradácie je použité sledovanie tvorby $^{14}\text{CO}_2$ získaného rozkladom modelových rádioaktívne značených organických zlúčenín počas inkubácie s adaptovanými alebo izolovanými kmeňmi.

V prípade halogénovaných látok je mineralizácia stanovená uvoľňovaním chloridu do média.

<u>metodické prístupy:</u>	<u>potrebné zariadenia:</u>
rádioizotopová analýza	scintilačný počítač
stanovenie chloridu v médiu	chloridová elektróda

3.4 Sledovanie produktov metabolickej dráhy polutanta

Keď baktérie degradujú organický polutant, okrem presne definovaných metabolitov katabolickej dráhy vzniká mnoho metabolitov. Takéto metabolity sa tvoria pri rušení toku metabolitov hlavnej metabolickej dráhy. Bunky baktérií obsahujú mnoho enzýmov so širokou substrátovou špecificitou a môžu z medziproduktov hlavnej katabolickej dráhy vytvárať nové metabolity. Mnoho organických látok sa rozkladá dvoj- alebo dokonca niekoľko krokovým mechanizmom, čo znamená, že v procese ich metabolizmu je zapojených niekoľko na seba naväzujúcich metabolických dráh (napr polychlórované bifenyly sa najprv rozkladajú na chlórbenzoáty a tie sú mineralizované až v druhom kroku (Sylvestre a kol., 1996). V najlepšom prípade, ak mikroorganizmus má vhodné enzýmy všetkých dráh, dôjde až k úplnej mineralizácii na oxid uhličitý, chlorid a vodu. Je to však skôr výnimka ako pravidlo, lebo väčšina izolovaných degradérov neobsahuje všetky sady génov s potrebnou enzýmovou aktivitou. Počas metabolizmu preto často dochádza k akumulácii tzv. "dead end" produktov alebo produktov ich čiastočnej transformácie v bunkách degradujúceho kmeňa a neskôr k ich vyplavovaniu do média. Nekontrolovaná produkcia takýchto metabolitov ovplyvňuje degradačnú kapacitu kmeňa.

Sleduje sa aj spektrum produktov primárnej degradácie. Prvým problémom je, či sú "dead end" metabolity týchto dráh toxické. Testy toxicity možno uskutočniť klasickým testom MICROTOX a tiež je vhodné a potrebné otestovať ich toxicitu aj voči degradujúcemu kmeňu. Ďalej sa overuje, či "dead end" metabolity nespôsobujú inhibíciu primárnej biodegradácie.

<u>metodické prístupy:</u>	<u>potrebné zariadenia:</u>
extrakcia metabolitov primárnej biodegradácie z média i z buniek	sonikátor, extraktor
separácia metabolitov	HPLC
kvalitatívna analýza metabolitov	NMR, hmotnostný spektroskop
stanovenie toxicity	test MICROTOX
vyhodnocovanie kinetiky rastu a toxicity	osobný počítač
stanovenie inhibície primárnej degradácie, inhibície respirácie	software pre lineárnu a nelineárnu regresiu Clarkova kyslíková elektróda

3.5 Použitie zmesných kultúr

Jednou z možností, ako dosiahnuť úplnú mineralizáciu, je kombinácia dvoch alebo viacerých mikroorganizmov do stabilnej zmesnej kultúry, v ktorej by jeden člen degradoval na "dead end" metabolit a druhý by ho efektívne mineralizoval. Po identifikácii "dead end" metabolitov nasleduje izolácia mikroorganizmov so schopnosťou mineralizovať tieto metabolity a následne testovanie možnosti vytvorenia stabilnej zmesnej kultúry.

metodické prístupy: ako v časti "Získavanie kultúr mikroorganizmov s degradačnou kapacitou"
potrebné zariadenia:

3.6 Modelovanie biodegradácie a bioakumulácie hydrofóbných polutantov

Je možné navrhnuť empirický model vyjadrujúci distribúciu hydrofóbného polutanta v experimentálnom systéme, v ktorom prebieha biodegradácia. Model predstavuje sústavu diferenciálnych rovníc, opisujúcich procesy, ktoré po aplikácii PCB (alebo iného hydrofóbného polutanta) do experimentálneho systému súčasne prebiehajú. Ide najmä o fyzikálnu stratu odparom, nasleduje rozpúšťanie a biosorpcia do buniek degradujúceho kmeňa a desorpcia z nich a napokon interakcia s enzýmom katabolickej dráhy a

degradácia. Nezávislými experimentami (v podmienkach rovnakých ako pri biodegradačnom experimente, iba s vylúčením vplyvu ostatných dejov) je možné stanoviť kinetické (rýchlostné konštanty odparu, adsorpcie a desorpcie) a termodynamické parametre dejov prebiehajúcich pri biodegradácii (sorpčný koeficient v systéme médium/biomasa). Po explicitnom riešení diferenciálnych rovníc a simulovaní osudu hydrofóbného polutanta v experimentálnom systéme v závislosti od hodnôt parametrov modelu sa modelové závislosti kvantitatívne porovnávajú s experimentálnymi dátami, získanými počas biodegradačných experimentov s využitím metód regresnej analýzy tak, aby jediným neznámym parametrom modelových rovníc bola hodnota rýchlostnej konštanty primárnej biodegradácie látky v experimentálnom systéme.

<u>metodické prístupy:</u>	<u>potrebné zariadenia:</u>
modelovanie distribúcie polutanta v experimentálnom systéme	osobný počítač
korelácia experimentálnych dát s modelovými funkciami	štatistický software

3.7 Kvantitatívne vzťahy medzi štruktúrou a biodegradabilitou – QSBR

Je možné určiť spektrum degradácie látok nachádzajúcich sa v zmesiach hydrofóbných organických polutantov (líšiacich sa iba substitúciou funkčných skupín na základnom skelete) kultúrami aeróbných degradérov a stanoviť rýchlostné konštanty metabolizmu týchto látok v definovaných podmienkach. Na základe týchto dát sa uskutočňuje predikcia degradability látok metódami kvantitatívnych vzťahov medzi štruktúrou a biodegradabilitou (QSBR).

<u>metodické prístupy:</u>	<u>potrebné zariadenia:</u>
výpočty fyzikálno-chemických parametrov	osobný počítač
korelačné analýzy dát	štatistický software

3.8 Návrh bioreaktora na biodegradáciu hydrofóbných polutantov

Na technologickú aplikáciu vytypovaných adaptovaných či izolovaných mikroorganizmov je potrebné navrhnuť zariadenie, ktoré by umožňovalo podľa možnosti kontinuálne odstraňovanie polutanta napr. z prúdu kontaminovanej vody. V prvom kroku je potrebné navrhnuť a zostaviť kontinuálne pracujúci maloobjemový prietokový bioreaktor pracujúci na princípe chemostatu. Výhodou jeho použitia na sledovanie priebehu biodegradácie je, že degradácia prebieha za kontrolovaných a konštantných podmienok a kontinuálna limitácia rastu substrátom umožňuje udržanie konštantnej biomasy v exponenciálnej fáze rastu. Okrem toho sa polutant môže do chemostatu pridávať kontinuálne v koncentrácii nižšej ako je rozpustnosť vo vodnom médiu. Je možné optimalizovať bioinžinierske parametre reaktora (súčiniteľ vymývania kultúry, aerácia, miešanie atď.) a stanoviť hodnoty špecifickej rýchlosti biodegradácie, koncentrácie biomasy, saturačnej konštanty atď. v rovnovážnom stave pri optimálnych hodnotách bioinžinierskych parametrov.

Na imobilizáciu biomasy bakteriálnej kultúry degradujúcej vybraný polutant je možné použiť rôzne nosiče. Potrebné je overiť ich účinnosť. Nosič s imobilizovanou biomasou možno otestovať v maloobjemovom kontinuálnom prietokovom bioreaktore. V prípade pozitívnych výsledkov je potrebné následne uskutočniť poloprevádzkový pokus s degradáciou polutanta v usporiadaní zariadenia podobnom ako v maloobjemovom reaktore.

<u>metodické prístupy:</u>	<u>potrebné zariadenia:</u>
konštrukcia reaktorov	peristaltické čerpadlá nádoby reaktorov z materiálu nesorbujúceho hydrofóbne organické zlúčeniny miešadlá aeračné zariadenia generátorové kolóny
sledovanie parametrov	detektory rozpusteného kyslíka, pH, zloženia plynov
analýza koncentrácie polutanta a rozkladných produktov imobilizačné techniky	plynový chromatograf s FID alebo ECD detektor HPLC s UV/VIS detektorom miešadlá, dýzové systémy

4 Literatúra

- Barclay C.D., Farquhar G.F., Legge R.L.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **42**: 958-963 (1995)
- Bayly R. C., Barbour M. G.: The degradation of aromatic compounds by the meta and the gentisate pathways. In: *Microbial Degradation of Organic Compounds* (Gibson D.T., ed.), Marcel Dekker Inc, New York 1984
- Beckmann Instruments, Inc.: *Beckmann Microtox Systems Operating Manual, Microbial Operations*. Carlsbad, CA (1982)
- Betts W. B.: *In Biodegradation: Natural and Synthetic Materials* (Betts W.B., ed.), Springer-Verlag London Limited, pp. 238 (1991)
- Bjorseth A., Carlberg G.E., Gjos N., Moller M., Tveten G.: *Advances in the Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water* (Keith L.H.ed.), Vol. 2. Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, Mich (1981)
- Bouchez M., Blanchet D., Vandecasteele J.P.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **43**: 156-164 (1995)

- Bouchez M., Blanchet D., Vandecasteele J.P.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **45**: 556-561 (1996)
- Bumpus J.A.: *Appl. Environ. Microbiol.* **55**:154-158 (1989)
- Burd G., Ward O.P.: *Can. J. Microbiol.* **42**: 91-797 (1996)
- Carmichael L.M., Pfaender F.K.: *Biodegradation* **8**: 1-13 (1997)
- Cerniglia C. E., Crow S. A.: *Arch. Microbiol.* **129**: 9-13 (1981)
- Cerniglia C. E.: *Adv. Appl. Microbiol.* **30**: 31-71 (1984)
- Chaudhry G.R., Chapalamadugu S.: *Microbiol. Rev.* **55**: 59-79 (1991)
- Commandeur L.C., Parsons J.R.: *Biodegradation* **1**: 207-220 (1990)
- Cowan C.E., Federle T.W., Larson R.J., Feijtel T.C.: *SAR QSAR Environ. Res.* **5**: 37-49 (1996)
- Crow S. A., Bell S. L.: *Dev. Ind. Microbiol.* **22**: 437-442 (1981)
- Dagher F., Deziel E., Lirette P., Paquette G., Bisailon J.G., Villemur R.: *Can. J. Microbiol.* **43**: 368-377 (1997)
- Dagley S.: Chemical unity and diversity in bacterial catabolism. In: *Bacteria in Nature* (Poindexter J.S., Leadbetter E.R., eds.), Vol. 3, Plenum Publishing Corp, New York (1989)
- Dagley S.: *Dev. Ind. Microbiol.* **25**: 53-65 (1984)
- Damborský J.: *SAR QSAR Environ. Res.* **5**: 27-36 (1996)
- Dearden J.C.: *SAR QSAR Environ. Res.* **5**: 17-26 (1996)
- Degner P., Nendza M., Klein W.: *Sci. Total Environ.* **109-110**: 253-259 (1991)
- Engesser K. H., Fischer P.: Degradation of haloaromatic compounds. In: *Biodegradation: Natural and Synthetic Materials* (Bets W.B., ed.), pp 15. Springer Verlag, London (1991)
- Field J.A., de Jong E., Feijoo C.G., de Bont J.A.: *Appl. Environ. Microbiol.* **58**: 2219-2226 (1992)
- Foght J.M., Westlake D.W.: *Biodegradation* **7**: 353-366 (1996)
- Frank R., Braun H. E.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **42**: 666-669 (1989)

- Gibson D.T., Subramanian V.: Microbial degradation of aromatic hydrocarbons. In: *Microbial Degradation of Organic Compounds* (Gibson D.T., ed.), Marcel Dekker, New York, pp. 181-252 (1984)
- Gibson D.T.: *Toxicol. Environ. Chem.* **5**: 237-250 (1982)
- Hagedorn S.R., Hanson R.S., Kunz D.A.: *Microbial Metabolism and the Carbon Cycle*. Harwood Academic Publishers, New York (1988)
- Hagglblóm M.M.: *FEMS Microbiol. Rev.* **9**: 29-71 (1992)
- Hammel K.E., Green B., Gai W. Z. *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **88**: 10605-10608 (1991)
- Hammel K.E., Kahaynaraman B., Kirk T.K.: *J. Biol. Chem.* **12**: 16948-16952 (1986)
- Hammel K.E.: *Enzyme Microb. Technol.* **11**: 776-777 (1989)
- Herbes S.E., Schwall L.R.: *Appl. Environ Microbiol.* **35**: 306 (1978)
- Holland H.L., Khan S.H., Richards D., Riemland E.: *Xenobiotica* **16**: 733-741 (1986)
- Hooper D.J.: Aspects of the aerobic degradation of aromatics by microorganisms. In: *Biodegradation: Natural and Synthetic Materials* (Betts W.B., ed.), Springer Verlag London (1990)
- Hooper D.J.: In: *Microbial Metabolism and the Carbon Cycle* (Hagedorn S.R., Hanson R.S., Kunz D.A., eds.), Harwood Academic Publishers New York, pp. 247-258 (1988)
- Johnson B.T., Kennedy J.O.: *Appl. Microbiol.* **26** (1): 66-71 (1973)
- Lal B., Khanna S.: *J. Appl. Bacteriol.* **81**: 355-362 (1996)
- Leisinger T., Bader R.: *Chimia* **47**: 116-121 (1993)
- Madsen E.L., Sinclair J.L., Ghiorse W.C.: *Science* **252**: 830-833 (1991)
- Mohn W.W., Kenedy K.J.: *Appl. Environ. Microbiol.* **58**: 1367-1370 (1992)
- Muller R., van Pée K. H., Eberspaecher J., Lingens F.: *World J. Microbiol. Biotechnol.* **8**: 115-116 (1992)
- Múncnerová D., Augustín J.: *Biores. Technol.* **48**: 97-106 (1994)
- Parsons J.R., Govers H.A.: *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **19**: 212-227 (1990)

- Pitter P., Chudoba J.: Relationships between molecular structure and biological degradability. In: *Biodegradability of Organic Substances in the Aquatic Environment*. CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, pp 217-229 (1990)
- Reineke W., Knackmuss H.J.: *Appl. Environ. Microbiol.* **47**: 395-402 (1984)
- Ryan J., Gasiewicz T. A., Brown J. F.: *Fund. Appl. Toxicol.* **15**: 722-731 (1990)
- Safe S.: *Crit. Rev. Toxicol.* **21**(1): 51-88 (1990)
- Sanglard D., Leisola M. S. A., Fiechter A.: *Enzyme Microb. Technol.* **8**: 209-212 (1986)
- Schneider J., Grosser R., Jayasimhulu K., Xue W., Warshawsky D.: *Appl. Environ. Microbiol.* **62**: 13-19 (1996)
- Shannon M. J. R., Untermann R.: *Ann. Rev. Microbiol.* **47**: 715-738 (1993)
- Shuttleworth K.L., Cerniglia C.E.: *Appl. Biochem. Biotechnol.* **54**: 291-302 (1995)
- Skaare J. U., Polder A.: *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* **19**: 640-645 (1990)
- Soeder C.J., Papaderos A., Kleespies M., Kneifel H., Haegel F.H., Webb L.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **44**: 654-659 (1996)
- Sondossi M., Sylvestre M., Ahmad D.: *Appl. Environ. Microbiol.* **58**: 485-491 (1992)
- Sylvestre M., Hurtubise Y., Barriault J., Bergeron J., Ahmad D.: *Appl. Environ. Microbiol.* **62**: 2710-2715 (1996)
- Tiehm A.: *Appl. Environ. Microbiol.* **60**: 258-263 (1994)
- Trzesicka-Mlynarz D., Ward O.P.: *Can. J. Microbiol.* **41**: 470-476 (1995)
- van der Meer J.R.: *Antonie Van Leeuwenhoek* **71**: 159-178 (1997)
- Vrana B., Baláž Š., Dercová K.: *Chem. Listy* **89**: 556-563 (1995)
- Vrana B., Haluška L., Baláž Š., Dercová K.: *Chem. Listy* **88**: 766-775 (1994)
- Wang R.F., Cao W.W., Cerniglia C.E.: *FEMS. Microbiol. Lett.* **130**: 75-80 (1995)
- Weissenfels W.D., Beyer M., Klein J.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **32**: 479-484 (1990)
- Whitlock J. P.: *Ann. Rev. Pharmacol Toxicol.* **30**: 251-277 (1990)
- Zink G., Lorber K.E.: *Chemosphere* **31**: 4077-4084 (1995)

7. Závěry a návrhy na další postup

7.1 Závěry

- a) Odhaduje sa, že na Slovensku je umiestnených cca 3500 ton PCB odpadov rozličnej povahy, ktoré predstavujú vážne nebezpečenstvo pre zhoršenie stavu životného prostredia (informácia o stave riešenia projektu „Preukázanie vhodnosti a odstránenie bariér ktoré bránia uplatneniu a efektívnej implementácii dostupných nespáľovacích technológií pre deštrukciu perzistentných organických látok (POPs)) a cca 900 ton PCB odpadov z výroby.
- b) Z hľadiska znečisteného územia je najviac kontaminované okolie podniku Chemka Strážske, kde sa PCB v minulosti vyrábali (znečistené plochy vo vnútri areálu a v jeho okolí, sedimenty v rieke Laborec a v nádrži Zemplínska Šírava – riešené v projekte „Zaťaženie životného prostredia a ľudskej populácie v oblasti kontaminovanej PCB“) a územie skládky PLÁNE.
- c) Na riešenie degradácie a zneškodňovania širokého spektra PCB odpadov sa už niekoľko desaťročí vyvíjajú fyzikálno-chemické a biologické metódy, ktoré sa líšia jednak v postupoch a jednak v použitej aktívnej „deštrukčnej komponente“. Metódy možno rozdeliť na nedeštruktívne (v procese dochádza len k odštiepeniu atómov chlóru pri súčasnom zachovaní molekuly bifenyly (sodíkový proces, APEK, KPEG, reduktívna elektrochemická dechlorácia, dechlorácia na tuhých katalyzátoroch) a na deštrukčné metódy, u ktorých dochádza k otvoreniu aromatického kruhu vedúcemu k úplnej mineralizácii uhlíkovdika (oxidatívne metódy, oxidatívne elektrochemické odbúranie, pokročilé oxidačné procesy).
- d) Biodegradáciu PCB možno uskutočniť dvoma spôsobmi: 1) aeróbnou degradáciou, pri ktorej baktérie žijúce v aeróbnom prostredí atakujú PCB oxidatívne, štiepením uhlíkového kruhu a rozkladom zlúčenín; 2) anaeróbnou degradáciou, pri ktorej baktérie žijúce bez prístupu kyslíka vo vodných sedimentoch nechávajú bifenylové

kruhy intaktné a odstraňujú atómy chlóru. Anaeróbna dechlorácia degraduje vysokochlórované zlúčeniny na menej chlórované deriváty. Sekvenčný anaeróbny-aeróbny biologický systém v prvom kroku dechlóruje východziu látku a následne v aeróbných podmienkach rozkladá látku na konečné produkty (CO₂ a H₂O).

- e) Z doterajšieho stavu vedeckého výskumu vo svete vyplýva, že veľká pozornosť (na základe množstva citovaných prác) sa venuje „pokročilým oxidačným procesom“ a biodegradačným procesom PCB i ostatných POPs. Pritom sa hľadajú nové postupy ako zefektívniť deštrukčný proces (kombinácia procesov, využitie slnečného žiarenia ap.) v kombinácii s biologickými procesmi.

7. 2 Návrhy na ďalší postup

Odporúčania

1. V oblasti celkovej koncepcie

- a) Z hľadiska vypracovania komplexnej stratégie pre monitorovanie a zneškodňovanie PCB ako aj iných POPs ustanoviť koordinačný (riadiaci) výbor (KV), za účelom koordinácie všetkých činností týkajúcich sa kontroly, nakladania s PCB (POPs) a aktivít vo vedecko-výskumnej oblasti.
- b) Prostredníctvom koordinačného výboru zabezpečiť v zmysle pripravovaného Nariadenia EHS a Rady EP o perzistentných organických látkach ktorým sa dopĺňajú smernice 79/117/EHS a 96/59/ES spracovanie národného akčného plánu pre kontrolu všetkých zdrojov PCB a ďalších POPs (doteraz známych i potenciálnych) vrátane programov na ich kontrolu a zneškodnenie.

2. Pre oblasť obsahu akčného plánu

- a) Prehodnotiť kategorizáciu PCB odpadov podľa odporúčaní a skúseností zahraničných agentúr (napr. Austrálskej environmentálnej agentúry) s cieľom presnejšie vyšpecifikovať odpady podľa koncentrácie PCB (POPs), určené na zneškodnenie.
- b) Na základe vykonanej kategorizácie pripraviť podrobnejšie zoznamy o množstvách jednotlivých odpadov, ktoré by bolo možné neustále dopĺňať.
- c) V prepojení na zahraničné agentúry stanoviť emisné limity pre nakladanie s PCB (POPs) odpadmi, v súčinnosti s uskutočňovaným kontinuálnym monitoringom.
- d) Vypracovať technickú dokumentáciu a legislatívne direktívne predpisy pre nakladanie s PCB (POPs) odpadmi, v súčinnosti s nariadením EHS.

3) Na úseku vedecko-výskumnom

- a) Vytvoriť organizačné predpoklady pre koordináciu výskumu v oblasti POPs (Univerzity, SAV, súkromný sektor)
- b) V nadväznosti na doterajšie skúsenosti prehodnotiť pripravenosť vedeckých pracovísk na monitorovanie šírenia PCB a POPs do životného prostredia.
- c) Vytvoriť podmienky (materiálne i organizačné) pre vypísanie „vyhľadávacích“ výskumných úloh riešiacich deštrukcie toxických POPs, za účelom prispôsobenia sa vedeckému a technickému pokroku a smerovaniu vedeckých aktivít vo svete.