



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

ODSTRANĚNÍ ORGANICKÉHO ZNEČIŠTĚNÍ Z VODY S VYUŽITÍM UV ZÁŘENÍ.

REMOVING ORGANIC CONTAMINATION FROM WATER, USING UV RADIATION.

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Petra Venská

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. Martina Repková, Ph.D.

BRNO 2017

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1030/2016
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studentka: **Bc. Petra Venská**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Vedoucí práce: **Mgr. Martina Repková, Ph.D.**
Akademický rok: 2016/17

Název diplomové práce:

Odstranění organického znečištění z vody s využitím UV záření.

Zadání diplomové práce:

1. Zpracování podrobné rešerše se zaměřením na výběr organických polutantů včetně optimální separační metody
2. Příprava a optimalizace podmínek s využitím UV záření
3. Výběr a optimalizace separační metody na stanovení vybraných organických polutantů
4. Na základě získaných výsledků posouzení účinnosti UV záření při odstranění daných organických látek

Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

Bc. Petra Venská
student(ka)

Mgr. Martina Repková, Ph.D.
vedoucí práce

doc. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá možnostmi využití UV záření pro odstranění nežádoucích látek z vod. V teoretické části shrnuje zdroje UV záření pro vodárenské aplikace, jejich výhody a specifika. Jsou zde popsány takzvané pokročilé oxidační procesy využívající právě tento druh záření. Dále jsou rozvedeny degradační procesy skupiny polutantů pyridinu a jeho derivátů, konkrétně halogenovaných derivátů.

V experimentální části je zkoumána fotodegradabilita a rychlost odstranění pyridinu z modelové vody cirkulující v uzavřeném systému. Je hodnocen jak vliv koncentrace pyridinu v této modelové vodě, tak působení dávky přidaného peroxidu vodíku. Ke stanovení koncentrací pyridinu v odebraných vzorcích bylo využito plynové chromatografie.

ABSTRACT

This diploma thesis focuses on possibilities of applications of UV radiation to remove pollutants from water. It summarizes sources of UV radiation and list their benefits and properties. The thesis characterizes so called advanced oxidation processes using UV light.

Degradation pathways of pyridine and its derivatives especially halogenated pyridines are described. The photodegradability of pyridine and a rate of this reaction in model water is investigated in the experimental part. Also, the effect of concentration and dose of H_2O_2 is assessed. Gas chromatography was used to determine concentrations of pyridine in samples.

KLÍČOVÁ SLOVA

UV záření, pokročilé oxidační procesy, pyridin, halogenované deriváty pyridinu, organické znečištění

KEY WORDS

UV radiation, advanced oxidation processes, pyridine, halogenated pyridine derivatives, organic pollution

VENSKÁ, P. *Odstranění organického znečištění z vody s využitím UV záření*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 72 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. Martina Repková, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucí práce paní Mgr. Martině Repkové, PhD. za vstřícný přístup, podporu a obětavou pomoc během řešení diplomové práce, panu prof. Josefu Čáslavskému, CSc. za obětavou odbornou pomoc a celému kolektivu na ÚCHTOŽP za vstřícnost, ochotu a podporu.

Mé poděkování patří také panu Ing. Michalovi Šubrtovi a panu Ing. Ondřeji Škorvanovi z firmy ASIO, spol. s r.o. za spolupráci a cenné konzultace.

Děkuji přátelům a blízkým, za trpělivost a krásné chvíle během studia.

V neposlední řadě patří velké díky mým rodičům, za ohromnou podporu a víru, že svých cílů dosáhnu. A také děkuji bratrovi, který ví za co.

OBSAH

Obsah.....	5
1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST.....	8
2.1 Ultrafialové záření	8
2.2 Pokročilé oxidační procesy	14
2.2.1 Přímá fotolýza UV zářením.....	16
2.2.2 Fentonova oxidace.....	16
2.2.3 Foto Fentonova oxidace	17
2.2.4 Fotokatalytická oxidace.....	19
2.2.5 Fotolýza UV/H ₂ O ₂	20
2.2.6 VUV Fotolýza	20
2.2.7 UV/Chlor	20
2.2.8 Procesy využívající ozon.....	22
2.2.9 Mechanismy reakce organického polutantu s hydroxylovými radikály	22
2.2.10 Výhody a nevýhody AOP.....	23
2.3 PPDs v životním prostředí.....	24
2.3.1 Přírodní původ	24
2.3.2 Antropogenní původ.....	24
2.4 Pyridin	25
2.4.1 Chemické vlastnosti	25
2.4.2 Fyzikální vlastnosti.....	26
2.4.3 Další vlastnosti, bezpečnost.....	27
2.5 Chování pyridinu v životním prostředí.....	28
2.5.1 O vzduší.....	28
2.5.2 Půdní prostředí	28
2.5.3 Vodní prostředí.....	28
2.5.4 Faktory ovlivňující osud PPDs v životním prostředí.....	28
2.6 Působení UV záření na PPDs	29
2.6.1 Pyridin	29
2.6.2 Halogenované pyridiny	31
2.7 Stanovení pyridinu pomocí plynové chromatografie	36
2.7.1 Nosný plyn	37

2.7.2 Nástřik vzorku (injektor)	37
2.7.3 Kolona	38
2.7.4 Detektor	38
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	40
3.1 Použité chemikálie, přístroje a další vybavení	40
3.1.1 Chemikálie, standardy a technické plyny	40
3.1.2 Přístroje, vybavení a jiná zařízení	40
3.2 Pracovní postup	42
3.2.1 Kalibrace	42
3.2.2 Standartní měření	43
3.2.3 Změření absorpčního spektra pyridinu	43
3.2.4 Stanovení mezí detekce a kvantifikace	44
3.2.5 Stanovení opakovatelnosti	44
3.2.6 Čištění laboratorního skla	44
4. VÝSLEDKY A DISKUZE	45
4.1 Kalibrace GC-FID	45
4.2 Výpočet LOD a LOQ	46
4.3 Opakovatelnost měření	46
4.4 Výsledky jednotlivých měření	46
4.4.1 Degradace pyridinu jen za působení UV záření	46
4.4.2 Degradace pyridinu za působení UV záření a dávky H ₂ O ₂	48
4.4.3 Výpočet rychlostních konstant	55
4.4.4 Absorpční spektrum pyridinu	58
4.5 Porovnání naměřených hodnot s literaturou	58
5. ZÁVĚR	60
Zdroje	61
Seznam použitých zkratk a symbolů	71

1. ÚVOD

Je všeobecně známo, že zdroje pitné vody nejsou nevyčerpatelné. Právě naopak, jsou stále vzácnější a obava o jejich kvalitu neustále roste. Jejich ohrožení organickými polutanty je závažnou problematikou.

Pokud nejsou použité vody, ať již z domácností nebo průmyslu, důkladně vyčištěny, dostává se nezanedbatelné množství cizorodých látek do přirozeného koloběhu. Takto mohou být nežádoucí a často i nebezpečné sloučeniny dopraveny na velké vzdálenosti a putovat potravním řetězcem až na talíř člověka. A nejsou to jen lidé, kteří jsou ohroženi. Přítomností látek, které nejsou prostředí vlastní nebo převyšují přirozenou koncentraci, mohou být poškozeny nejen populace, ale také celé ekosystémy.

Jedinou současnou možností omezení vypouštění těchto látek do životního prostředí je regulace pomocí legislativních opatření. Spolu s vědeckým výzkumem v dané oblasti a zdokonalujícími se technologiemi rostou požadavky na provozovatele vodáren a čistíren odpadních vod (ČOV), aby dbaly na splnění zpřísňujících se limitů.

Jednou z možností, jak dosáhnout stále náročnějších legislativních požadavků je využití takzvaných pokročilých oxidačních procesů (AOP, *Advanced Oxidation Processes*). AOP využívající ultrafialové (UV) záření jsou často používány jako bariéra bránící průniku řady polutantů do životního prostředí. Kombinace UV fotolýzy a reakcí hydroxylových radikálů zajišťuje odstranění celé řady sloučenin. Mezi běžné metody patří využití UV samotného nebo systémů: UV/H₂O₂, UV/H₂O₂/Fe³⁺, UV/O₃, UV/TiO₂, UV/Chlor nebo UV v kombinaci s jinými fotokatalyzátory. Bohužel je velmi obtížné předpovědět účinnosti odstranění pro jednotlivé kontaminanty. Rozdílná struktura molekul má zásadní vliv na rychlost degradačních reakcí. Nezanedbatelný je také matriční efekt dané vody. Proto jednotlivé aplikace vyžadují specifické provozní nastavení [1].

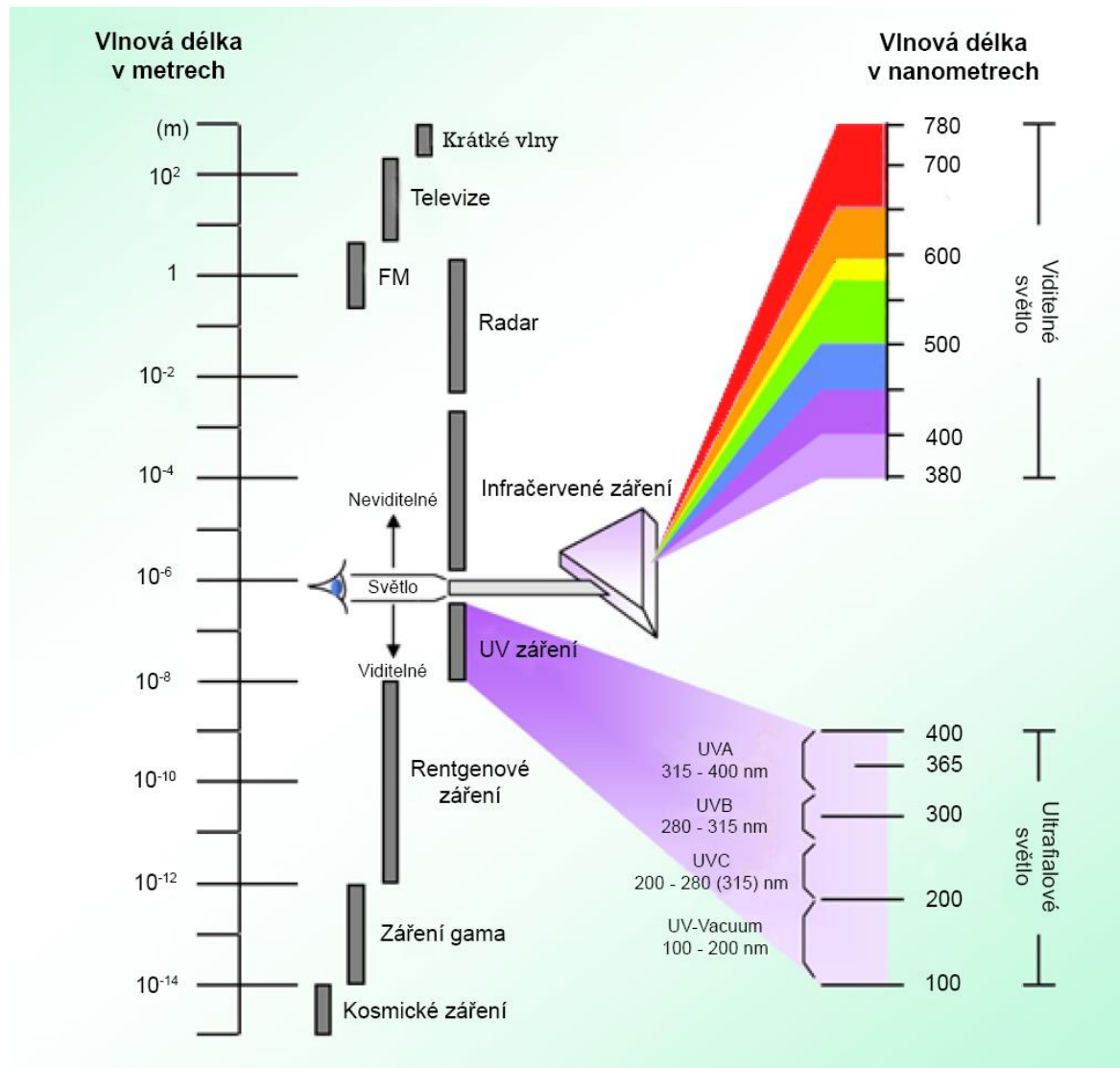
Jednou ze skupin široké škály polutantů ohrožujících životní prostředí je pyridin a jeho deriváty (PPDs – *Pyridine and Pyridine Derivatives*). Environmentální riziko a riziko pro zdraví člověka spočívá v jejich toxicitě a možné karcinogenitě [2].

V současné době je věnována PPDs značná pozornost. Do životního prostředí se dostávají hlavně prostřednictvím havarijních úniků, případně spolu s odpadními vodami z průmyslových zařízení zabývajících se výrobou ať už PPDs samotných, nebo produkcí léčiv, barviv, vitamínů, případně jiných organických látek. Významné je rovněž nadměrné užívání agrochemikálií obsahujících právě tyto látky. Vzhledem k všeobecnému rozšíření PPDs je zde stále hrozba kontaminace povrchových, případně podzemních vod, a s tím spojené zdravotní riziko [3–5].

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Ultrafialové záření

V roce 1801 objevil německý vědec Johann W. Ritter ultrafialové (UV) záření při pozorování rychlosti rozpadu chloridu stříbrného pod různými částmi hranolem rozloženého spektra [6].



Obrázek 1: Zařazení UV záření ve spektru vlnových délek, převzato a upraveno z [7]

Ultrafialové záření je vysokoenergetické záření o vlnových délkách kratších než viditelné světlo ($\lambda < 400$ nm) a delších než rentgenové záření ($\lambda > 100$ nm). Rozsah UV záření se obvykle dělí na čtyři oblasti: UV-A (také občas nazývané blízké UV záření), UV-B, UV-C a VUV (vakuové UV, *Vakuum Ultraviolet Ligh*). Jejich rozsah a energii shrnuje tabulka 1 [8].

Tabulka 1: Dělení UV záření podle vlnových délek [8]

Typ UV záření	Vlnová délka λ (nm)	Energie ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
UV-A	315–400 (nejčastěji užívaná 365)	380–299 (327)
UV-B	280–315	427–380
UV-C	190–280 (nejčastěji užívané 254, 185)	629–427 (471, 646)
VUV	< 190 (nejčastěji užívaná 172)	> 629 (695)

UV záření vyzařují tělesa rozžhavená na extrémně vysoké teploty (takovýmto zdrojem je Slunce) nebo vzniká v důsledku průchodu elektrického proudu plynem, nejčastěji parami rtuti. Atomy par jsou excitovány srážkami s elektrony procházejícími mezi elektrodami lampy. Excitované atomy se následně vracejí na svou původní energetickou hladinu za současného vyzáření optického záření, tedy UV, viditelného a infračerveného záření. Taková zařízení se nazývají výbojky. Mezi nejznámější UV emitující výbojky patří rtuťová, deuteriová (160–360 nm) nebo také xenonová, která dobře emituje v oblasti UV-A (220–1 000 nm) [6,9].

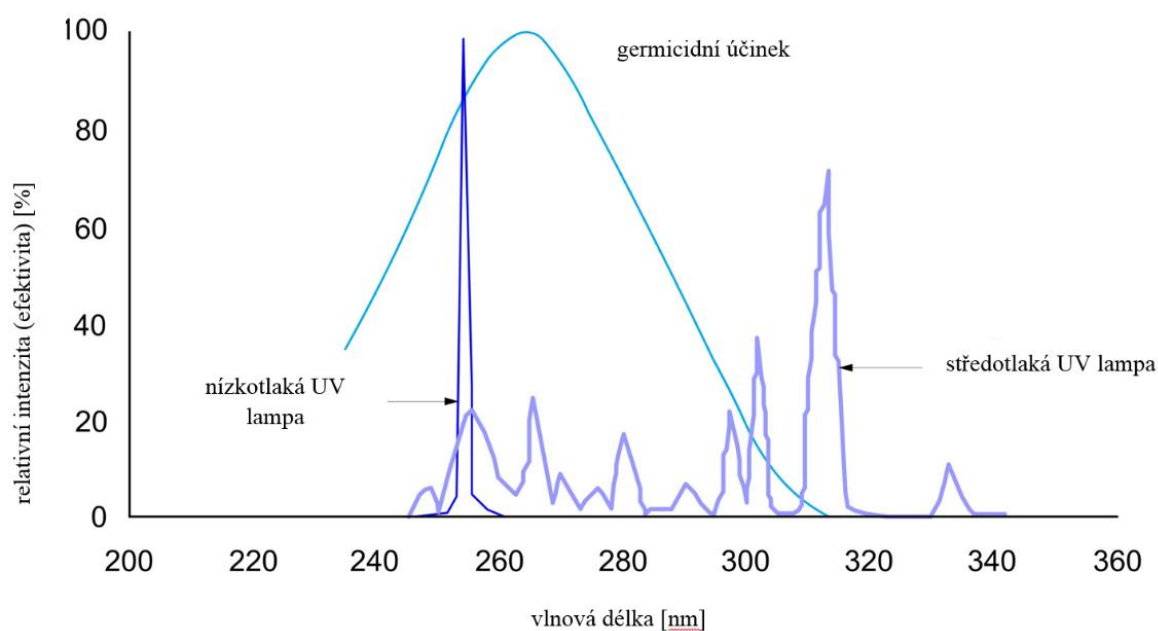
Záření Slunce je přirovnáváno k záření černého tělesa o teplotě 5 800 K. Záření ve střední vzdálenosti Země od Slunce dopadající kolmo na plochu 1 m^2 za sekundu mimo atmosféru Země je označováno jako solární konstanta a má hodnotu $1,37 \text{ kW}\cdot\text{m}^{-2}$. Z toho asi 9 % je UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$) [6,10]. Sluneční záření však není konstantní a mění se v závislosti na 27denní rotaci Slunce a 11letých slunečních cyklech. Tyto výkyvy jsou však nejvýraznější ve vlnových délkách pohlcených atmosférou ($\lambda < 290 \text{ nm}$). UV-A a UV-B dopadají na povrch Země je ovlivněné jen minimálně. Vzhledem k tomu, že je oběžná dráha planety přibližně elipsovitého tvaru, mění se vzdálenost od Slunce asi o 3,4 %, což způsobuje změny v intenzitě dopadajícího záření přibližně o 7 %. Důsledkem jsou vyšší hodnoty intenzity UV záření na jižní polokouli než na severní [6]. Sluneční záření je možné v některých aplikacích použít jako zdroj, avšak je třeba mít na paměti, že UV záření tvoří přibližně jen 3–5 % dopadeného slunečního svitu [8].

Při úpravách vody se využívá UV záření buďto k dezinfekci (UV-C s germicidními účinky) nebo k eliminaci nežádoucích látek s využitím fotochemických reakcí. Pro tyto aplikace jsou jako zdroje záření používané výbojky uložené v reaktorech, kterými protéká upravovaná/čištěná voda. Používané výbojky se obecně dělí do dvou základních kategorií: nízkotlaké a středotlaké [11].

Nízkotlaké výbojky (LP, *Low Pressure*) emitují obvykle jen monochromatické záření (nejčastěji o $\lambda = 254 \text{ nm}$). V případě dezinfekce vody poškozují jen DNA mikroorganismů a ne buněčné enzymy. V takovém případě jsou mikroorganismy za jistých podmínek schopny DNA opravit. Tyto opravné mechanismy si organismy vyvinuly v důsledku vystavení působení slunečního záření. Účinek inaktivace jednobuněčných organismů vychází ze skutečnosti, že molekula DNA absorbuje fotony oblasti mezi 200–300 nm (absorpční maximum $\lambda = 260 \text{ nm}$). K poškození dochází zejména mezi pyrimidinovými bázemi. Pokud není vzniklé poškození opraveno, dochází k blokaci replikace DNA a v konečném důsledku ke smrti buňky [12]. LP zdroj je vhodný pro nízké a stálé průtoky s neměnnou kvalitou. Životnost těchto výbojek bývá přibližně 10 000 pracovních hodin [7,11].

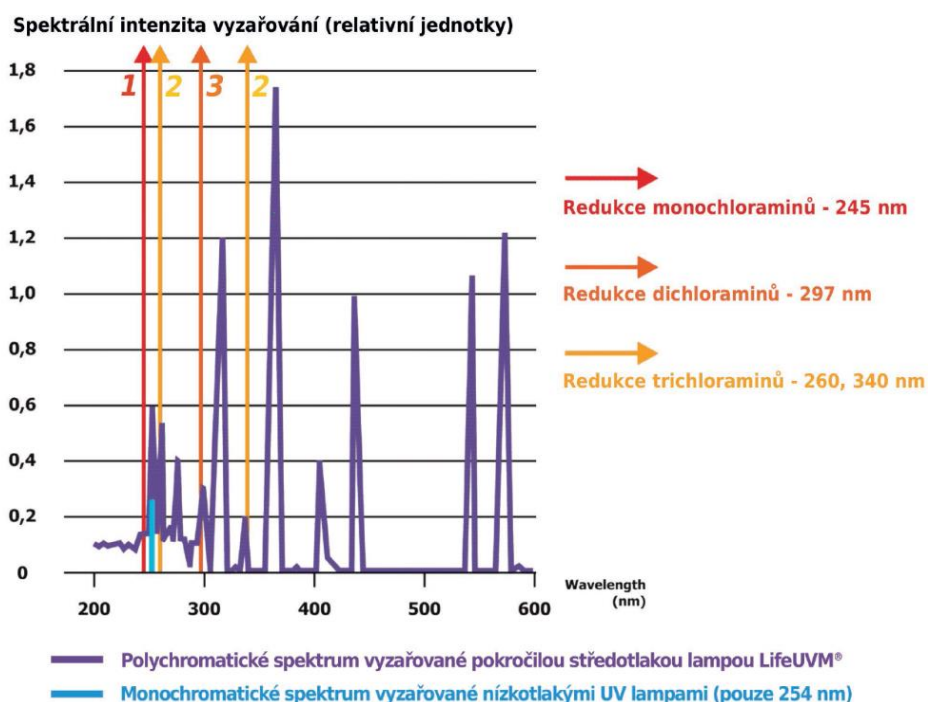
Středotlaké UV výbojky (MP, *Medium Pressure*) emitují záření polychromatické. Zvýšením tlaku par se zvyšuje intenzita záření. Zvýšením výkonu dochází k rozšíření pásu vyzářených vlnových délek. MP lampy emitují od 185 nm až po oblast infračerveného záření – 1 367 nm [11,12].

Při použití vyššího rozsahu než LP, dojde v buňkách mikroorganismů k poškození nejen DNA, ale také buněčných enzymů ($\lambda = 280$ nm), bílkovin ($\lambda = 220$ nm) a narušení membrán (UV-A). Tímto je vyloučena možnost reaktivace mikroorganismů. V každé aplikaci UV záření k dezinfekci vody je nutné, aby měl provozovatel jistotu, že provedená úprava je trvalá. Z tohoto jasně vyplývá preference středotlakých systémů pro vodárenské dezinfekční účely [12–14].



Obrázek 2: Porovnání emitovaných vlnových délek nízkotlakých a středotlakých UV lamp v rozsahu od 250 až 350 nm. Germicidní účinek představuje oblast absorpce molekuly DNA způsobující její poškození, převzato a přeloženo [15]

Výhodou emitace širšího rozsahu vlnových délek je také pokrytí absorpčních spekter různých látek, což přispívá k přímé fotolytické degradaci nežádoucích sloučenin. Zajímavým příkladem je odstranění chloraminů z bazénů, které způsobují nepříjemný chlorový zápach, oční a dýchací potíže. Trichloraminy rovněž přímo souvisí s výskytem astmatu u dětí a jiných zdravotních komplikací zaměstnanců bazénů a aquaparků. Navíc je trichloramin korozivní a jeho přítomnost může vést k poškození budovy samotné. Na obrázku 3 jsou zvýrazněny vlnové délky, při kterých dochází k redukcí množství jednotlivých chloraminů proložené spektrem vyzářovaných typem středotlaké lampy společnosti Lifetech a nízkotlaké UV lampy [14].



Obrázek 3: Porovnání spektra emitovaného středotlakou lampou a vlnových délek fotodegradace chloraminů [14]

Životnost středotlakých UV výbojek byla v nedávné době uváděna cca 6 000 pracovních hodin. Novější zdroje mluví až o 18 000 hodinách [11,13,14].

Střednětlaké lampy sice vykazují jistou výhodu v rozsahu emitovaných vlnových délek, avšak nízkotlaké lampy stále představují významný zdroj záření. Například byla provedena studie zkoumající přímou fotodegradaci pesticidů pomocí nízkotlaké UV lampy ($\lambda = 254 \text{ nm}$) [16]. Byla zjištěna mimořádně vysoká účinnost odstranění atrazinu, diuronu, alachloru, pentachlorfenolu a chlorfeninfosu (65–95 %). Všechny tyto látky jsou významné z hlediska jednoduchého transportu životním prostředím a zejména také ohrožují akvatické systémy i zdraví lidí. Mimo jiné alachlor, atrazin a pentachlorfenol jsou známé jako takzvané endokrinní disruptory [16].

Kromě významné vlastnosti emise mono nebo polychromatického záření je dalším důležitým parametrem dávka. Dávka UV záření je vyjádřena součinem intenzity záření, což je vlastnost lampy, a doby expozice [7,13]:

$$\text{dávka UV [mJ} \cdot \text{cm}^{-2}] = \text{intenzita UV záření [mW} \cdot \text{cm}^{-2}] \cdot \text{doba expozice [s].}$$

V souvislosti s dezinfekcí vody je uváděno, že čím větší je dávka záření, tím větší poškození způsobí na DNA. Tímto je snížena možnost opravy a prodlužuje se čas nutný k opravě poškozených míst [12].

Účinek aplikace UV záření je ovlivněn také průnikem záření vodou, který závisí na koncentraci a typu rozpuštěných i nerozpuštěných látek. Mezi silně absorbující anorganické látky patří železo a kobalt, z organických se jedná obzvláště o huminové sloučeniny a organická barviva. Nepříznivé působení nerozpuštěných látek spočívá v odražení a částečném nebo úplném pohlcení záření [13].

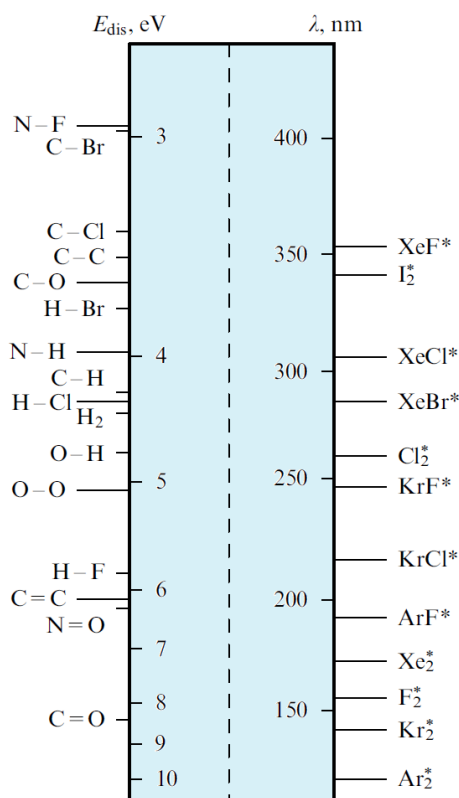
Přestože představují výbojky nejrozšířenější zdroj UV záření, nejsou zdaleka jedinou možností. Svůj význam získávají i takzvané excimerové lampy. Jedná se o UV/VUV zdroje emitující fotony o energii 5-15 eV [17]. Slovo excimer vzniklo složením *excited dimer* (excitovaný dimer). Takový útvar

tvoří atomy inertních plynů, které v základním stavu netvoří stabilní molekuly. Pokud jsou ale převedeny do vybuzeného energetického stavu, mohou formovat dvouatomové molekuly o omezené stabilitě. Útvar se pak rozpadá za vyzáření fotonu. V případě, že je vybuzením vzniklá molekula tvořená dvěma atomy vzácného plynu, je označována za excimer. Pokud jde o sloučeninu vzácného plynu a halogenu, jedná se o tzv. exciplex – *excited complex* [17,18].

Tabulka 2: Excimery a exciplexy s korespondujícími píky emitovaných vlnových délek v nm [17]

He ₂ *	Ne ₂ *	Ar ₂ *	Kr ₂ *	Xe ₂ *	ArCl*	ArF*	KrCl*	KrF*	XeI*	XeBr*	XeCl*	XeF*
74	83	126	146	172	175	193	222	248	253	282	308	354

Obrázek 4 znázorňuje disociační energie několika významných chemických vazeb ve vztahu k emitovaným vlnovým délkám excimerů, exciplexů a halogenových dimerů, které vznikají v systému působením energie uvolněné při relaxaci excimerů [19].



Obrázek 4: Disociační energie několika významných chemických vazeb ve vztahu s emitovanými vlnovými délkami excimerů, exciplexů a halogenových dimerů, převzato a upraveno [19]

Poměrně novou technologií v oblasti produkce UV záření jsou UV LED diody (UV *Light-Emitting Diodes*) [20]. LED diody jsou polovodičová zařízení, která převádí stejnosměrný proud na světelné záření o vlnové délce závislé na použitém výrobním materiálu. Pro využití LED diod, jakožto zdroje UV záření, byl klíčový vývoj materiálových systémů Al/Ga/N/In, které emitují vlnové délky v oblasti 210–

350 nm. Vlnové délky se liší v závislosti na poměru jednotlivých složek [21]. UV LED diody mají oproti běžným rtuťovým lampám několik výhod, a to zejména robustnost a kompaktnost, emise většího rozsahu vlnových délek, rychlejší nástup na plný výkon a také neobsahují rtuť jakožto nebezpečnou látku. Rychlý vývoj v oblasti polovodičových materiálů umožňuje LED diodám předčít rtuťové výbojky jak v životnosti, tak v energetické náročnosti. LED diody mají velký potenciál jako zdroje UV záření pro použití k dezinfekčním účelům i v aplikacích pokročilých oxidačních procesů (viz níže). Nicméně tyto možnosti jsou zatím předmětem odborných studií a výzkumu [8,21,22]. Porovnání nejvýznamnějších zdrojů UV záření pro nakládání s vodami shrnuje následující tabulka [14,21]:

Tabulka 3: Nejvýznamnější zdroje UV záření pro nakládání s vodami a jejich vlastnosti [14,21]

Typ lampy	Vlnová délka (nm)	Životnost (h)	Germicidní účinnost (%)*	Výhody	Nevýhody
Nízkotlaká rtuťová (LP)	254	8 000–10 000	35–38	Vysoká germicidní účinnost; poměrně dlouhá životnost; prověřeno praxí	Obsahuje rtuť; emise jedné vlnové délky; citlivost na změny teplot; křehkost
Nízkotlaká vysoce výkonná	254	8 000–12 000	30–35	Vyšší výkon než LP	Jako LP, nižší efektivnost než LP
Středotlaká rtuťová (MP)	185–600	4 000–8 000 (nejmodernější až 18 000)	10–20	Vyšší výkon, potřeba menšího množství lamp; emise rozsahu vlnových délek; praxí prověřeno	Jako LP; vyšší provozní teploty než LP
Xenonová výbojka	185–600	>10 ⁸ (pulsů)	Není známo	Neobsahuje rtuť	Nízká účinnost jakožto zdroje širokospektrálního záření; krátká životnost; vysoké napětí; křehkost
Excimer	172, 222, 253, 282, 308, ...	>8 000	7–40	Neobsahuje rtuť; tvarová variabilita, dlouhá životnost	Křehkost; vyžaduje RF zdroj
LED	Laditelné mezi 240–415 <i>Komerčně s inkrementem 10–15 nm</i>	1 250–26 000	Až 11	Neobsahuje rtuť;	Současná vysoká cena; nízká účinnost; výkon a životnost

*Germicidní účinnost představuje účinnost přeměny elektrické energie na záření o vlnové délce působící poškození na DNA

V technologiích úpravy a čištění vod má využití UV záření stále větší význam, ať už se jedná o dezinfekci nebo snižování obsahu problematických sloučenin. Využití UV záření a jeho kombinací

s dalšími činidly pro odstranění nežádoucích látek z pitné nebo odpadní vody patří mezi takzvané pokročilé oxidační procesy.

2.2 Pokročilé oxidační procesy

Pokročilé oxidační procesy jsou z hlediska své podstaty radikálové chemické reakce. Historie jejich užití sahá do konce 19. století, kdy byla objevena a popsána Fentonova reakce. Samotná industriální aplikace byla provedena v polovině minulého století, a to pro oxidaci fenolu a jeho derivátů v odpadních vodách z průmyslu. Následovalo použití v sanačních technologiích znečištěných podzemních vod. Nejnovější aplikace jsou v oblastech zabývajících se pitnou vodou [23–25,27].

Podstata AOP je v tvorbě silně oxidačních $\text{OH}\cdot$ radikálů (případně sulfátových radikálů $\text{SO}_4\cdot^-$). Tyto radikály mohou reagovat v podstatě s jakoukoli sloučeninou schopnou oxidace. Následně probíhá sled degradačních reakcí. Reakcí $\text{OH}\cdot$ s organickými látkami vznikají uhlíkové radikály ($\text{R}\cdot$ nebo $\text{R}\cdot\text{-OH}$). Za přítomnosti kyslíku mohou být přeměněny na organické peroxy radikály ($\text{ROO}\cdot$). Všechny tyto radikálové sloučeniny dále degradují, případně až mineralizují, a to za současné tvorby velmi reaktivních specií, jako je H_2O_2 nebo superoxidový radikál $\text{O}_2\cdot^-$. Vzhledem k velmi krátké životnosti $\text{OH}\cdot$ je možnost aplikace pouze za tvorby in situ pomocí různých metod. Hydroxylové radikály vznikají fotolýzou H_2O_2 nebo jinými procesy jako jsou třeba Fentonovy, foto Fentonovy oxidace nebo metody založené na UV fotolýze nebo fotokatalýze. AOP mají perspektivu v odstraňování organických látek různých skupin, např.:

- pesticidy,
- toxiny produkované sinicemi (microcystiny),
- halogenované sloučeniny (např. chlorované uhlovodíky),
- barviva (např. azo barviva),
- povrchově aktivní látky,
- zbytky léčiv běžných léčiv (např. ibuprofen, diklofenak),
- antibiotika,
- prostředky osobní péče,
- endokrinní disruptory (např. 17β -estradiol),
- jiné.

Otázkou ale stále zůstává toxicita degradačních produktů, kde je k dispozici stále velký prostor pro následující výzkum [3,22–24].

AOP se využívají v různých oblastech. Nejvýznamnější jsou aplikace pro:

- a) pitnou vodu – odstranění mikroznečištění, odstranění zbarvení, aj.,
- b) městské odpadní vody – odstranění mikroznečištění, dezinfekce,
- c) průmyslové odpadní vody,
- d) procesní vody s požadavkem na vysokou čistotu [28].

AOP splňují častý požadavek nutný k nakládání s průmyslovými odpadními vodami, a to schopnost čistit bez omezení i toxické látky, které by tradiční biologické čistírny z hlediska své podstaty nebyly schopny odstranit. Pokud jsou odpadní vody pomocí některé oxidační technologie předupraveny

přímo v průmyslovém areálu, je možné je následně úspěšně dočistit na běžné ČOV. Chemická oxidace průmyslových odpadních vod klasickými oxidačními činidly, jako je KMnO_4 , je často prakticky nepoužitelná, a to vzhledem k tomu, že značná část běžně se vyskytujících polutantů je těmito činidly oxidovatelná obtížně nebo jen částečně [25,26].

AOP mají několik společných znaků:

- probíhají za normálního tlaku a běžných teplot,
- reakce probíhá díky velmi reaktivním $\text{OH}\cdot$ hydroxylovým radikálům (případně sulfátovým radikálům $\text{SO}_4^{\cdot-}$),
- atak hydroxylového radikálu na organickou látku je velmi rychlý a málo selektivní (základní předpoklad pro čištění odpadních vod s problematictějším složením jako jsou vody pocházející z chemického, farmaceutického nebo textilního průmyslu),
- variabilita díky možnosti generovat hydroxylové radikály několika různými cestami [25].

Kromě odstranění organického nebo anorganického znečištění mají AOP také desinfekční schopnost. Přestože způsobují inaktivaci patogenů, primárně se k hygienickému zabezpečení nepoužívají. Důvodem je krátká životnost působících radikálů (v řádech mikrosekund) a tím pádem extrémně nízké koncentrace ve vodě po opuštění úpravny [24].

Pro posouzení účinnosti AOP vyžadujících elektrickou energii pro danou aplikaci, byly zavedeny následující parametry [23,27]:

- EED (*Electrical Energy Dose*) – uvádí specifickou spotřebu elektrické energie na 1 m^3 zpracovávané vody:

$$EED (\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{P (\text{kW})}{Q (\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1})} \quad (1)$$

P ... spotřeba elektrické energie

Q ... průtok vody

- EEO (*Electrical Energy Order*) – udává spotřebu elektrické energie při odstranění 90 % sledovaného znečištění na 1 m^3 :

$$EEO (\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3}) = \frac{EED (\text{kWh} \cdot \text{m}^{-3})}{\log \frac{c_0}{c_i}} \quad (2)$$

c_0 ... počáteční koncentrace sledovaného ukazatele

c_i ... konečná koncentrace.

Praktická použitelnost AOP pro úpravu nebo čištění vod vychází z celé řady faktorů, tj. od kvality vody nebo účelu jejího použití až po investiční a provozní náklady. V oboru čištění odpadních

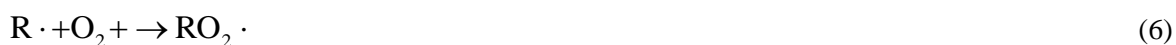
vod získávají pokročilé oxidační procesy stále významnější postavení. Aplikace UV záření pro úpravu a čištění vod je dobře zavedenou praxí a nachází stále širší uplatnění [3,23].

2.2.1 Přímá fotolýza UV zářením

Působením UV záření na organickou látku A dochází k absorpci a excitaci dané molekuly (A^*). Ta následně reaguje s kyslíkem za vzniku superoxidových radikálů O_2^- [25,29].



Pokud je ve sloučenině přítomna vazba C-X, je možná i homolýza této vazby.



K průběhu takového homolytického štěpení vysoce halogenovaných alifatických sloučenin je potřeba velkých dávek o vysoké energii ($\lambda = 225$ nm pro C-Cl a $\lambda < 190$ nm pro C-F).

Samotná energie záření z oblastí UV-A a UV-B jako taková však pro přímou degradaci většiny organických látek nestačí. To samé platí pro nízkotlakou rtuťovou výbojku jako zdroj UV-C záření o $\lambda = 253,7$ nm. Proto se v praktických aplikacích využívá spojení s peroxidem vodíku, ozonem, ionty železa, případně katalyzátory.

Úspěšnou přímou UV fotolýzu řady organických polutantů je možné provést při použití ionizujícího záření (o energii větší než 5 eV) nebo zdroje polychromatického záření. Mezi takové patří například středotlaká rtuťová výbojka. Jedná se o dostupný zdroj emitující záření působící v rozsahu 254–500 nm. V takovém rozsahu dochází jak k excitaci molekul, které v této oblasti absorbují, tak ke tvorbě reaktivních $OH \cdot$ [25,29].

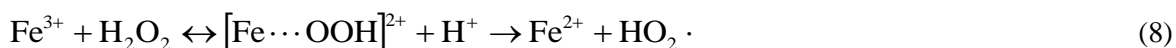
2.2.2 Fentonova oxidace

V roce 1890 Henry John Horstman Fenton objevil oxidaci pomocí činidla s obsahem peroxidu vodíku a iontů Fe^{2+} v kyselém prostředí. Tímto dal světu jeden z nejstarších procesů patřících do skupiny AOP; avšak první aplikace pro odstraňování nebezpečných látek se objevily až v 60. letech minulého století [25,30].

Vznik hydroxylových radikálů Fentonovou oxidací se obecně popisuje jako reakce železnatých iontů ve vodném roztoku s peroxidem vodíku za vzniku $OH \cdot$ za současné oxidace Fe^{2+} na Fe^{3+} , vyjádřené rovnicí 7; avšak podle novějších výzkumů je systém pravděpodobně značně složitější a tato reakce je předmětem mnoha teorií [25].



Literatura uvádí, že takto vzniklé železité ionty mohou reagovat s H_2O_2 za tvorby hyperoxylových radikálů $HO_2 \cdot$ [25,31,32]:



Tato reakce však probíhá mnohem pomaleji než reakce podle rovnice 7. Ionty Fe^{3+} mohou být také redukovány podle reakce s $\text{HO}_2\cdot$:



Optimální hodnota pH pro Fentonovu oxidaci je $\text{pH} = 3$. Pokud je pH velmi nízké ($\text{pH} < 2,5$), vznikají komplexní sloučeniny (např. $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$), které s H_2O_2 reagují pomaleji, což snižuje produkci $\text{OH}\cdot$ radikálů. V alkalické oblasti reagují ionty železa s hydroxidovými anionty. Vzniklé hydroxidy $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nereagují s H_2O_2 a tím pádem zamezují průběhu Fentonovy reakce. Z toho vyplývá nutnost upravit pH čištěné nebo upravované vody, aby se co nejvíce přiblížilo optimální hodnotě [33].

Důležitý je také správný poměr mezi ionty železa a peroxidem vodíku. Pokud je v systému nadměrné množství železnatých iontů, může docházet k reakci s hydroxylovými radikály (rovnice 10), které nemohou dále atakovat molekuly znečišťující látky [32,33].



Přestože provedené studie uvádí, že nejvyšší účinnosti odstranění jsou dosaženy za hmotnostního poměru $\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$ 1:2, obvykle se doporučuje poměr 1:5. Za takových podmínek se účinnost systému snižuje jen nepatrně a zároveň jsou redukovány náklady v důsledku úspory chemikálií [34,35].

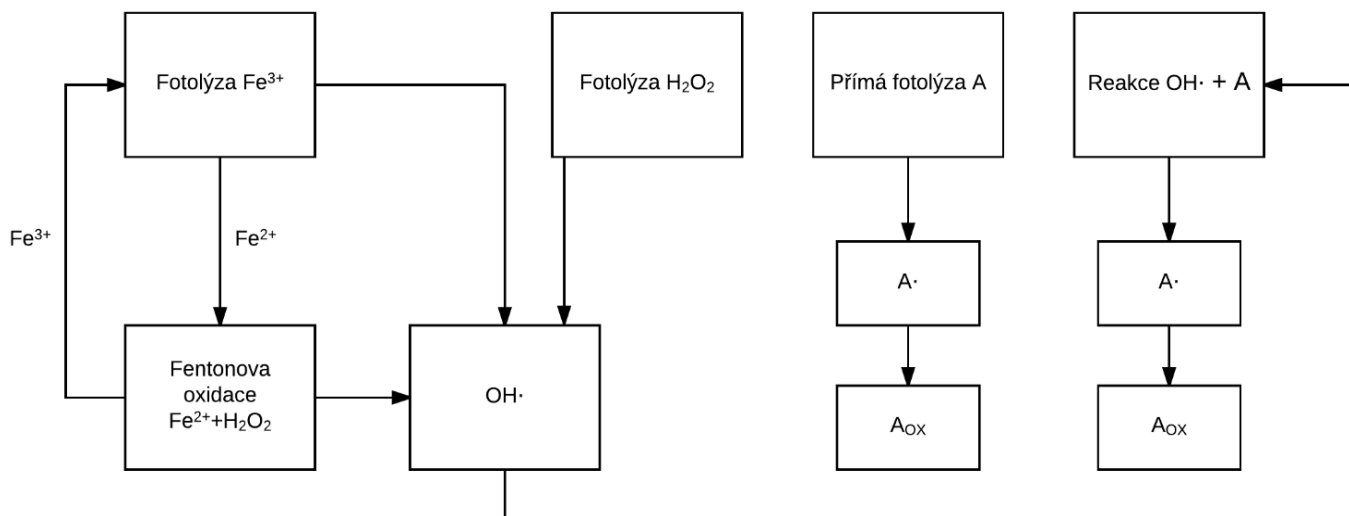
2.2.3 Foto Fentonova oxidace

Fentonovu reakci je možné výrazně urychlit působením UV záření. Pod vlivem UV-Vis ($\lambda < 410 \text{ nm}$) dochází k fotolýze Fe^{3+} komplexů za vzniku Fe^{2+} a $\text{OH}\cdot$ podle rovnice (11).



Následně za přítomnosti H_2O_2 probíhá klasická Fentonova oxidace (rovnice 7). Zároveň dochází ke tvorbě hydroxylových radikálů díky fotolýze H_2O_2 . Současně se vyskytuje přímá fotodegradace samotného polutantu. Jak vyplývá z rovnice 7, výsledným produktem Fentonovy oxidace jsou železité ionty, což uzavírá pomyslný fotokalytický cyklus $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Přehledně celý komplex reakcí shrnuje schéma na obrázku 9 [25,33,36–38].

Použitím záření se oproti „tmavé“ Fentonově oxidaci značně klesá požadavek na množství železnatých iontů. Naopak při vyšším množství Fe^{2+} v roztoku se propustnost záření snižuje, čímž klesá účinnost oxidace Fe^{3+} [33,40].



Obrázek 5: Schéma chemických reakcí ve foto Fentonově oxidaci (A = odstraňovaná látka, $A\cdot$ = reakční intermediát, A_{ox} = oxidovaná forma odstraňované látky), převzato a upraveno dle [39]

Nevýhody tohoto procesu jsou spojovány s požadavky na snížené pH (běžně $\text{pH} < 4$) a na potřebu odstranění jednotlivých forem železa po ukončení procesu, i když toto odstraňování nemusí být nezbytné v případě, když se koncentrace pohybují pod limity danými legislativou. Pro aplikaci metody je velmi důležitá znalost fyzikálních a chemických vlastností zpracovávané vody. Přítomnost některých látek nebo anorganických iontů může negativně ovlivnit jak rychlost Fentonovy reakce, tak také foto Fentonovy reakce. Mezi ionty schopné zasahovat do procesu patří například Cl^- , SO_4^{2-} , $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{HPO}_4^{2-}$. Ve studiích zaměřených na vliv chloridů a síranových iontů na zpomalení procesu se uvádí, že tento efekt je způsoben:

1. reakcí Fe^{2+} a Fe^{3+} s anorganickými ionty za vzniku komplexních sloučenin; tím pádem dochází ke snížení produkce hydroxylových radikálů,
2. vznikem méně reaktivních anorganických radikálů, než je $\text{OH}\cdot$ ($\text{Cl}\cdot$, $\text{Cl}_2\cdot$ a $\text{SO}_4\cdot^-$) [33,41].

Metody založené na principu Fentonovy reakce mají potenciál k oxidaci celé škály chemických sloučenin, ať již jde o alkoholy, fenoly, ethery, aldehydy, ketony, aromáty, polycyklické sloučeniny, aminy, barviva, případně také organické chlorované látky, tj. zejména chlorfenoly, polychlorované bifenyly (PCB) nebo alifatická chlorovaná rozpouštědla. Provedené studie prokazují úspěšné aplikace foto Fentonovy oxidace na vody obsahující benzen, toluen, xylen, fenol, dále odpadní vody z kosmetického průmyslu, vody znečištěné ropnými látkami nebo také sulfidy apod. V mnoha případech byl prokázán vysoký účinek procesu, avšak pouze při použití velkého množství reálných činidel. V takovém případě autoři doporučují věnovat se dalšímu výzkumu zaměřenému na optimalizaci snížení nákladů a potřebného množství chemikálií [25,33,42,43].

2.2.4 Fotokatalytická oxidace

V případě fotokatalytické oxidace se v podstatě jedná o tento systém: polovodičový katalyzátor/UV/O₂. Katalyzátorem je většinou oxid kovu (TiO₂, ZnO, WO₃,...). Vzhledem k dobrému poměru ceny, účinnosti, toxicity a stability je TiO₂ považován za nejvhodnější. Vlivem UV záření (UV-A, λ < 390 nm) jsou z katalyzátoru vyraženy elektrony, které s kyslíkem rozpuštěným ve vodě tvoří superoxidový radikál O₂^{-·} [24,25,44].



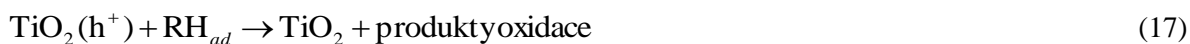
Po elektronech zůstávají na povrchu místa s elektronovými dírami – TiO₂(h⁺), kam se následně dostávají OH⁻ ionty nebo H₂O a vznikají požadované hydroxylové radikály.



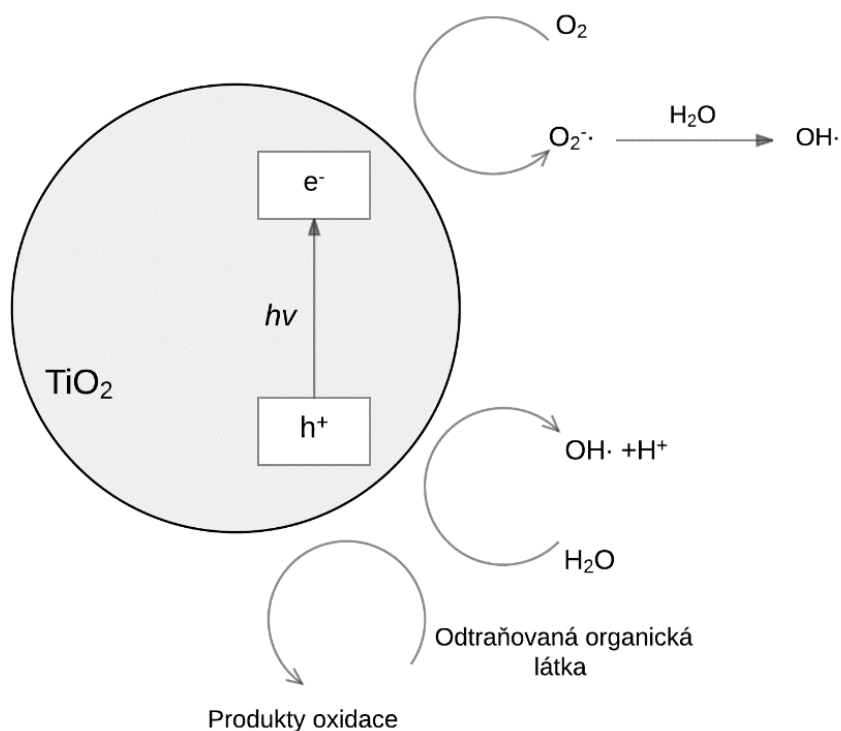
Další OH[·] jsou produkovány reakcí superoxidového radikálu vzniklého podle rovnice (13) s molekulami vody [25,44].



Pokud je na povrchu katalyzátoru sorbován organický polutant, může dojít k oxidaci přímo aktivovaným katalyzátorem (rovnice 17) [25,44].

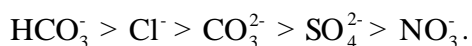


Nejvýznamnější reakce celého procesu jsou graficky shrnuty na obrázku 6.



Obrázek 6: Schématické znázornění nejvýznamnějších dějů v průběhu fotokatalytické degradace, převzato a upraveno z [33]

Fotokatalytická degradace organických látek může být ovlivněna přítomností anorganických iontů. Účinnost systému ovlivňuje sorpce anorganických iontů na povrch katalyzátoru a zároveň i jejich reakce s hydroxylovými radikály. Studie zkoumající tuto problematiku byla zaměřena převážně na běžné anionty obsažené ve vodách a intenzita jejich vlivu na degradaci polutantů klesá v následujícím pořadí [40]:



Ve vodném roztoku vlastnosti TiO_2 jakožto katalyzátoru závisí na pH. Hodnota pH, při které je povrch TiO_2 nenabitý, je nazývána bodem nulového náboje a pohybuje se kolem 7. Pod nebo nad tímto bodem je povrch katalyzátoru nabitý záporně nebo kladně. Volba vhodného pH se odvíjí od vlastností látek, které je třeba oxidovat [40,45].

2.2.5 Fotolýza UV/ H_2O_2

Využití spojení působení UV záření a H_2O_2 se vyznačuje poměrně vysokou účinností. Pro optimální účinek je třeba kromě podmínky rozpustitelnosti cílových polutantů ve vodě splnit také požadavky na koncentraci H_2O_2 (vyšší než 1%) a vlnovou délku UV záření ($\lambda < 280 \text{ nm}$). Za těchto podmínek dochází k homolytickému štěpení molekuly H_2O_2 za vzniku dvou $\text{OH}\cdot$. Tyto radikály mohou následně s další molekulou H_2O_2 tvořit superoxidové radikály $\text{HO}_2\cdot$ [25].

Fotolýzu H_2O_2 je možné urychlit přítomností iontů OH^- . V takovém případě dochází ke vzniku peroxidových iontů HO_2^- , které dále vlivem UV přechází na $\text{OH}\cdot$, jak popisují rovnice 18 a 19 [25].



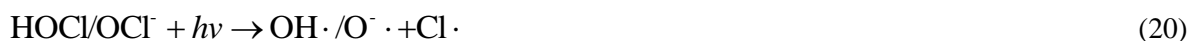
V některých případech je přidáváno malé množství kyseliny za účelem snížení pH. Tato změna posouvá uhličitanovou rovnováhu směrem ke kyselině uhličitě, což snižuje množství uhličitanů a hydrogenuhličitanů v systému, které zachycují a inaktivují $\text{OH}\cdot$ [39].

2.2.6 VUV Fotolýza

VUV fotolýza (*Vacuum UV*) využívá oblast ultrafialového záření o nižších vlnových délkách než běžné AOP. Využívají se speciální – excimerové lampy, vyznačující se vyššími účinnostmi než rozšířené rtuťové výbojky. Vlnové délky pod 190 nm způsobují hydrolýzu vody za vzniku $\text{OH}\cdot$ a vodíkových radikálů $\text{H}\cdot$. Znečišťující látky tak mohou být odstraněny oxidací vlivem $\text{OH}\cdot$ nebo redukovány působením $\text{H}\cdot$. Jedná se o poměrně novou technologii. O možnostech její aplikace stále probíhá výzkum. Nicméně podle dosud provedených studií má tento proces velký potenciál [39].

2.2.7 UV/Chlor

Poměrně novým a aktuálním tématem v oblasti AOP je zkoumání možnosti využití kombinace UV/ HOCl (ClO_2 , volný chlor) a jejich aplikace pro nakládání s pitnými i odpadními vodami [46-48]. Účinkem UV záření je chlor fotolyzován a vznikají radikály $\text{OH}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$, $\text{Cl}_2\cdot$ a $\text{O}\cdot$ (rovnice 20). Studie uvádí, že podíl $\text{Cl}_2\cdot$ a $\text{O}\cdot$ na odstraňování polutantů je v porovnání s $\text{OH}\cdot$, $\text{Cl}\cdot$ zanedbatelný.



Radikály $\text{Cl}\cdot$ dále reagují s ionty chloru přítomnými v roztoku HOCl/OCl^- , tvoří $\text{Cl}_2\cdot^-$ a ustanovují rovnováhu:



Oba radikály, $\text{Cl}\cdot$ i $\text{Cl}_2\cdot^-$ jsou silná oxidační činidla srovnatelná s $\text{OH}\cdot$, přičemž $\text{Cl}_2\cdot^-$ je nejslabší. S organickým substrátem také reagují obdobnými mechanismy. $\text{Cl}\cdot$ je však selektivní oxidant a s některými látkami reaguje rychleji hydroxylový radikál. Příkladem jsou kyselina octová, kyselina benzoová nebo fenol.

Celý proces komplikuje rekombinace radikálů, kdy:



Zároveň se $\text{ClOH}\cdot$ rozpadá a dochází k produkci $\text{Cl}\cdot$ a $\text{OH}\cdot$. Celá konverze je ovlivněna pH.

Výtěžnost hydroxylových radikálů je srovnatelná se systémem $\text{UV/H}_2\text{O}_2$, za jehož alternativu je systém považován, avšak použití chloru místo peroxidu vodíku je ekonomicky výhodnější. Dokonce byly zjištěny případy, kdy některé mikropolutanty byly odstraňovány efektivněji než v $\text{UV/H}_2\text{O}_2$ procesech. Mezi takové, a to v lehce kyselém prostředí, patří například trichlorethylen nebo některá farmaka [22,46,47].

Účinnost odstranění organických látek je silně ovlivněna hodnotou pH a zdrojem záření. Ve vodném prostředí má chlor formu HOCl nebo OCl^- (rovnice 25) a má hodnotu disociační konstanty $pK_a = 7,5$.



Protože mají HOCl a OCl^- odlišná absorpční spektra a fotolytické vlastnosti, vykazují po ozáření určitou vlnovou délkou jinou výtěžnost hydroxylových radikálů. Tato výtěžnost je například při použití nízkotlaké rtuťové výbojky pro OCl^- o 10–33 % nižší než pro HOCl [47,48]. Obecně bylo prokázáno, že s rostoucím pH mezi 6 a 9 klesá účinnost procesu [22,48].

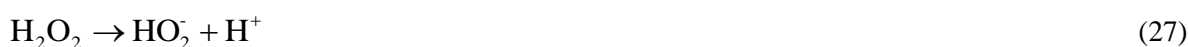
Je třeba brát v úvahu také tvorbu nežádoucích chlorovaných produktů. Bylo zjištěno, že tvorba chlorovaných organických látek je srovnatelná s běžnou chlorací zpracovávané vody. Tyto výsledky naznačují, že během procesu probíhá převážně oxidace a ne adice chloru. Za některých podmínek může použití systému UV/chlor k odstranění chloraminů nebo příbuzných látek představovat zvýšené nebezpečí tvorby N-nitrosoaminů a chlorkyanu. Jak přesně tyto produkty vznikají, není dosud zcela jasné. Problematiku aplikace UV/chlor a následnou tvorbu nežádoucích látek je třeba v oblasti výzkumu ještě dále řešit [48].

2.2.8 Procesy využívající ozon

Ozon jako takový je sice silný oxidant, avšak přímá oxidace je selektivní reakcí, což je pro úpravy a čištění vod spíše nežádoucí. Molekula O_3 reaguje přednostně s ionizovanou a disociovanou formou organických sloučenin než s formou neutrální. Za jistých podmínek vzniká z O_3 $OH\cdot$ a dochází tak k neselektivní oxidaci. Byly navrženy různé mechanismy popisující vznik hydroxylových radikálů. Souhrnná rovnice tohoto procesu je následující [24]:



Výtěžnost tvorby radikálů může být výrazně zvýšena zapojením dalších oxidačních činidel nebo záření. Příkladem může být spojení O_3 a H_2O_2 (takzvaný systém peroxon). Přeměna ozonu na $OH\cdot$ je v tomto případě podpořena přítomností HO_2^- iontu vznikajícího rozpadem H_2O_2 . Tyto reakce popisují následující rovnice [24]:



Další možností je kombinace O_3 a UV záření. V tomto případě vzniká fotolýzou ozonu ve vodném prostředí peroxid vodíku.



Následně je tvorba $OH\cdot$ možná minimálně třemi cestami, a to ozonizací (dle rovnice 14), procesem popsáným rovnicemi 27 a 28 nebo také přímou fotolýzou H_2O_2 (rovnice 30) [24]:

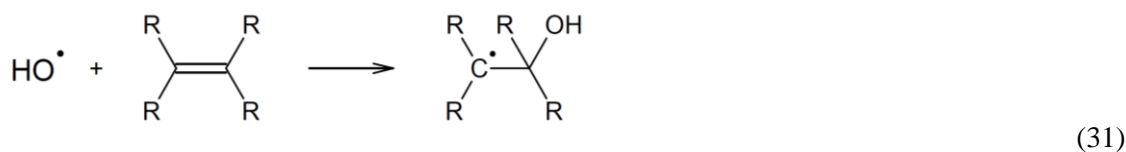


Při porovnání UV/ H_2O_2 a UV/ O_3 je patrná výhoda použití ozonu z důvodu větší šířky absorpčního pásu, což vede k účinnější oxidaci sloučenin s aromatickým jádrem. Další rozdíl je v absorpčních koeficientech, které má při 254 nm hodnotu pro O_3 $\epsilon_{O_3} = 3\,600 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, kdežto pro H_2O_2 je $\epsilon_{H_2O_2} = 18,6 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Takto nízké hodnoty snižují účinnost zdroje UV záření, zejména pokud přítomné organické sloučeniny účinkují zároveň jako vnitřní optický filtr [25].

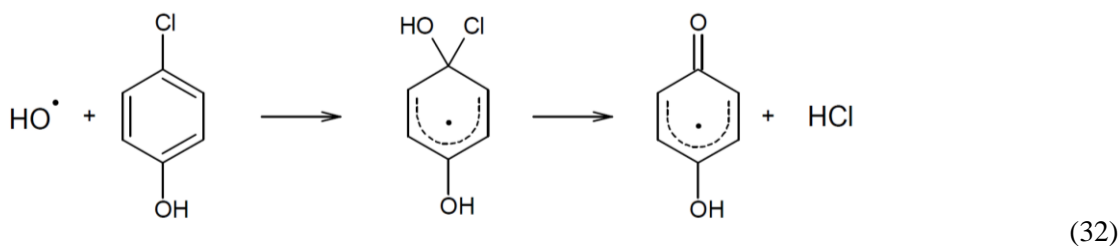
2.2.9 Mechanismy reakce organického polutantu s hydroxylovými radikály

Hydroxylové radikály mohou napadat organické látky třemi následujícími způsoby.

- A) **Atak $OH\cdot$** probíhající jako **elektrofilní adice**, ke které dochází v případě, že odstraňovaná látka obsahuje dvojně vazby.



Příkladem uplatnění je mimo jiné i dechlorace chlorfenolů.



B) Atak $\text{OH}\cdot$ se současně probíhající přenosem protonu – v prvním kroku se z odstraňované látky stává radikál. Následně reaguje s kyslíkem za tvorby peroxyradikálu, což znázorňují následující rovnice:



Následný sled reakcí vede ke tvorbě vody, oxidu uhličitého a anorganických solí.

C) Atak $\text{OH}\cdot$ se současně probíhající přenosem elektronu probíhá tehdy, když cílová molekula neobsahuje dvojně vazby a má ve své struktuře vazbu C-X nebo sterickou zábranu. Při tomto mechanismu $\text{OH}\cdot$ neodtrhne z dané molekuly atom vodíku, ale elektron [25]:



2.2.10 Výhody a nevýhody AOP

Pokročilé oxidační procesy mají celou řadu výhod, mezi které patří následující:

- ✓ jedná se o velmi rychlý proces, z čehož vyplývá velmi malá náročnost na dobu zdržení,
- ✓ oxidace je neselektivní, protože odstraňujeme více nežádoucích látek najednou; je možná eliminace širokého spektra různých látek,
- ✓ nevzniká odpad, znečišťující látky jsou destruovány, ne separovány; výjimku tvoří obě verze Fentonovy oxidace, kde odpad do jisté míry vzniká,
- ✓ automatický vedlejší produkt použití AOP je dezinfekce daného media [23].

Na druhou stranu je s AOP často spojováno několik nevýhod:

- × pořizovací i provozní náklady mohou být v některých případech relativně vysoké,
- × možnost předpovědět účinnost procesu je omezená kvůli výrazným rozdílům v kvalitách různých vod (nejvýznamnějšími vlastnostmi jsou propustnost vody pro UV záření – zákaly a přítomnost takzvaných pohlcovačů $\text{OH}\cdot$),
- × je nutné zvážit vhodnost dané metody s ohledem na možnost vzniku nežádoucích produktů [23].

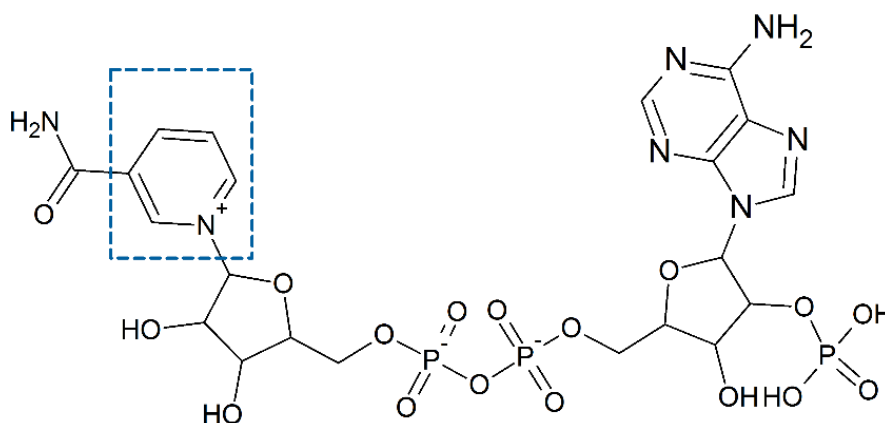
Je třeba však zmínit, že každá z jednotlivých metod AOP má své vlastní klady, zápory a možnosti aplikace. Proto je třeba zvážit vhodnost výběru dané metody, a to s ohledem na vlastnosti dané vody, investiční možnosti a požadované výstupní hodnoty.

2.3 Pyridin a pyridinové deriváty v životním prostředí

2.3.1 Přírodní původ

Pyridin a jeho deriváty nalézáme ve stopových množstvích v různých biologických systémech. Pyridinový kruh se přirozeně vyskytuje jako substituovaná sloučenina. Příkladem mohou být alkaloidy, které se nachází v některých rostlinách. Všeobecně známým je například alkaloid pyridino-pyrrolidinové skupiny, nikotin.

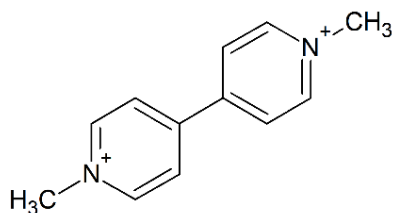
Přestože se pyridiny přirozeně vyskytují jen ve stopových množstvích, sehrávají také nezastupitelnou roli v řadě metabolických procesů. Jako nejznámější můžeme jmenovat vitamin B6 (pyridoxin, pyridoxal a pyridoxamin), který má jistý podíl na metabolismu aminokyselin. Další biologicky velmi významnou sloučeninou je nikotinamid, který je nezbytný k syntéze NAD^+ (nikotinamidadeninukleotid) případně NADP^+ (nikotinamidadeninukleotidfosfát). Pro katabolické a anabolické procesy v buňkách jsou tyto koenzymy naprosto nezbytné [49].



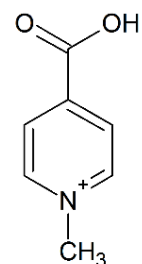
Obrázek 7: Naznačení přítomnosti pyridinového kruhu v NADP, převzato a upraveno z [50]

2.3.2 Antropogenní původ

Odborné práce se ovšem zabývají přednostně pyridiny, které se do životního prostředí dostaly lidskou činností, ať už z průmyslových zdrojů nebo z rozsáhlého užívání pesticidů v zemědělství [3,49,51–53]. V průmyslu se pyridinové látky běžně používají jako rozpouštědla nebo výchozí látky pro celou řadu syntéz. Mezi syntézy s využitím PPD patří procesy aplikované při výrobě léčiv nebo textilií. Výroba agrochemikálií často využívá halogenované pyridiny. Známý paraquat a diquat se vyrábí přímo z pyridinu. Aplikace agrochemikálií v okolí zdrojů vody může způsobit jejich kontaminaci PPDs, případně jejich degradačními produkty [49].

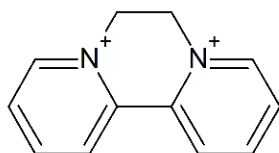


A

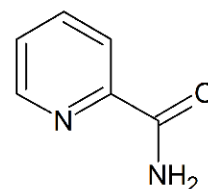


B

Obrázek 8: Paraquat (A) a produkt fotolytické degradace (B) (*N*-methylisonikotinováyselina), upraveno z [49,54]



A



B

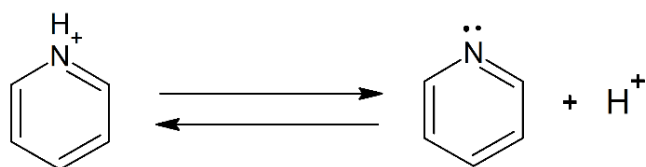
Obrázek 9: Diquat (A) a produkt jeho fotolytické degradace (B) (picolinamid), upraveno z [49,54]

2.4 Pyridin

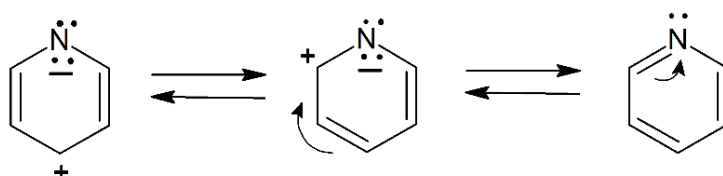
2.4.1 Chemické vlastnosti

Pyridin je heterocyklická sloučenina se sumárním vzorcem C_5H_5N . Svoji strukturou připomíná benzen, kde jeden z uhlíků aromatického kruhu je nahrazen atomem dusíku. Z chemického hlediska to je šestičlenný aromatický dusíkatý heterocyklus. Planární struktura se liší od jiných dusíkatých heterocyklů (jako je například pyrrol) obsahem jednoho elektronového páru v třetím sp^2 orbitalu dusíkového atomu. V případě zmiňovaného pyrrolu jsou elektrony součástí π mraku. Díky tomuto je pyridin schopen sdílet elektrony dusíkového atomu s kyselinami, což z něj dělá silnější bázi než již uvedený pyrrol. Avšak ve vodném prostředí je pyridin slabou bází $pK_a = 5,25$ [3,4,49].

Na obrázku 10 je vidět, jak je pyridinový kruh díky elektronegativitě heteroatomu spíše elektronově deficitní, přičemž elektrony se soustřeďují u atomu dusíku. Toto nezvyklé elektronové rozložení způsobuje jiné chování molekuly, než by se u aromátu očekávalo. Pyridin odolává adičním reakcím, avšak velmi jednoduše podléhá nukleofilní substituci. K průběhu elektrofilní substituce (halogenace, nitrace nebo sulfonace) jsou vyžadovány extrémní podmínky.



A) Bazicitu pyridinu - tvorba kationtu



B) Rezonanční struktury pyridinu

Obrazek 10: Bazicitu pyridinu a rezonanční struktury, převzato a upraveno z [49]

Obecně během elektronové substituce dochází k tvorbě karbokationtů s pozitivním nábojem v poloze *ortho* a *para*. Díky tomuto procesu a také elektronegativitě atomu dusíku je molekula pyridinu obzvláště odolná vůči elektrofilním substitucím. Elektrofilní substituce probíhá velmi pomalu obzvláště v poloze *meta*, kde je nejmenší vliv heteroatomu. Působením některých enzymů může dojít k hydroxylaci pyridinu. Tím je molekula aktivována pro elektrofilní substituce a případné následné biodegradční procesy.

Radikálové reakce mohou probíhat na všech pozicích. Pozice *meta* je při této reakci preferována.

Elektronový deficit na kruhu vede k vyšší odolnosti vůči oxidačním procesům, než má jeho homocyklický analog benzen. Logicky je proto pyridin poddajnější pro redukci. Oxidačně redukční reakce pyridinového kruhu představují biologicky velmi významné děje. Tuto významnost nejlépe reprezentuje nikotinaminadenindinukleotid a jeho role v dýchacím řetězci.

Environmentálně významné halogenované deriváty snadno podléhají nukleofilní aromatické substituci. Atomy halogenů se na pyridinový kruh vážou do pozice 2 nebo 4 [3].

2.4.2 Fyzikální vlastnosti

Pyridin je mísitelný jak s vodou, tak s velkým množstvím organických rozpouštědel. Skladován je převážně v tmavých skleněných lahvích. Sloučenina má silný typický „organický“ zápach [49]. Fyzikální vlastnosti pyridinu shrnuje tabulka 4.

Tabulka 4: Fyzikální vlastnosti pyridinu [55,56]

Molekulová hmotnost	79,1
Barva	bez zbarvení
Skupenství (za laboratorní teploty)	kapalina
Bod varu	115 °C
Bod tání	-42 °C
Relativní hustota (vzhledem k vodě, voda = 1)	0,98
Hustota standardu	0,978 g·ml ⁻¹ při 25 °C
Hustota par (vzhledem ke vzduchu, vzduch = 1)	2,73
Mísitelnost s vodou	ano
Tlak par	2,0 kPa při 20 °C

2.4.3 Další vlastnosti, bezpečnost

Během manipulace s pyridinem je třeba dbát zvýšené opatrnosti vzhledem k jeho nebezpečným vlastnostem. Významné informace bezpečnostního charakteru shrnuje tabulka 5.

Tabulka 5: Další vlastnosti pyridinu [5,56]

Nebezpečí fyzikálního charakteru	
Teplota vzplanutí	20 °C
Teplota samovznícení	482 °C
Pára těžší než vzduch, možnost jejich pohybu těsně nad zemí → možnost vzdáleného zapálení	
Nebezpečí chemického charakteru	
Hořením vznikají toxické produkty: NO _x , HCN	
Prudce reaguje se silnými kyselinami a silnými oxidanty	
Další charakteristiky	
Možnosti expozice	inhalace (rychlá intoxikace již při 20 °C díky těkání), ingesce, penetrace přes kůži
Působení při krátkodobé expozici	podráždění očí, kůže a dýchacího ústrojí; možnost účinku na nervový systém (bolest hlavy, závratě) a gastrointestinální systém (nevolnost); nebezpečí bezvědomí při výrazném překročení OEL (expoziční limit na pracovišti)
Působení při dlouhodobé expozici	nepříznivý vliv na játra, ledviny a centrální nervový systém; poškození kostní dřeně
Karcinogenita	potvrzený karcinogenní účinek na zvířata, relevance pro lidský organismus neznáma

2.5 Chování pyridinu v životním prostředí

2.5.1 Ovzduší

Po úniku do ovzduší zůstává pyridin zcela výhradně ve formě par. Páry jsou v atmosféře následně degradovány reakcí s hydroxylovými radikály, které vznikají fotochemickými procesy. Poločas degradace je odhadován přibližně na 43 dní [5,49].

2.5.2 Půdní prostředí

V půdním prostředí je předpokládána vysoká mobilita pyridinu na základě odhadované hodnoty sorpčního koeficientu pro organickou složku půdy $K_{OC} = 50$. Avšak v kyselých vlhkých půdách se pyridin vyskytuje částečně v protonované formě (hodnota $pK_a = 5,25$), která se pevněji sorbuje na půdní složky, což vede k výrazně nižší mobilitě než v půdách neutrálních až zásaditých. S kyselostí půdy také klesá význam odpařování, a to díky vzrůstajícímu podílu kationtů, které netěkají. Z povrchů suchých půd pyridin v závislosti na tenzi par těká. V zeminách je pyridin úplně biodegradován, a to za aerobních podmínek během 66–70 dnů a za anaerobních podmínek během 32–66 dnů [5].

2.5.3 Vodní prostředí

Chování pyridinu ve vodním prostředí se posuzuje pomocí hodnoty K_{OC} , která naznačuje, že nebude docházet k významné sorpci na pevné částice a sedimenty. Nejvýznamnější procesem v tomto prostředí je vypařování odehrávající se na hladině vody. Koncentrace pyridinu v modelové řece klesají na polovinu již za 3 dny a v modelovém jezeře za 25 dní. V případě kyselých vod, analogicky s kyselými půdami, klesá intenzita odpařování s rostoucím podílem protonované formy. Studie odhadují rychlý průběh biodegradace v přírodních vodách (asi 8 dní), avšak v sedimentech probíhá rozklad působením mikroorganismů velmi pomalu. Na hladině a v oblasti dosvitu slunečního záření dochází zároveň k fotodegradacím procesům [5].

2.5.4 Faktory ovlivňující osud PPDs v životním prostředí

Obecně chování PPDs v životním prostředí závisí na řadě více nebo méně zmapovaných faktorů. Tyto faktory se dělí na biotické a abiotické. Mezi biotické faktory patří například:

1. chování PPDs v aerobním metabolismu mikroorganismů,
2. tvorba pigmentů z derivátů pyridinu během růstu mikroorganismů,
3. chování PPDs v anaerobním metabolismu mikroorganismů.

Nejvýznamnějšími abiotickými faktory jsou:

1. fotosenzitivita dané látky, která je silně ovlivněna množstvím a druhem substituentů,
2. těkavost dané sloučeniny,
3. schopnost látky dálkového transportu v jednotlivých složkách životního prostředí,
4. tvorba komplexů s dalšími organickými a anorganickými látkami,
5. schopnost látky se sorbovat na různé povrchy [49].

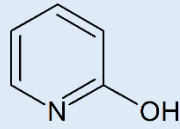
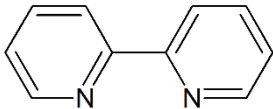
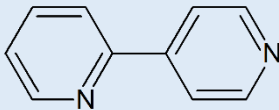
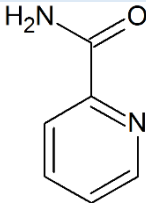
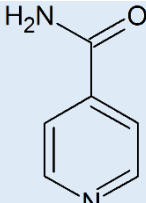
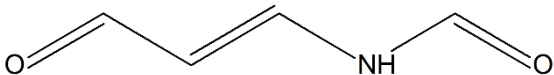
Osud pyridinu a látek od něho odvozených je v životním prostředí složitým komplexem jednotlivých procesů a je závislý jak na vlastnostech jednotlivé sloučeniny, tak také na vlastnostech dané lokality [5,49].

2.6 Působení UV záření na PPDs

2.6.1 Pyridin (Pyr)

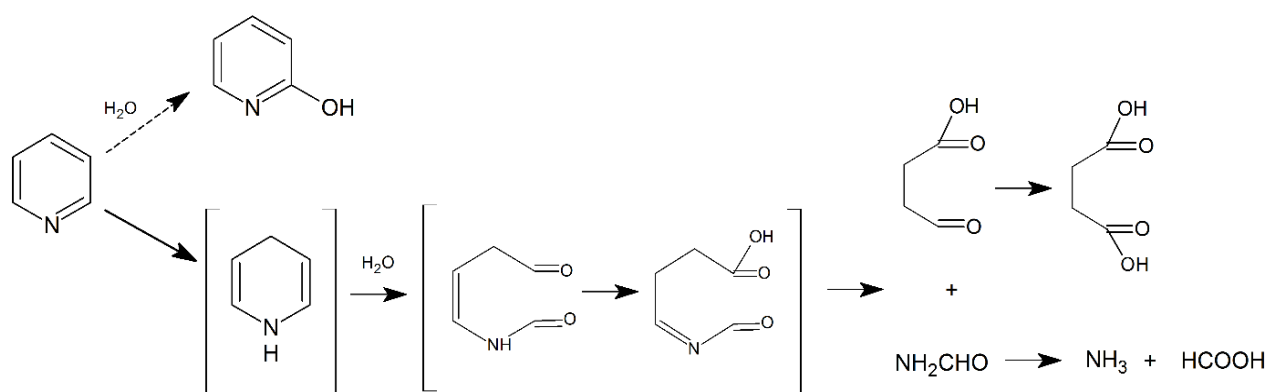
Působení záření o vlnové délce 254 nm na Pyr má za následek přechod elektronu $n \rightarrow \pi^*$. Excitovaná molekula následně podléhá celé řadě degradačních procesů. Studie ukazují, že po ozáření se nabízí množství různých způsobů, jakými by molekula mohla degradovat. Pokusy provedené za použití vysokotlaké rtuťové výbojky a TiO_2 jako katalyzátoru umožnily identifikovat více jak dvacet různých vznikajících sloučenin. Nejvýznamnější degradační produkty jsou shrnuty do následující tabulky 6.

Tabulka 6: Nejvýznamnější fotodegradační produkty pyridinu [49]

	CH_3CO_2^-
	HCO_2^-
	NH_4^+
	amid kyseliny mravenčí
2-hydroxypyridin	
2,2'-dipyridin	
2,4'-dipyridyl	
2-karbamoylpyridin	
4-karbamoylpyridin	
N-(3-oxoprop-1-en-1-yl)formamid	

Je však nutné podotknout, že studie byla prováděna za účelem zjištění, jaké meziproducty a produkty by se mohly tvořit. Pokud je dosaženo dostatečné doby zdržení, značná část těchto látek je fotokatalytickou UV degradací mineralizována [49]. Byly publikovány také zmínky o tvorbě acetylenu a diacetylenu během fotodegradace [59].

Později uvedená publikace se zaměřuje již na samotné produkty UV fotolýzy, při které byly vzorky po dobu 4 hodin vystaveny působení záření o vlnové délce $\lambda = 254$ nm. Za daných podmínek byla detekována přítomnost 2-hydroxypyridinu, 4-oxobutanové kyseliny, kyseliny jantarové, amidu kyseliny mravenčí, kyseliny mravenčí a amoniaku. Zjednodušené schéma vzniku těchto sloučenin je zobrazeno na obrázku 11 [58].



Obrázek 11: Degradace pyridinu působením UV záření o vlnové délce $\lambda = 254$ nm, převzato a upraveno dle [58]

Největší zastoupení mezi degradačními produkty měla kyselina jantarová (obsahuje 55 % uhlíku), dále 4-oxobutanová kyselina (22 % uhlíku) a kyselina mravenčí (14 % uhlíku). Největší podíl dusíku představoval amoniak (68 %) a amid kyseliny mravenčí (28 %). Graficky jsou podíly jednotlivých sloučenin znázorněny na grafu 1. Pouze cca 4 % uhlíku měl 2-hydroxypyridin. Tato sloučenina je zároveň nejvýznamnějším degradačním produktem halogenovaných pyridinů a bude dále popsána [58].



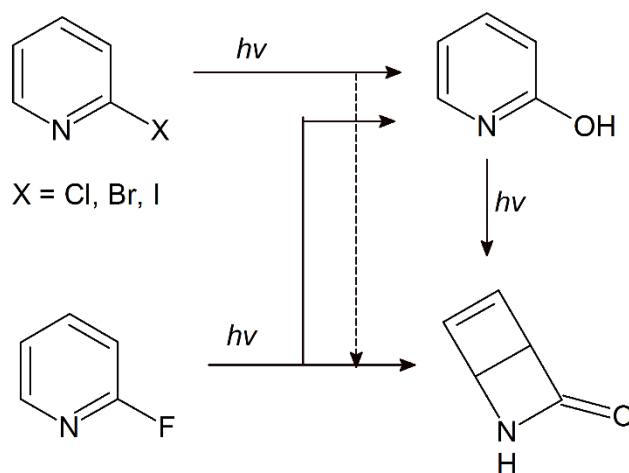
Graf 1: Rozdělení uhlíku a dusíku mezi jednotlivé degradační produkty rozpadu pyridinu

Dosažená míra odstranění pyridinu je v tomto případě přibližně 87 %. Pokud je metoda spojena s následnou biodegradací mikroorganismy, je možné dosáhnout během 10 hodin eliminace blíží se 100 % [58]. Na procentuální úbytek má zjevně účinek i počáteční koncentrace. V kombinaci s přidavkem H₂O₂ bylo po již 60 minutách dosaženo snížení koncentrace z 10 mg·l⁻¹ asi o 90 %. Za stejných podmínek, pouze však se změněnou počáteční koncentrací na 100 mg·l⁻¹, došlo k redukci množství asi o 60 % [59].

2.6.2 Halogenované pyridiny

2-halogenované pyridiny (2-HalPYs) jsou zástupci skupiny PPDs, které v posledních letech získávají největší pozornost vědců i technologů. Tyto sloučeniny značně absorbují záření o vlnové délce 254 nm, což je předpokladem k úspěšnému použití přímé fotolýzy pomocí UV záření k redukci jejich koncentrací ve vodách [60].

Nejvýznamnější reakce probíhající na počátku přímé fotodegradace jsou znázorněny na obrázku 12.



Obrázek 12: Primární produkty působení UV záření (254 nm) na 2-HalPYs, převzato a upraveno dle [60]

Je proto zcela zřejmé, že pokud se na místě substituentu nachází atom chloru, bromu nebo jodu, dochází primárně k přeměně na 2-hydroxypyridin a následně potom na Dewarův pyridinon. Avšak 2-fluoropyridin (2-FPY) reaguje převážně za vzniku Dewarovy sloučeniny a pouze ve stopovém množství na hydroxylovou formu. Nicméně degradace těchto látek probíhá složitější sítí reakcí a vzniká mnoho různých vedlejších produktů [60,64].

Jednotliví zástupci 2-HalPYs vykazují během fotolytické degradace poměrně uniformní závislost na teplotě. Tato závislost je ovlivněna dvěma hlavními faktory. Prvním z nich je aktivační energie. Rozdíly mezi velikostmi jednotlivých halogenových atomů a jejich elektronegativitami jsou do jisté míry převáženy podobnostmi ve struktuře a fotoreaktivitou 2-HalPYs. Z toho vyplývají podobné požadavky na energii k překonání energetické bariéry. Druhým faktorem je závislost teploty a délky života jednotlivých excitovaných stavů 2-HalPYs. Životnost excitovaných molekul se liší díky různým elektronegativitám halogenů, avšak tento vliv se s teplotou nemění. Právě díky této skutečnosti, dále

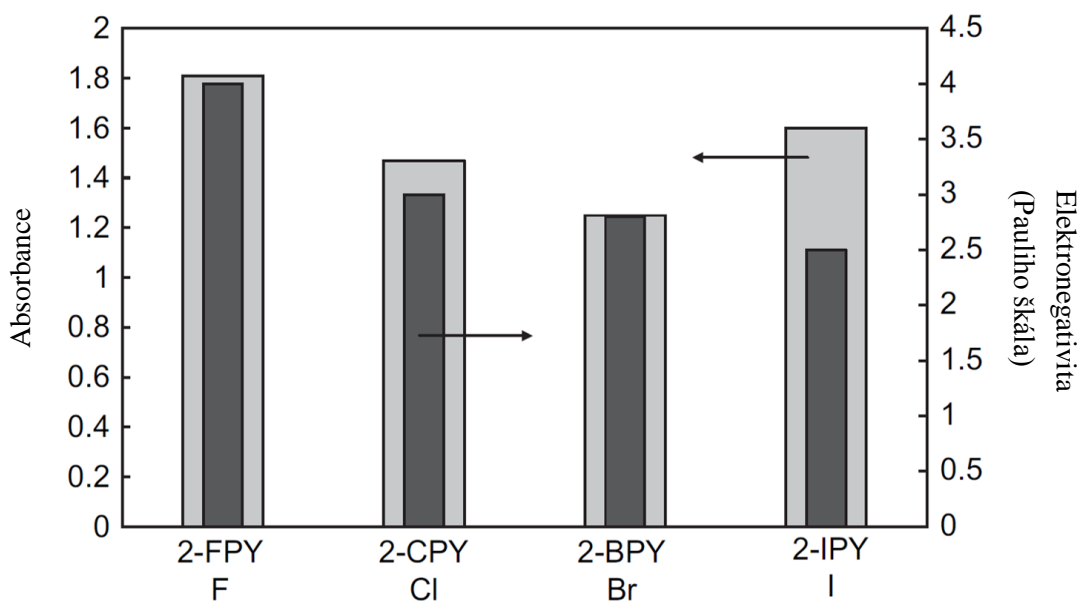
podobným strukturám molekul a elektronovým konfiguracím halogenových atomů je dopad změny teploty pro všechny 2-HalPYs velmi podobný.

Samotná fotoreaktivita jednotlivých 2-HalPYs se významně liší, a to v následujícím pořadí:

2-FPY > 2-BPY > 2-CPY \approx 2-IPY.

Zajímavé je, že toto pořadí nekoreluje s růstem elektronegativity daných halogenů. Rychlost rozkladu je ovlivněna řadou faktorů, jako jsou UV absorbance, kvantový výtěžek, elektronegativita halogenu, mechanismus reakce, struktura primárních produktů, doba existence excitovaného stavu molekuly, aktivační energie, aj. Avšak v případě pozice 2-brompyridinu (2-BPY) je při porovnání foto reaktivit 2-HalPYs možný právě zejména vliv delší doby života excitované molekuly, než v případě 2-chlorpyridinu (2-CPY).

Nejochotněji proto podléhá fotodegradačnímu procesu 2-FPY. Hlavními důvody jsou vysoká UV absorbance a rozdílná preferovaná cesta degradace od ostatních 2-HalPYs. Z obrázku 13 jednoznačně vyplývá, že 2-FPY vykazuje nejvyšší UV absorbanci při 254 nm ze všech 2-HalPYs. Je však třeba mít na paměti, že absorbance dané látky není míra její fotoreaktivity.



Obrázek 13: Absorbance 2-HalPYs pro 254 nm a elektronegativita příslušných halogenů, přeloženo z [51]

Jak již bylo naznačeno, preferovaným produktem fotolytické degradace 2-FPY je Dewarův pyridinon (a stopové množství 2-HPY). Ostatní halogeny jsou příliš objemné na to, aby umožňovaly vznik takové látky ve významnějším množství. Zároveň vyšší elektronegativita fluoru vede k větší polarizaci vazby mezi uhlíkem a halogenem, což může vést k destabilizaci aromatického kruhu a současně to umožňuje přeskupení C-C vazeb.

Rovněž byl sledován vliv míchání a aerace na reaktivitu 2-HalPYs. Ukázalo se, že tyto faktory nemají prakticky žádný vliv na rychlost ani účinnost procesu [60].

Působením UV záření na 2-FPY, 2-CPY a 2-BPY je možné dosáhnout úplného odstranění celkového organického dusíku. Toho bylo dosaženo při laminárním proudění (počátečních koncentracích 2,7 mM, teplotě 323 K) během 13–20 hodin, přičemž pokles celkového organického uhlíku (TOC) s časem je lineární. Ve všech případech byl na počátku pozorován (prvních 10–20 minut) výrazný pokles pH, způsobený pravděpodobně dehalogenací substrátu. K růstu hodnot pH dochází následně po odstranění asi 60 % TOC a svého maxima dosahuje při úplné redukci TOC. V případě 2-IPY dochází částečně ke vzniku fotostabilní sloučeniny a úplné odstranění není proto možné [60].

2-fluorpyridin (2-FPY)

Fotolýza 2-FPY probíhá, jak již bylo výše zmíněno, neochotněji, avšak poněkud odlišnou cestou než u ostatních 2-HalPYs. Dále, na rozdíl od dalších halogenovaných pyridinů, bylo vyloučeno štěpení C-F vazby a následná tvorba sloučenin se dvěma atomy fluoru. Energie fotonu (254 nm; 471 kJ·mol⁻¹) není dostatečná, aby došlo k rozbití C-F vazby, kdežto na rozštěpení C-Cl, C-Br a C-I stačí. Tento trend je možné analogicky pozorovat i u jiných skupin halogenovaných sloučenin, například u 2-halogenovaných anilinů [51,60]. Jednotlivé energetické hodnoty uvádí tabulka 7.

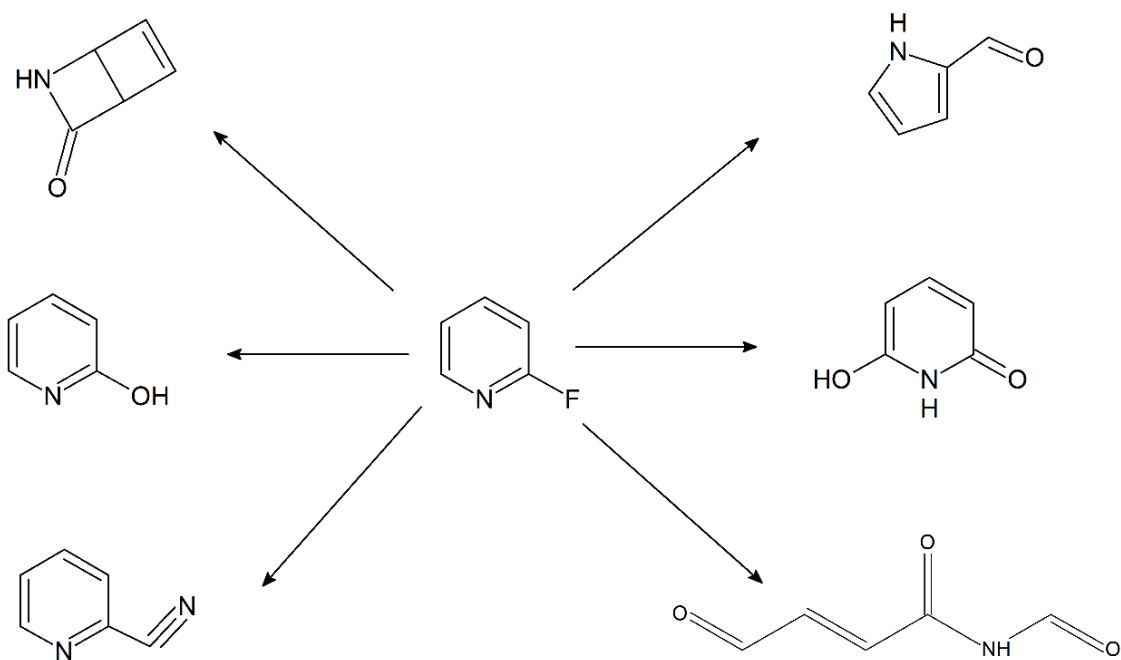
Tabulka 7: Energetické hodnoty vazeb C-X [61]

Vazba	Energie (kJ·mol ⁻¹)
C – F	488
C – Cl	330
C – Br	288
C – I	216

Bylo prokázáno, že 2-FPY degraduje nejrychleji ze všech 2-HalPYs. Při fotolytickém rozpadu 2-FPY byly pozorovány následující reakce: tvorba Dewarova pyridinonu, zkrácení řetězce a hydroxylace. Nejvíce zastoupené produkty, které byly identifikované pomocí GS-MS, jsou znázorněny na obrázku 14.

Preferenci vzniku Dewarovy sloučeniny naznačuje také studie zabývající se fotolýzou pentafluoropyridinu (PFP). Tato studie uvádí, že PFP podléhá fotolýze za vzniku Dewarova pentafluoropyridinu. Tento fakt ukazuje, že pozice 2 může zůstat fluorovaná i ve formě Dewarovy sloučeniny. Tyto pokusy však byly provedeny pomocí laseru a ve formě par, takže nadále zůstává otázka stability ve vodném prostředí [51,62].

Teorie popisuje vznik primárního produktu degradace následovně; 2-FPY nejprve tvoří Dewarův 2-FPY, který dále podléhá hydrolyze s fluorem substituovaném v poloze 2. Následně místo otevření kruhu se objevuje hydroxylace, a to díky elektronegativitě atomu fluoru. Následuje tautomerní přesmyk vedoucí ke zjištěným sloučeninám, tj. Dewarovu pyridinonu a HF. Zatím však neexistuje dostupná literatura, která by potvrzovala, zda je tato popsání reakční cesta možná, ať už pro vznik 2-FPY nebo jiné 2-HalPYs [51].



Obrázek 14: Fotodegradční produkty 2-FPY, upraveno a převzato z [52]

2-chlorpyridin (2-CPY)

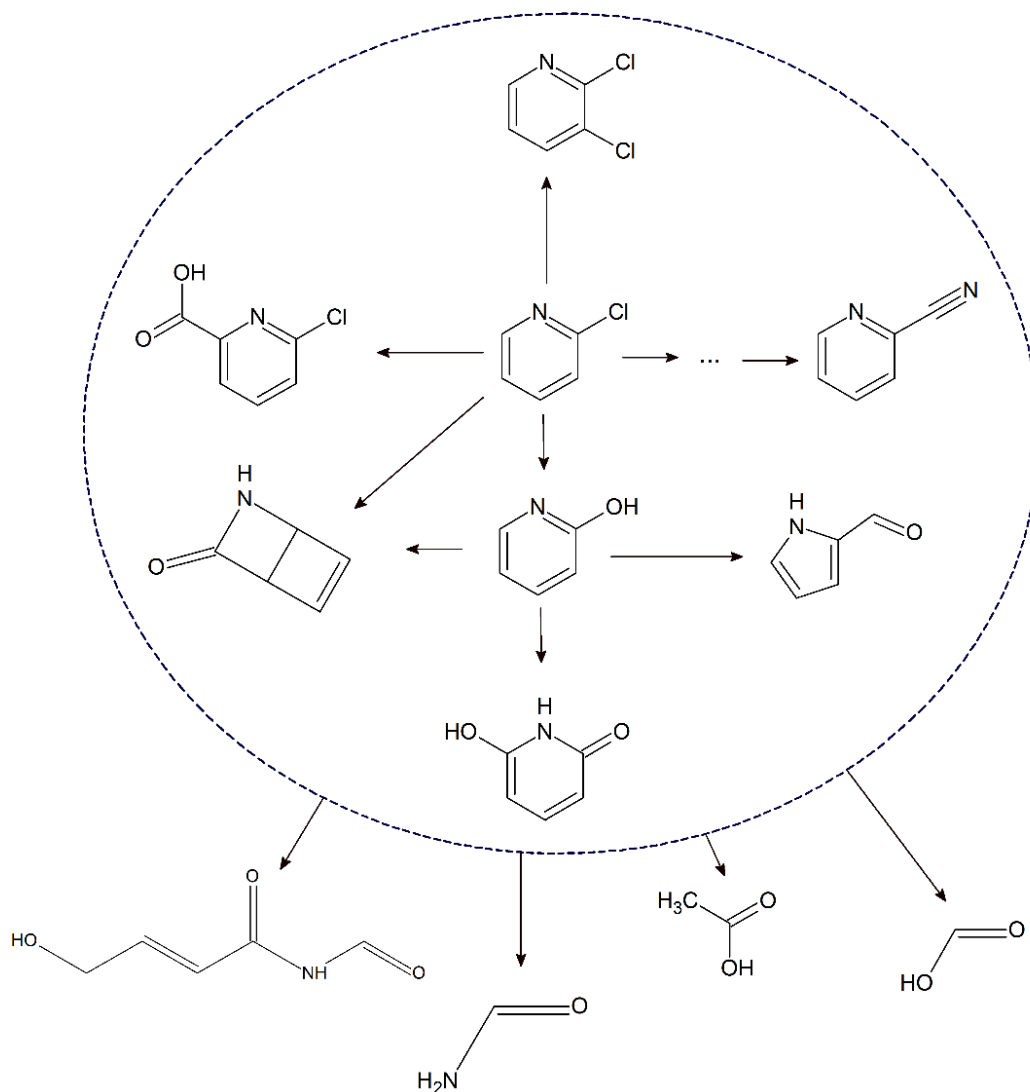
2-CPY je sekundárním polutantem rozpadu některých insekticidů (např. imidaclopridu). Jedná se o klíčovou sloučeninu nutnou pro syntézu biocidních přípravků na bázi pyriithionu, které nacházejí své uplatnění zejména v kosmetickém a farmaceutickém průmyslu. Ve stopovém množství byl objeven v technologických odpadních vodách. Přirozený výskyt 2-CPY nebyl zaznamenán a proto je považován za environmentální polutant; 2-CPY vykazuje genotoxické vlastnosti již při koncentraci $100 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ [3].

Za působení záření o vlnové délce 254 nm ochotně podléhá fotodegradaci. Rychlost odstranění z vodního prostředí závisí přímo na teplotě a je nepřímo úměrná počáteční koncentraci. Hlavním degradačním produktem je 2-hydroxypyridin (2-HPY). Jeho odstranění je možné prodloužením doby působení záření.

Obecně řečeno, působení UV záření (254 nm) na 2-CPY vede k rychlé dehalogenaci způsobující rapidní pokles pH. V případě delšího působení dochází k úplné mineralizaci. Rychlost mineralizace stoupá s dobrou dostupností kyslíku [3].

Na obrázku jsou znázorněny cesty vzniku degradačních produktů, které byly zjištěny pomocí tandemového spojení plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií (GS-MS) a vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC). Některé z těchto produktů byly identifikovány i při rozpadu jiných 2-halogenovaných pyridinů [3].

Z obrázku 15 je patrné, že na rozdíl od 2-FPY dochází rovněž ke štěpení vazby C-Cl, jejímž důsledkem jsou molekuly se dvěma atomy chloru, které nejsou v případě aplikace pro čištění vod žádané [51].



Obrázek 15: Nástin možností fotodegradace 2-CPY a jejich produktů při využití záření o vlnové délce 254 nm, převzato a upraveno z [3]

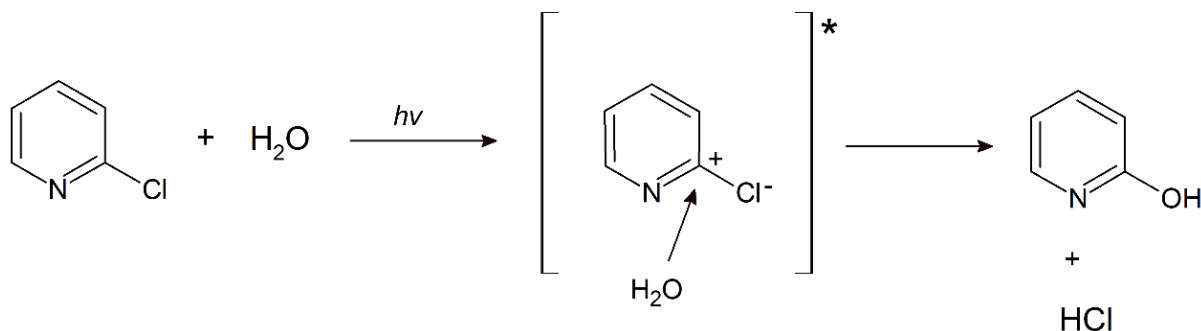
Při posuzování genotoxicity směsi produktů této degradace bylo zjištěno, že ačkoliv jednotlivé sloučeniny genotoxické nejsou, jistá genotoxická aktivita se zde projevila. Je možné, že se jedná o synergický účinek směsi. Tato problematika je stále předmětem výzkumu [3].

2-bromopyridin a 2-iodpyridin (2-BPY, 2-FPY)

Sloučeniny 2-BPY a 2-IPY se podle publikovaných literárních zdrojů chovají pod vlivem UV záření obdobně jako 2-CPY. V případě 2-IPY se však objevuje vznik fotostabilní sloučeniny, což zatím u jiných 2-HalPYs nebylo zaznamenáno [51].

2-hydroxypyridin (2-HPY)

2-HPY je primárním produktem fotodegradace 2-CPY, 2-BPY a 2-IPY. Vznik této sloučeniny během působení záření o vlnové délce 254 nm znázorňuje obrázek 16:



Obrázek 16: Nástin vzniku 2-HPY během fotolytické degradace 2-CPY, převzato a upraveno z [60]

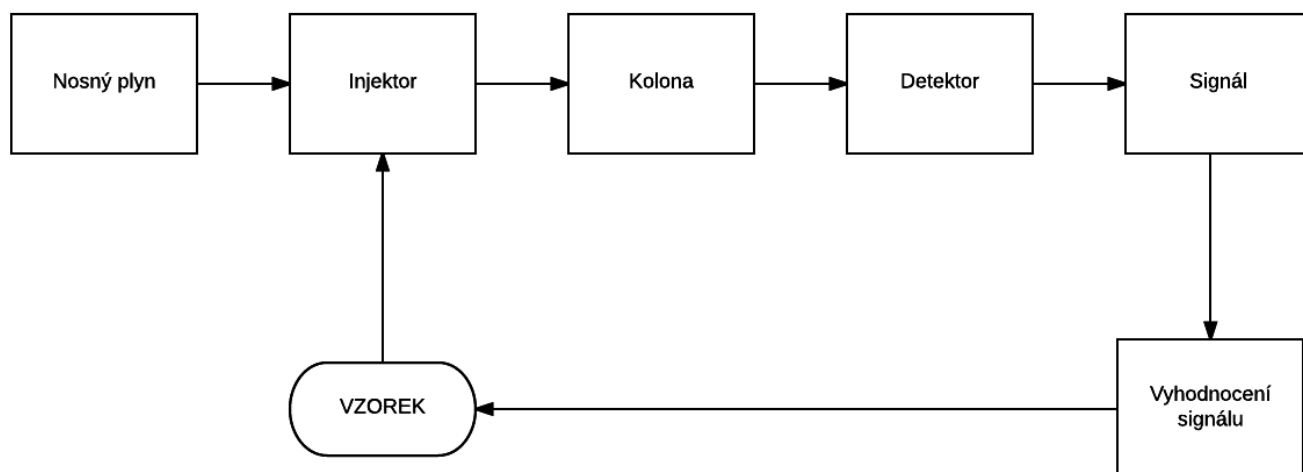
Při vystavení primární sloučeniny UV záření (254 nm), je rychlost jeho rozpadu velmi silně závislá na míchání, množství rozpuštěného kyslíku, pH a na přítomnosti dalších látek, které „vychytávají“ fotolyticky vznikající OH[•] radikály (například terc-butanol). Snížené pH a zvýšení obsahu rozpuštěného kyslíku příznivě ovlivňuje rychlost degradačního procesu. Pomocí fotodegradace je možné dosáhnout až úplné mineralizace [52,53].

2.7 Stanovení pyridinu pomocí plynové chromatografie

V současné době je k dispozici několik analytických metod umožňujících stanovení koncentrací pyridinu. V literatuře je nejčastěji doporučována kapalinová a plynová chromatografie. Vzhledem k vlastnostem pyridinu (jeho těkavosti) je vhodnější metodou plynová chromatografie (GC) [49,58,59].

GC je analytická technika, která umožňuje separaci látky na základě jejich rozdělení mezi dvě nemísitelné fáze, stacionární a mobilní. Mobilní fází je v případě plynové chromatografie netečný plyn poháněn. Stacionární fáze je uložena v koloně. Pomocí GC je možné sledovaný analyt identifikovat (kvalitativní analýza) a kvantifikovat (kvantitativní analýza). O jakou látku se jedná, se zjišťuje prostřednictvím retenčního času, který se hodnotí u zjišťovaného analytu i u standardu, a to za shodných chromatografických podmínek; pro kvantitativní stanovení se vypočítává plocha příslušného píku. Aplikace GC je použitelná pro široký rozsah koncentrací. Ve výsledném záznamu je možné pozorovat jak hlavní složky směsi (přes 10 %), tak stopová množství pohybující se v ppm až ppb [63].

Schematicky je plynový chromatograf znázorněn na obrázku 17, ze kterého je zřejmé, že je sestaven z několika různých částí, které jsou pro průběh separace nezbytné [63].



Obrázek 17: Schéma jednodimenzionálního plynového chromatografu, převzato a upraveno z [63]

2.7.1 Nosný plyn

Mobilní fází je v GC nosný plyn, jehož úkolem je transport analytu kolonou do detektoru. Nejčastěji se jedná o vodík, helium, případně dusík, argon nebo také oxid uhličitý, a to v závislosti na analyzované látce, koloně a typu detektoru. Plyn je uchováván v tlakových lahvích opatřených regulačním ventilem. Pro samotnou úspěšnou analýzu je velmi důležitá maximální možná čistota použitých plynů a co nejvíce konstantní průtok nosného plynu [63,64].

Pro zajištění konstantního průtoku plynu kolonou jsou využívány regulátory tlaku a průtoku nosného plynu [63].

2.7.2 Nástřik vzorku (injektor)

Plynová chromatografie vyžaduje, aby analyt kolonou prostupoval v plynném skupenství. Tento požadavek je limitujícím pro stanovení analyzovaných látek. Pomocí GC je možné analyzovat;

- plynné vzorky
 - bez úpravy nebo po zakoncentrování
- kapalné vzorky
 - bez úpravy – přímý nástřik nebo použití metody head-space
 - po převedení na těkavé sloučeniny pomocí chemické reakce (derivatizace)
- pevné vzorky
 - po rozpuštění ve vhodném rozpouštědle
 - po provedení derivatizace
 - po pyrolýze.

Pro minimalizaci četnosti chyb je preferován postup, obsahující co nejméně kroků úpravy vzorku [63].

Pro samotné dávkování vzorku do proudu mobilní fáze se používá injektor. Dávkovací systémy lze rozdělit do dvou základních skupin, na odpařovací a neodpařovací injektory. Mezi odpařovací patří injektory s děličem (*split*) a bez děliče toku (*splitless*). Děličové nástřiky jsou vhodné pro vzorky více koncentrované, protože do kolony se dostává jen malé procento zavedeného vzorku. Naopak bezděličové injektory nalézají své uplatnění ve stopové a ultrastopové analýze. Do skupiny neodpařovacích injektorů patří přímý nástřik na kolonu (*on column*). Vzorek je možné do přístroje aplikovat ručně, pomocí injekční stříkačky na malé objemy, nebo pomocí automatického dávkovače [65].

2.7.3 Kolona

K samotné separaci jednotlivých složek analytu dochází v koloně uložené v termostatu. Kolony mohou být náplňové nebo kapilární. Náplňové kolony vhodné pro GC jsou vyrobeny ze skla nebo z nerezové oceli a jsou naplněny stacionární fází, případně nosičem pokrytým stacionární fází. Příkladem takového nosiče je například křemelina. Stacionární fáze je volena v závislosti na vlastnostech analytu. Patří sem celá řada látek, od polárních až po nepolární. V případě kapilárních kolon je stacionární fáze nanášena ve velmi tenké vrstvě na vnitřní stěnu kapiláry. Zvenku jsou tyto kapilární kolony potaženy vrstvou polyimidu, chránící kolonu. Nejčastěji používanými stacionárními fázemi jsou polysiloxany nebo aryleny [66].

2.7.4 Detektor

Detektor je poslední částí chromatografu, která je umístěna na výstupu z kolony. Detektor převádí některou z vlastností analytu, ať již fyzikálních nebo chemických, na měřitelný signál. Tento signál je zpravidla elektrického charakteru. Nejvýznamnější detektory jsou následující.

Tepelně vodivostní detektor -TCD (*Thermal Conductivity Detector*); jak název napovídá, vychází z měření změn tepelné vodivosti nosného plynu a zaznamenává změny vzniklé v případě přítomnosti analytu. Tento univerzální detektor obsahuje dvě komory; jednu, referenční, protéká konstantním průtokem nosný plyn, zatímco druhá, měrná komora, je napojena na výstup z kolony. V obou se nachází žhavené vlákno. Detekce je založena na měření změn odporu měrného vlákna, které je uloženo v prostředí o jisté teplotní vodivosti a zároveň jím prochází elektrický proud. Minimální detekovatelné množství (MDM) se pohybuje mezi 5 až 50 ng. Lineární rozsah detektoru je 10^5 . Vzhledem k potřebě relativně velkých objemů plynu, není TCD zcela vhodný pro kombinaci a kapilárními kolonami [63,66].

Plamenově ionizační detektor – FID (*Flame Ionization Detector*) je v podstatě drobný hořák posazený na konec analytické kolony. V kyslíko-vodíkovém plameni, který se nachází mezi dvěma elektrodami, dochází k ionizaci molekul eluovaných z kolony. Pokud nejsou přítomny takto vzniklé ionty, je vodivost samotného plamene velmi malá, avšak již při stopovém množství uhlovodíků se výrazně zvýší. Tento detektor je selektivní pro vazbu C-H a jeho MDM detektoru je 0,1–1 ng. Lineární rozsah je 10^5 – 10^6 . Jako pomocné plyny se využívají vodík jako palivo, vzduch, který je v roli oxidovadla a ionizaci zlepšuje takzvaný make-up plyn (dusík) [63,66,67].

Termoionizační detektor – TID (*Thermo Ionization Detector*) obsahuje vyhřívané keramické tělíčko napuštěné solí alkalického kovu (CsCl, RbCl) posazené mezi ústím z kolony a sběrnou elektrodou. Účinkem tepelné energie se halogenid rozpadá a vznikají ionty. TID využívá měření proudu procházejícího mezi polarizovanými elektrodami, který je úměrný koncentraci iontů alkalického kovu v prostoru detektoru. V přítomnosti látek s obsahem N nebo P dochází k reakci s ionty a dojde ke změně v procházejícím ionizačním proudu. Tento detektor je proto selektivní pro sloučeniny s obsahem dusíku a fosforu a proto je vhodný pro detekci pesticidů. Selektivita se dá měnit mezi těmito dvěma prvky pomocí změny polarity některé z elektrod. Pro dusík je hodnota MDM 5–50 pg a pro fosfor 1–5 pg. Lineární rozsah se pohybuje v rozmezí 10^4 – 10^5 . Pomocné plyny jsou podobné jako u FID [66,67].

Detektor elektronového záchytu – ECD (*Electron Capture Detector*) využívá tvorby záporně nabitých iontů vzniklých z analytu zachycením nízkoenergetického elektronu. Jako zdroj primárních elektronů se používá β zářič (nejčastěji ^{63}Ni). Detektor tvoří komora potažená na vnitřní stěně β zářičem; do této komory ústí konec kolony. Ve vnitřním prostoru je napuštěn dusík, působící zde jako brzdný plyn, protože zpomaluje vysokoenergetické elektrony za vzniku pomalých elektronů. Tyto elektrony jsou pak zachyceny elektronegativními atomy, funkčními skupinami nebo molekulami, což má za následek pokles naměřeného procházejícího proudu. Detektor je selektivní pro sloučeniny s halogeny a nitroderiváty. MDM tohoto detektoru je přibližně 50 fg, což je pro některá stanovení srovnatelné s často využívanou detekcí pomocí hmotnostního spektrometru. Lineární rozsah ECD je 10^3 [63,66,67].

Detekce pomocí hmotnostního spektrometru – MS (*Mass Spectrometric Detector*)
Hmotnostní spektrometrie a plynová chromatografie tvoří velmi časté tandemové spojení využívající výhod chromatografie k dělení složek směsi a stanovení poměru m/z jednotlivých složek, což je ideální k identifikaci sloučeniny. Zároveň jsou eliminovány slabiny těchto jednotlivých technik. Hmotnostní spektrometr je složen z několika základních součástí, kterými jsou vakuový systém, iontový zdroj, analyzátor, detektor a vyhodnocovacího zařízení. V současné době je na trhu celá řada různých analyzátorů MS založených na rozmanitých principech. Mezi nejvýznamnější patří analyzátor doby letu (TOF), kvadrupol, 3D-iontová past, lineární iontová past, iontová cyklotronová rezonance (ICR) a orbitrap. Každý z těchto analyzátorů má své výhody, slabiny a meze detekce [68].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie, přístroje a další vybavení

3.1.1 Chemikálie, standardy a technické plyny

- pyridin; analytický standard, Sigma-Aldrich ($\geq 99,9\%$), Německo
- pyridin p.a.; Lach-Ner (99,5%), Česká republika
- peroxid vodíku p.a.; Penta (30%), Česká republika
- ethanol; absolutní, pro analýzu, Merk, Německo
- aceton p.a.: Sigma-Aldrich ($\geq 99,5\%$), Německo
- kyselina chromsírová, připraveno na FCH VUT v Brně, Česká republika
- Milli-Q voda
- Technické plyny:
 - Vodík: čistota 5.5, SIAD, Česká republika
 - Dusík: čistota 4.7, SIAD, Česká republika
 - Technický vzduch: SIAD, Česká republika

3.1.2 Přístroje, vybavení a jiná zařízení

- laboratorní jednotka s UV lampou

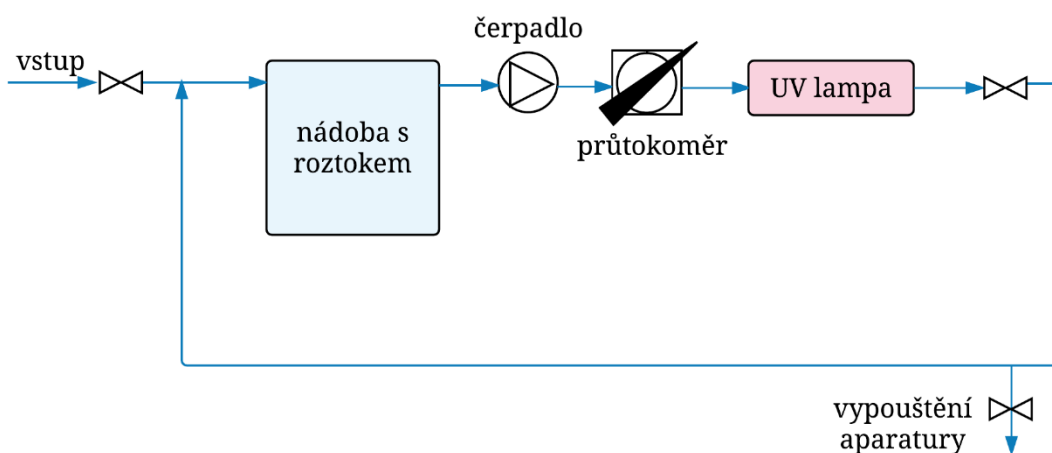
UV lampa: Ultraviolet Water Sterilizer UV-HR 60, Aquaphor, U.S.A.

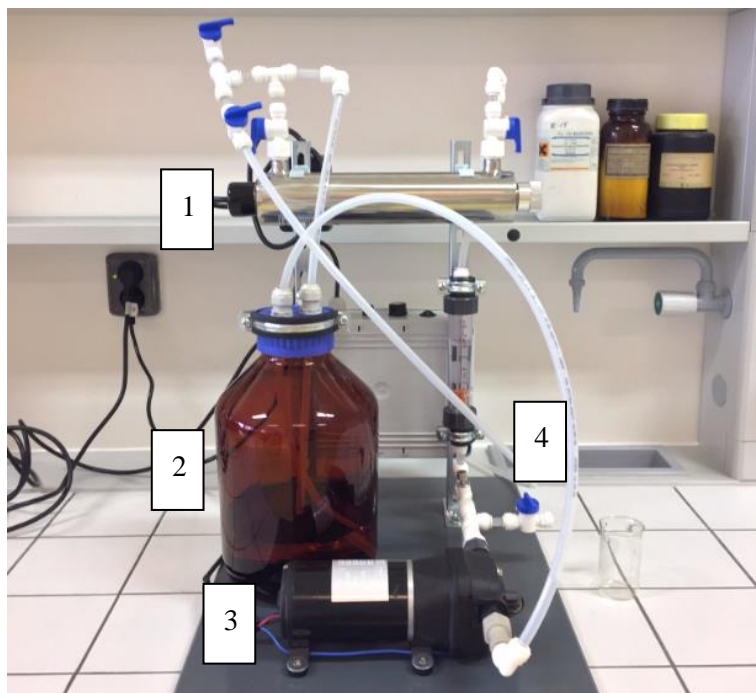
(rtuťová výbojka emitující $\lambda = 254 \text{ nm}$)

čerpadlo: RM ECO 14 0.1 – membránové čerpadlo

PCD 283BRS – peristaltické čerpadlo

schéma jednotky:





Obrázek 18: Jednotka s UV lampou (1- UV lampa v pouzdře, 2- zásobní láhev, 3- čerpadlo, 4- ventil pro odběr vzorku)

➤ **plynový chromatograf**

typ: HP 5890 Series II, U.S.A.

kolona: Zebron ZB-624 kapilární GC kolona, 60 m x 0,32 mm x 1,80 μm, Phenomenex, U.S.A.
(stacionární fáze: 6% Kyanopropylfenyl, 94% Dimethylpolysiloxan)

detektor: FID



Obrázek 19: Plynový chromatograf HP 5890 Series II

- **zařízení pro přípravu Milli-Q vody;** Milli-Q® Academic, Francie
- **UV-Vis spektrofotometr;** Specord® 50 PLUS, Německo
- **ultrazvukový čistič;** Ultrasonic Compact Cleaner TESON 4, Tesla, Česká republika
- **standardní laboratorní vybavení** (laboratorní sklo, vialky, septa, víčka, ...)
- **software**
 - GC 5890 Serie II (online): Method & Run Control, U.S.A.
 - GC 5890 Series II (offline): Data analysis, U.S.A.
 - MS Excel 2003 (2016), MS Word 2003 (2016), Microsoft, U.S.A.

3.2 Pracovní postup

3.2.1 Kalibrace

Kalibrační roztoky byly připraveny v odměrných baňkách z analytického standardu pyridinu ($\geq 99,9\%$). Koncentrace zvolené pro jednotlivé body kalibrační křivky byly následující: 5, 10, 25, 50, 100, 250 a 500 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

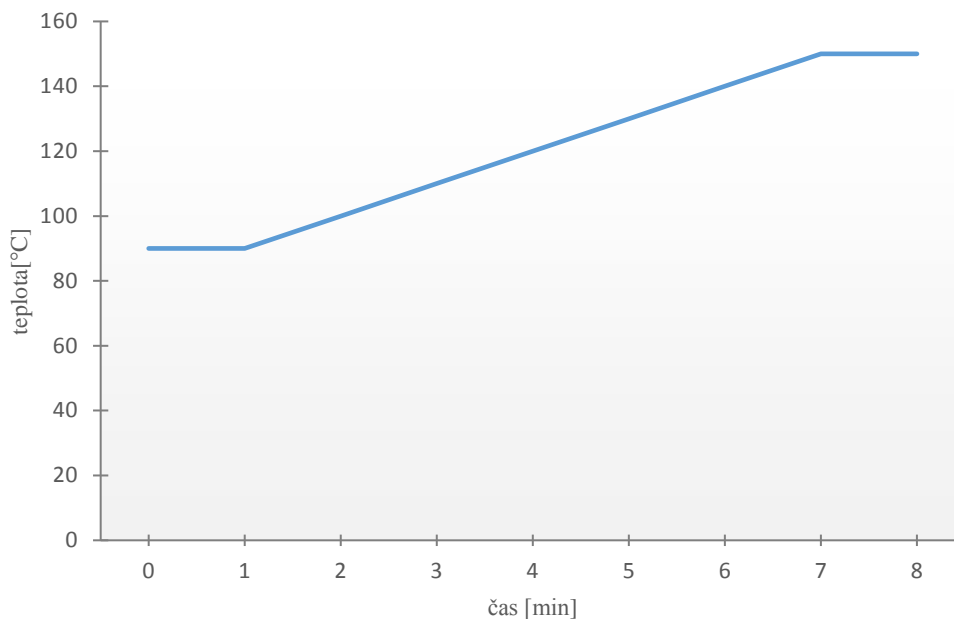
Nastavení plynového chromatografu bylo shodné při analýze standardů a vzorků a je přehledně uvedeno v tabulce 8 a 9. Teplotní program analýzy je znázorněn na grafu 2.

Tabulka 8: Nastavení plynového chromatografu

Objem dávkovaného vzorku	1 μl
Teplota injektoru	200 °C
Mód nástřiku	s děličem toku
Metoda nástřiku	automatický dávkovač
Nosný plyn	H ₂
Průtok nosného plynu	35 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Nastavení průtoku	konstantní průtok
Make up	N ₂
Průtok make up plynu	25 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Průtok vzduchu	35 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$
Oplachové rozpouštědlo	ethanol, Milli-Q voda

Tabulka 9: Teplotní program

Teplotní krok [°C/min]	Teplota [°C]	Držení [min]
-	90	1
10	150	-
-	150	1



Graf 2: Závislost teploty na čase teplotního programu

3.2.2 Standardní měření

Do pěti litrové skleněné nádoby z tmavého skla byl umístěn připravený roztok pyridinu v Milli-Q vodě o požadované koncentraci a byl odebrán první vzorek v čase $t = 0$. V případě použití H_2O_2 bylo nadávkováno požadované množství peroxidu vodíku. Tímto roztokem byla napuštěna aparatura a zároveň vytlačena destilovaná voda nacházející se v aparatuře mimo měření. První odčerpaný litr a půl proto nebyl vrácen do nádoby, ale po průchodu reaktorem s UV lampou vypuštěn. Následně byl cyklus uzavřen a zbytek připraveného roztoku cirkuloval aparaturou. V momentě uzavření cyklu byla spuštěna UV lampa a byl měřen čas působení UV záření. Další vzorky byly odebrány v časech 10, 20, 30, 60, 120 a 180 minut od spuštění UV lampy. Všechny tyto vzorky byly analyzovány pomocí plynového chromatografu za stejných podmínek, jako probíhalo měření kalibrační závislosti.

V období poruchy automatického dávkovače bylo třeba dávkovat vzorek ručně pomocí mikrostříkačky Hamilton (celkový objem $10 \mu\text{l}$). Mezi jednotlivým dávkováním byla stříkačka 10x propláchnuta ethanolem a 3x Milli-Q vodou.

Všechny vzorky byly paralelně měřeny 3x. Plocha píku pro výpočet koncentrace pyridinu ve vzorku byla vypočtena jako aritmetický průměr těchto tří měření. Koncentrace byla následně vypočtena standardně z rovnice kalibrační přímky.

3.2.3 Změření absorpčního spektra pyridinu

Pro změření absorpčního spektra pyridinu byl použit analytický standart pyridinu ($\geq 99,9\%$). Měření bylo vztaheno na destilovanou vodu. Do kyvety bylo nadávkováno několik kapek pyridinového standardu. Vzhledem ke zjištěné velmi vysoké absorbanci sloučeniny bylo provedeno několikanásobné ředění odstraněním vzorku z kyvety a doplněním pouze destilovanou vodou. Za takovýchto podmínek byla naměřena absorbance mezi 190 až 400 nm.

3.2.4 Stanovení meze detekce a meze kvantifikace

Mez detekce (LOD – *Limit of Detection*) a mez kvantifikace (LOQ – *Limit of Quantification*) jsou významnými analytickými parametry. Jejich význam je tím větší, čím menší koncentrace analytů je třeba stanovit. Výpočet těchto hodnot je při stopové a ultrastopové analýze naprosto nezbytné.

Mez detekce odpovídá koncentraci analytu, pro kterou je analytický signál rozeznatelný od šumu. V separačních metodách je mez detekce vyjádřena jako trojnásobek šumu základní linie [69]:

$$LOD = \frac{3 \cdot h_n}{x} \quad (36)$$

h_n – šum na základní linii

x – směrnice kalibrační křivky

Mez kvantifikace, nebo také mez stanovitelnosti, odpovídá koncentraci, při které je přesnost stanovení dostatečná pro kvantitativní vyhodnocení. Jedná se o koncentraci vyvolávající odezvu odpovídající desetinásobku šumu základní linie [69]:

$$LOQ = \frac{10 \cdot h_n}{x} \quad (37)$$

Ke stanovení LOD a LOQ byla naměřena a sestrojena kalibrační závislost podle výše popsaného postupu. Zjištěná směrnice kalibrační přímky byla použita k výpočtu obou hodnot. Výsledky jsou uvedeny v kapitole 4 “Výsledky a diskuze”.

3.2.5 Stanovení opakovatelnosti

Opakovatelnost měření je další metrologickou vlastností metody. Jedná se o těsnost souhlasu mezi jednotlivými výsledky nezávislých měření. Měření je provedeno za podmínek opakovatelnosti tehdy, pokud byla použita stejná metoda, měření prováděla stejná osoba na stejném přístroji a místě v krátkém časovém intervalu [70].

Pro určení opakovatelnosti metody bylo provedeno měření pěti vzorků odebraných v čase $t = 0$ min a v čase $t = 180$ min při experimentu o koncentraci pyridinu $400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ s přídavkem 12 ml H_2O_2 za průtoku $400 \text{ l} \cdot \text{hod}^{-1}$. Opakovatelnost byla potom vypočtena z naměřených hodnot jako relativní směrodatná odchylka.

3.2.6 Čištění laboratorního skla

Skleněné vialky, které byly použity pro měření, bylo zapotřebí důkladně vyčistit, aby nedošlo ke kontaminaci vzorků. Vzhledem k tomu, že se v laboratoři provádí stopová a ultrastopová analýza, je nezbytné důkladné odstranění reziduí analyzovaných vzorků.

Vialky byly zbaveny popisků a etiket, umístěny do nádoby a zality acetonem (p.a.). V acetonu byly ponechány po dobu 15-20 minut za současného ponoření do ultrazvukové lázně. Následně byly ponechány na vzduchu, dokud zcela neuschly. Potom byly všechny vialky naloženy do kyseliny chromsírové, a to po dobu nejméně 24 hodin a poté důkladně omyty destilovanou vodou. Po uschnutí na vzduchu byly ponechány ve vypalovací peci při teplotě $450 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 4 hodin.

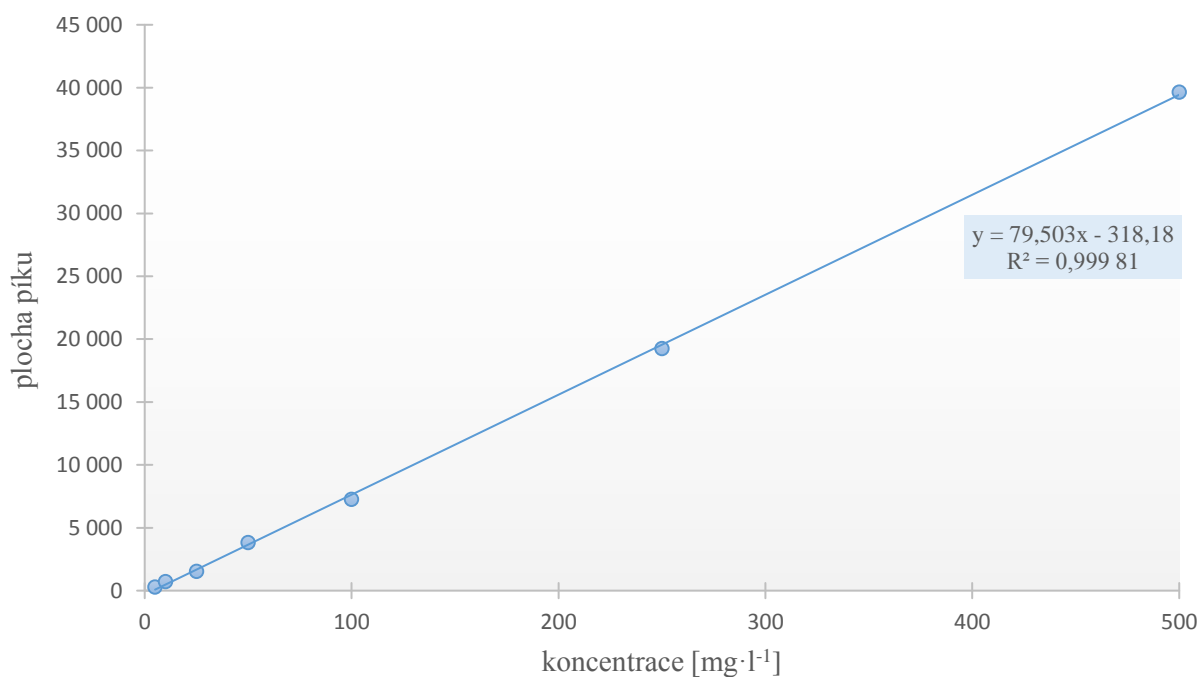
4. Výsledky a diskuze

4.1 Kalibrace GC-FID

Hodnoty pro vyhodnocení kalibrační závislosti shrnuje tabulka 10. Kalibrační přímka je zaznamenána v grafu 3 společně s rovnicí přímky a hodnotou regrese.

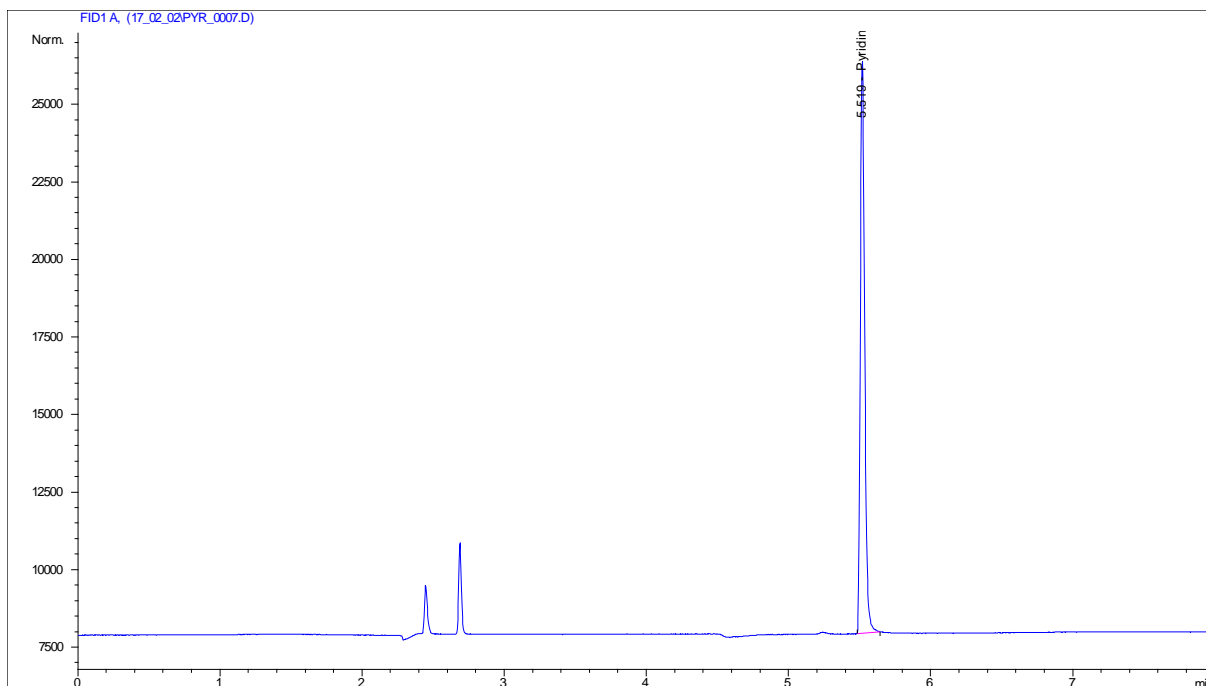
Tabulka 10: Vyhodnocení kalibrační závislosti

Koncentrace (mg·l ⁻¹)	Průměrná plocha píku
5	288,0
10	702,3
25	1 534,6
50	3 827,2
100	7 259,8
250	19 247,9
500	39 645,7



Graf 3: Kalibrační závislost pyridinu

Na obrázku 20 je chromatogram standardu posledního bodu kalibrace, tj. standardu o koncentraci $c = 500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Pík odpovídající pyridinu je eluován v čase $t = 5,5 \text{ min}$, další dva píky eluované mezi druhou a třetí minutou odpovídají methanolu a ethanolu. Ethanol je na chromatogramu vidět jako použité oplachové rozpouštědlo. Celá analýza jednoho vzorku trvala, včetně chlazení na počáteční teplotu teplotního programu, 10 minut.



Obrázek 20: Chromatogram posledního bodu kalibrace ($c = 500 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

4.2 Výpočet LOD a LOQ

Na základě naměřených dat pro sestavení kalibrační závislosti byly stanoveny hodnoty LOQ a LOD podle postupu uvedeného v části 3.2.4. Protože směrnice kalibrační přímky byla 79,503 a hodnota šumu 17,34, výsledné hodnoty jsou následující:

$$LOD = \frac{3 \cdot 17,34}{79,503} = 0,6543 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$$

$$LOQ = \frac{10 \cdot 17,34}{79,503} = 2,1810 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$$

4.3 Opakovatelnost měření

Opakovatelnost měření byla vyhodnocena jako relativní směrodatná odchylka po změření 5 vzorků odebraných v čase $t = 0 \text{ min}$ a $t = 180 \text{ min}$, s koncentrací pyridinu $400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ s přídavkem 12 ml H_2O_2 za průtoku $400 \text{ l} \cdot \text{hod}^{-1}$. K výpočtu byl použit program Excel MS 2016. Hodnota opakovatelnosti experimentu byla stanovena na 1,41 % pro $t = 0 \text{ min}$ a 2,08 % pro $t = 180 \text{ min}$.

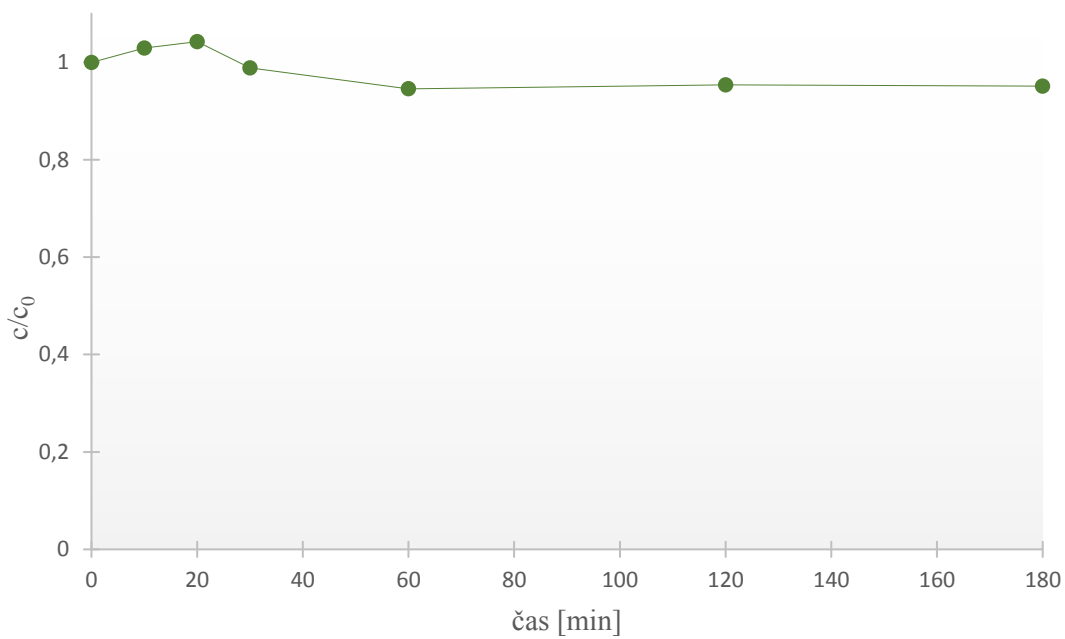
4.4 Výsledky jednotlivých měření

4.4.1 Degradace pyridinu působením pouze UV záření

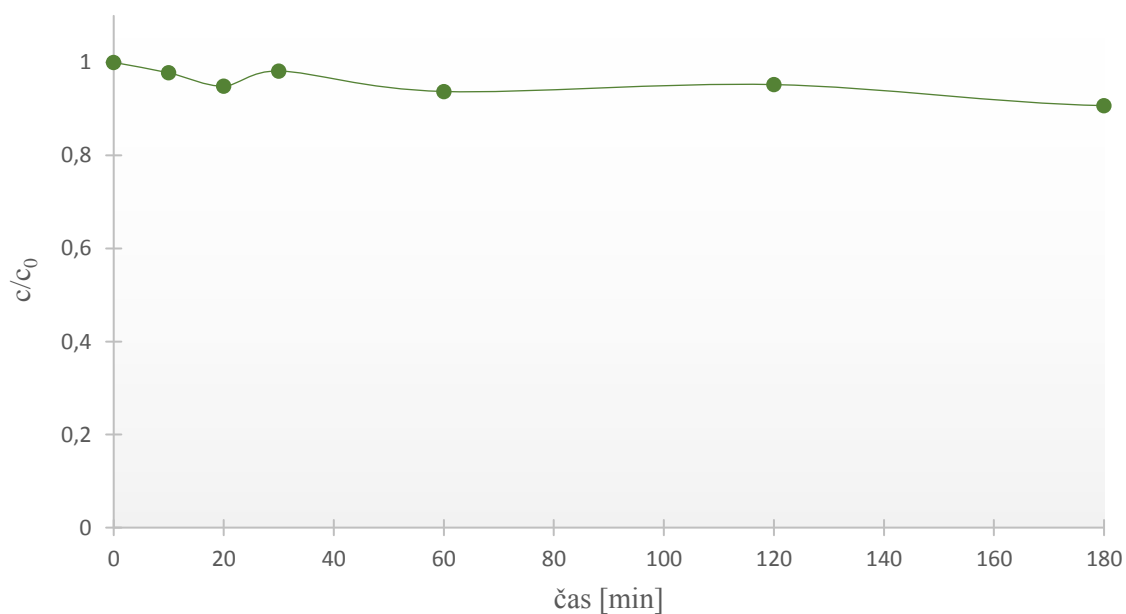
V případě hodnocení fotodegradability pyridinu za použití pouze UV záření, a to bez přídavku H_2O_2 , nebyl ani po třech hodinách pokusu zaznamenán významnější pokles koncentrace. Průměrná hodnota poměru počáteční koncentrace ku konečné koncentraci (c/c_0) byla vypočtena na 0,95, což

odpovídá poklesu koncentrace o 5 %. Průměrné hodnoty poměru c/c_0 v čase jsou graficky znázorněny (graf 4).

Úbytek koncentrace pyridinu nebyl zaznamenán ani při zvýšení koncentrace pyridinu na $800 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ nebo na $1\,200 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. V případě snížení koncentrace pyridinu na $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ se sice účinnost nepatrně zvýšila, avšak ani po třech hodinách působení nepřesáhla 10 % (graf 5).



Graf 4: Degradace pyridinu ($400 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) bez přidaného H_2O_2



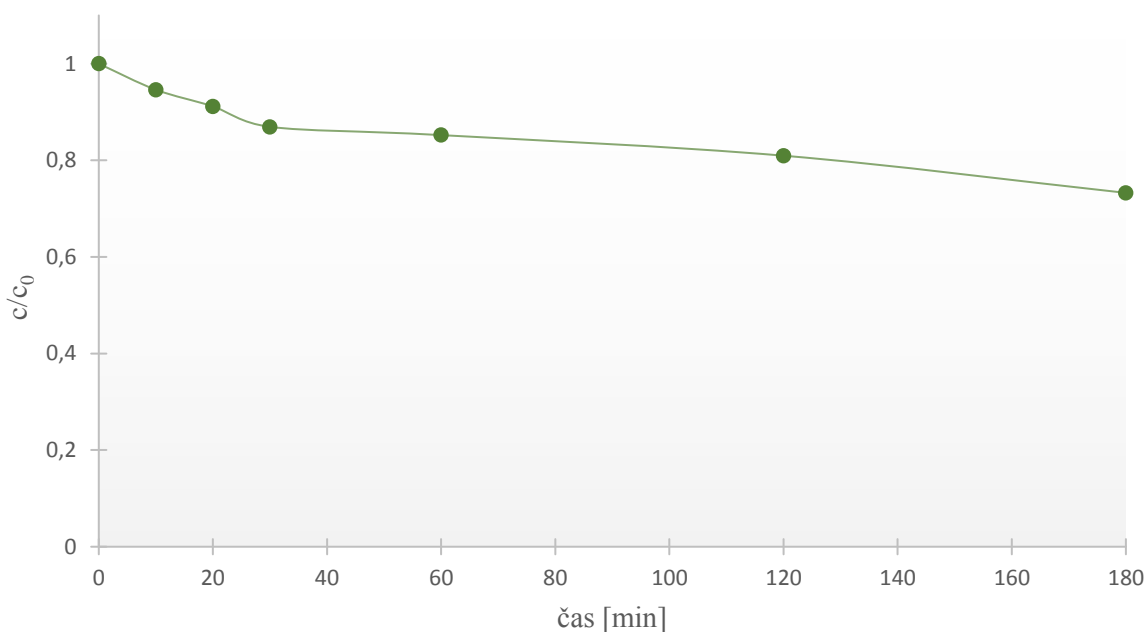
Graf 5: Degradace pyridinu ($100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) bez přidaného H_2O_2

4.4.2 Degradace pyridinu působením UV záření a dávky H₂O₂

Dále byl zkoumán vliv přidání dávky H₂O₂ do reakčního systému. Kombinace působení záření a dalšího oxidačního činidla obecně zvyšuje účinnost odstranění nežádoucích látek. Do pěti litrů připraveného roztoku byly dávkovány 2, 6 a 12 ml H₂O₂. Byla posuzována závislost poklesu koncentrace pyridinu (počáteční koncentrace 400 mg·l⁻¹) na množství přidaného peroxidu za průtoku 400 l·hod⁻¹ a také za sníženého průtoku 100 l·hod⁻¹.

❖ Dávka 2 ml H₂O₂, průtok 400 l·hod⁻¹

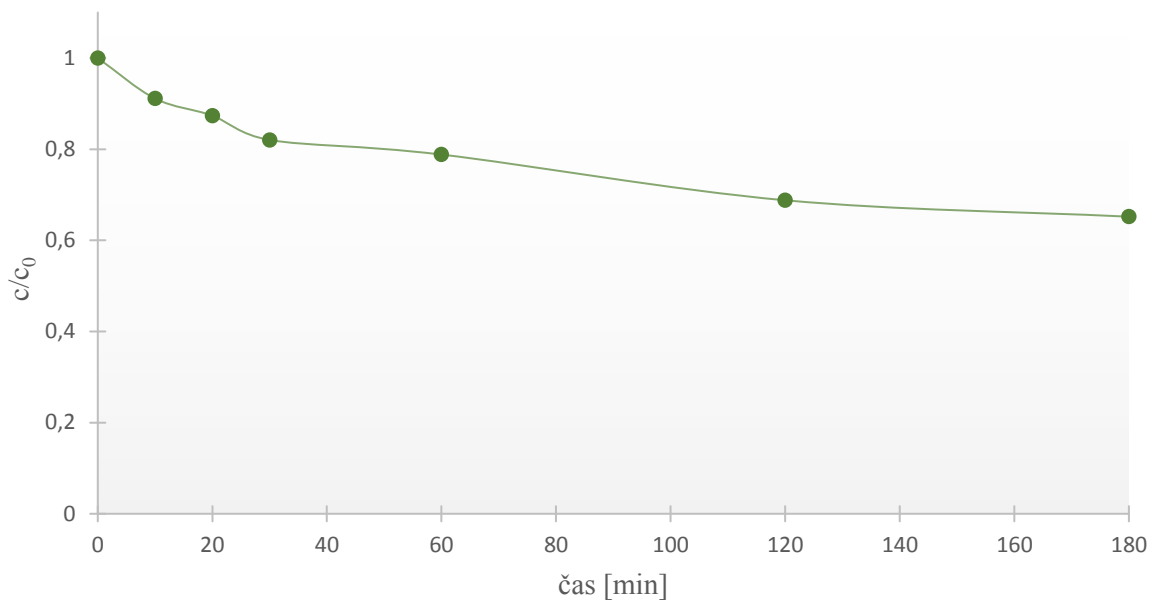
Dávka 2 ml peroxidu vodíku zvýšila, v porovnání s působením samotného UV záření, účinnost odstranění pyridinu. Počáteční koncentrace klesla na 73,26 %. Lze proto konstatovat, že došlo k odstranění 26,74 % původního znečištění. Časový průběh poklesu koncentrace pyridinu je znázorněn graficky (graf 6).



Graf 6: Časový průběh poklesu koncentrace pyridinu při dávce H₂O₂ 2 ml, průtok 400 l·hod⁻¹

❖ Dávka 6 ml H₂O₂, průtok 400 l·hod⁻¹

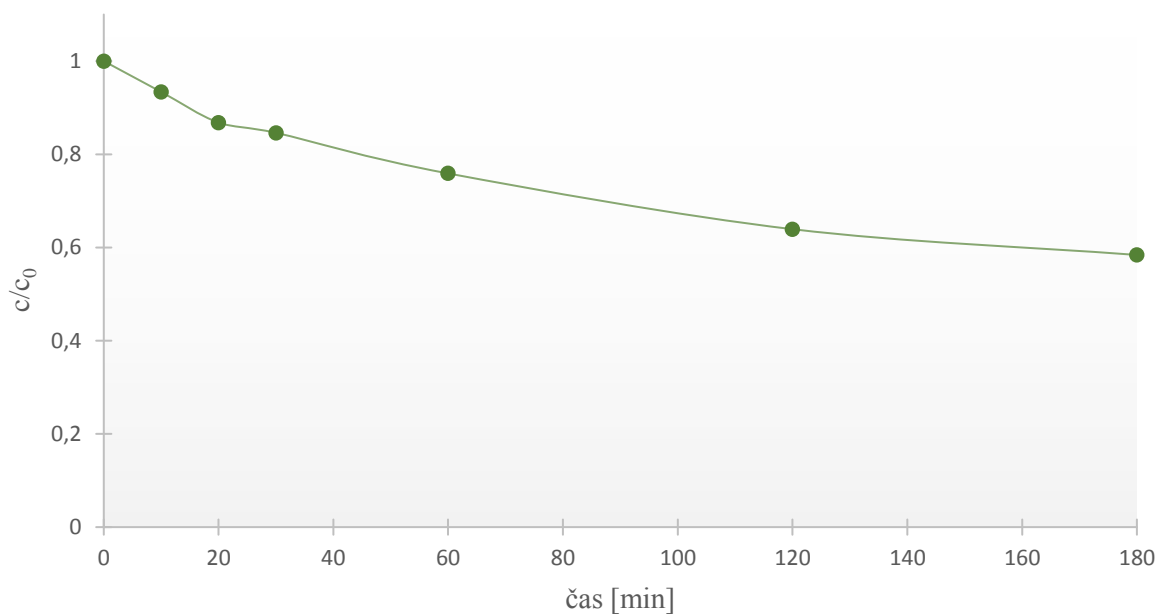
Za těchto podmínek došlo k poklesu počáteční koncentrace pyridinu na 65,19 %, což odpovídá odstranění 34,81 % původního znečištění. Časový průběh poklesu koncentrace pyridinu je znázorněn na grafu 7.



Graf 7: Časový průběh poklesu koncentrace pyridinu při dávce H_2O_2 6 ml, průtok $400\text{ l}\cdot\text{hod}^{-1}$

❖ **Dávka 12 ml H_2O_2 , průtok $400\text{ l}\cdot\text{hod}^{-1}$**

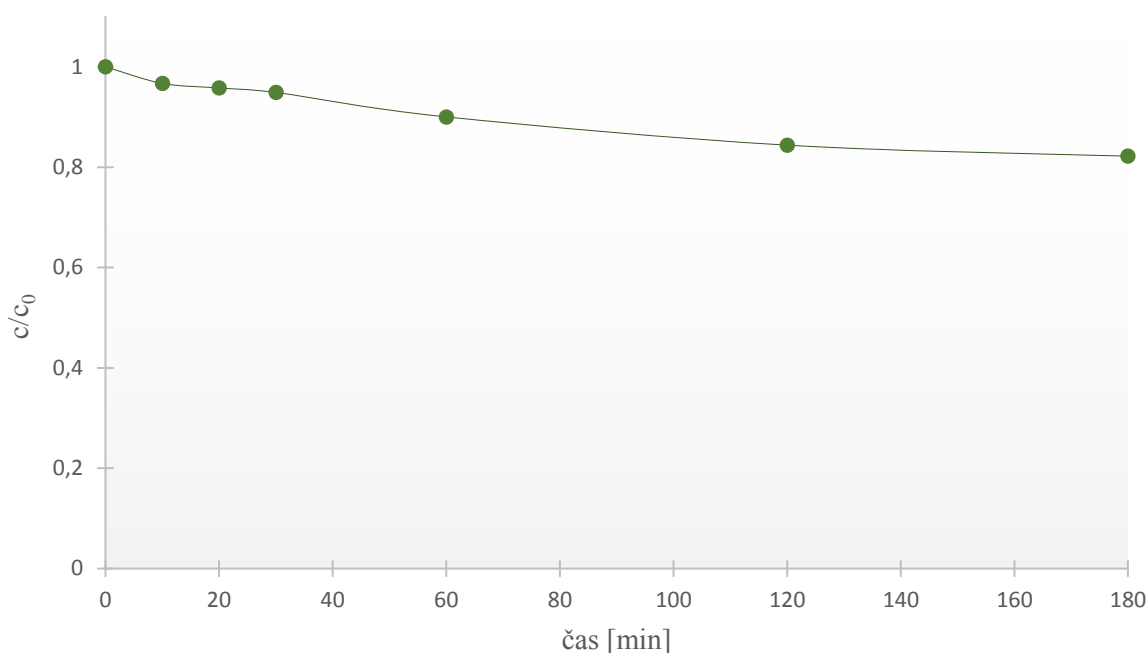
Zvýšením dávky peroxidu vodíku na 12 ml bylo dosaženo nejvyšší účinnosti odstranění sledované látky. Koncentrace pyridinu klesla na 58,40 % své původní hodnoty, což odpovídá odstranění 41,60 % znečištění. Je proto zřejmé, že účinnost procesu roste s dávkou H_2O_2 . Časový průběh fotochemické degradace pyridinu za těchto podmínek je prezentován na grafu 8.



Graf 8: Časový průběh poklesu koncentrace pyridinu při dávce H_2O_2 12 ml, průtok $400\text{ l}\cdot\text{hod}^{-1}$

❖ Dávka 2 ml H₂O₂, průtok 100 l·hod⁻¹

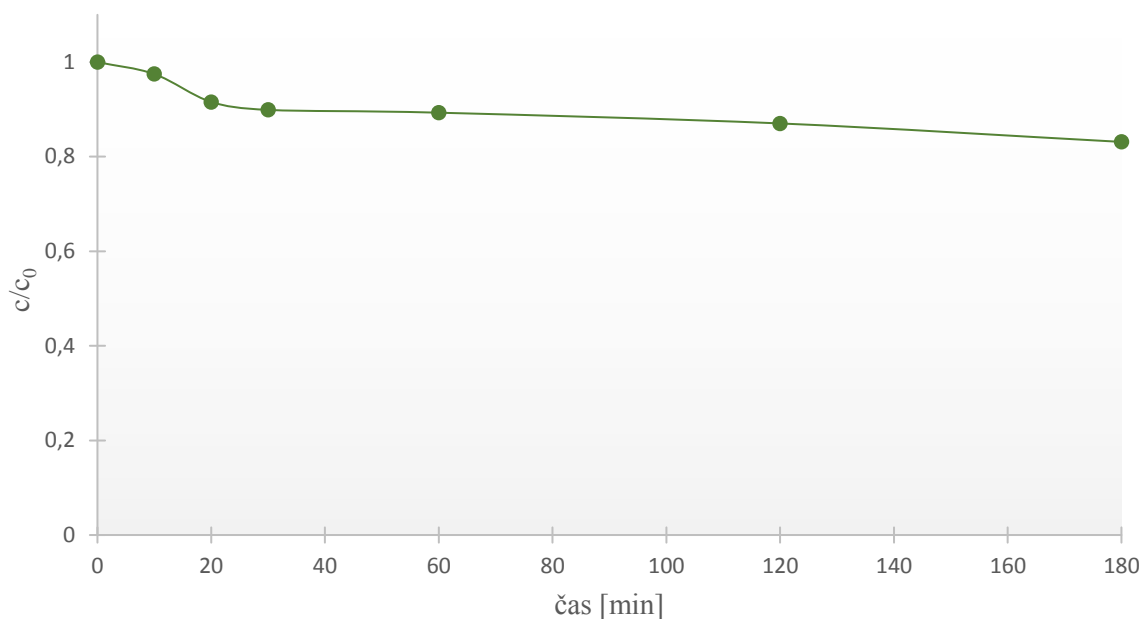
Snížením průtoku došlo ke změně stanovené účinnosti procesu. Za daných podmínek byl zaznamenán pokles koncentrace pyridinu na 82,20 %, což odpovídá odstranění 17,80 % znečištění. Účinnost procesu tak klesla o 33,43 % vzhledem ke stejným podmínkám při průtoku 400 l·hod⁻¹. Časový průběh této degradace je znázorněn graficky (graf 9).



Graf 9: Časový průběh poklesu koncentrace pyridinu při dávce H₂O₂ 2 ml, průtok 100 l·hod⁻¹

❖ Dávka 6 ml H₂O₂, průtok 100 l·hod⁻¹

Zvýšením dávky peroxidu vodíku se účinnost odstranění pyridinu jen nepatrně zvýšila. Počáteční koncentrace klesla na 81,12 %, tzn., že došlo k odstranění 18,88 % původního znečištění. Snížením průtoku se zhoršila účinnost procesu o 45,76 %. Grafické znázornění průběhů poklesu množství pyridinu je prezentováno na grafu 10.

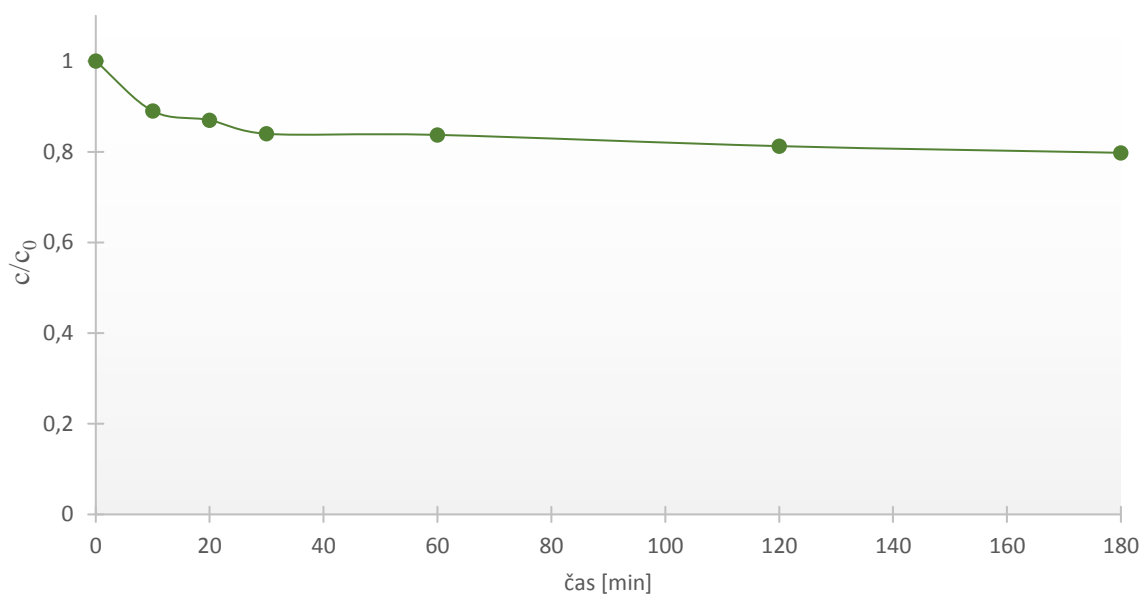


Graf 10: Časový průběh poklesu koncentrace pyridinu při dávce H_2O_2 6 ml, průtok $100\text{ l}\cdot\text{hod}^{-1}$

❖ Dávka 12 ml H_2O_2 , průtok $100\text{ l}\cdot\text{hod}^{-1}$

Přestože byla použita nevyšší sledovaná dávka peroxidu vodíku nebylo dosaženo podobných hodnot jako při průtoku $400\text{ l}\cdot\text{hod}^{-1}$. Množství pyridinu v roztoku kleslo na 79,28 % původní hodnoty; to znamená, že bylo odstraněno jen 20,22 % původního znečištění, což odpovídá snížení účinnosti procesu přibližně na polovinu (51,39 %), a to vzhledem k vyššímu průtoku.

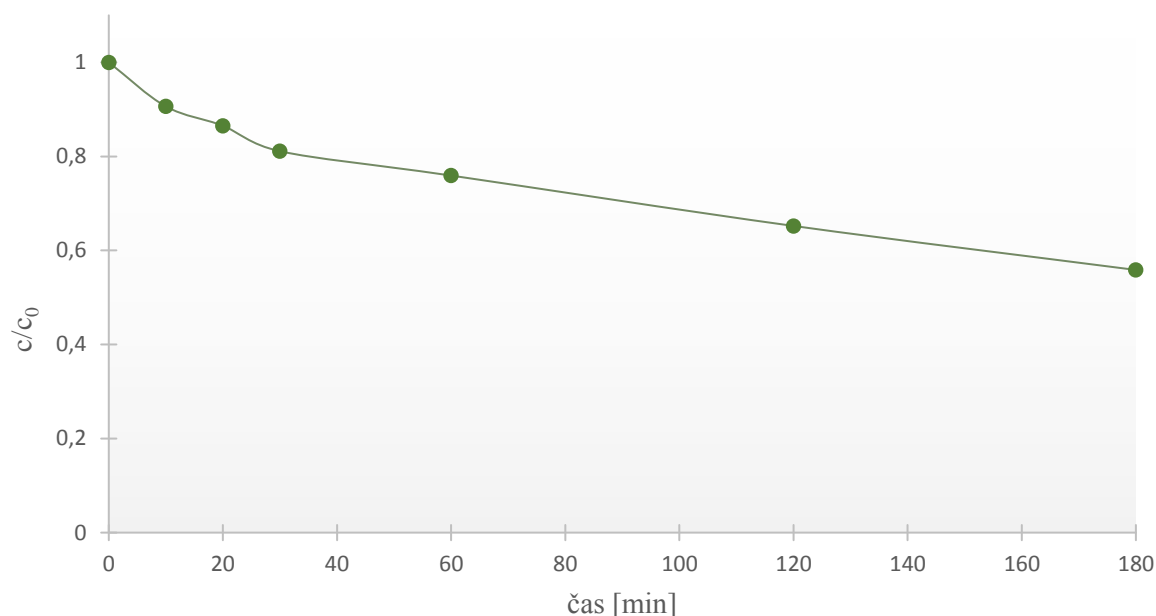
Průměrně se tak účinnost odstranění pyridinu ze sledovaného roztoku $400\text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ zhoršila snížením průtoku o 43,52 %. Důvodem poklesu je zřejmě nižší reálná kontaktní doba sledovaného roztoku s UV zářením.



Graf 11: Časový průběh poklesu koncentrace pyridinu při dávce H_2O_2 12 ml, průtok $100\text{ l}\cdot\text{hod}^{-1}$

❖ Dávka 12 ml H₂O₂, průtok 400 l·hod⁻¹ – vliv využití pitné vody

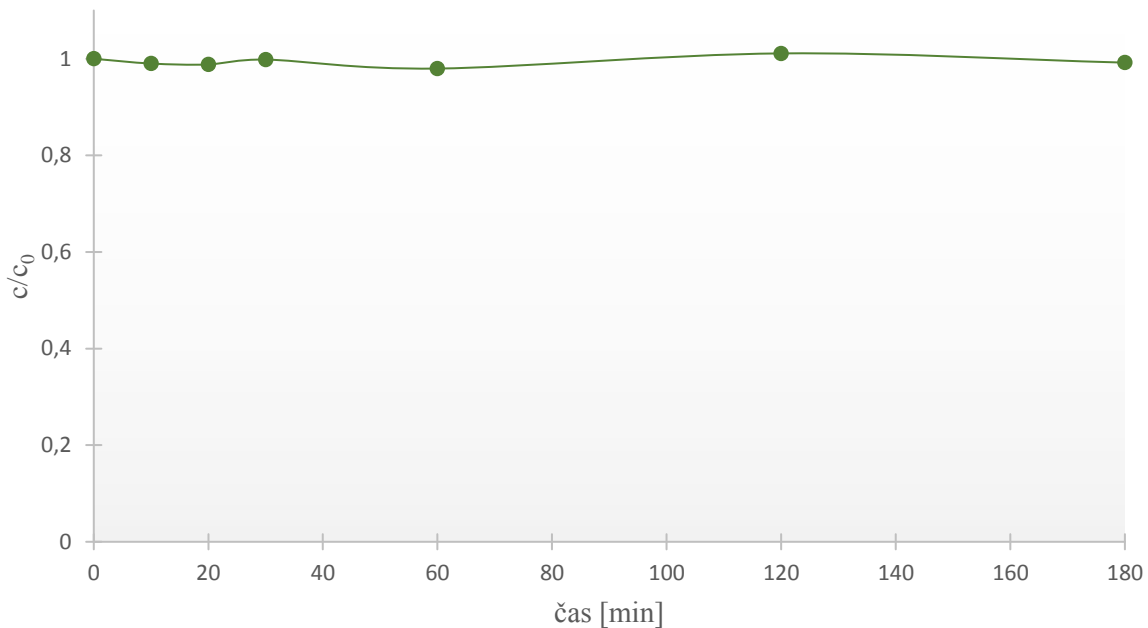
Pro posouzení vlivu použití Milli-Q vody byla provedena jedna série pokusů, a to ve vodě pitné. Pyridin byl přidán do vody odebrané z vodovodního kohoutku a byly aplikovány podmínky nejúčinnější varianty z předchozích měření. Při průtoku 400 l·hod⁻¹ a dávce peroxidu vodíku 12 ml bylo dosaženo poklesu koncentrace pyridinu na 55,85 %. Bylo tak odstraněno 44,15 % původního množství pyridinu. Vzhledem ke skutečnosti, že procentuální pokles koncentrace pyridinu je nepatrně vyšší než v případě použití Milli-Q vody, nebyl prokázán negativní vliv složek, nacházejících se v běžné pitné vodě, na proces.



Graf 12: Časový průběh poklesu koncentrace pyridinu při dávce H₂O₂ 12 ml, průtok 400 l·hod⁻¹, použití pitné vody z vodovodu

❖ Dávka 12 ml H₂O₂, průtok 400 l·hod⁻¹, bez UV záření

Byla posouzena možnost snižování množství pyridinu v systému vlivem samotného peroxidu vodíku. Po nadávkování peroxidu do systémů byl pokus proveden stejně jako předchozí, avšak UV lampa byla po dobu celých 180 minut vypnutá. Za takových podmínek klesla po třech hodinách koncentrace na 99,20 %, což odpovídá odstranění 0,80 % pyridinu ze systému. Lze proto konstatovat, že k poklesu koncentrace pyridinu za stejných podmínek, avšak bez využití UV záření, prakticky nedochází.



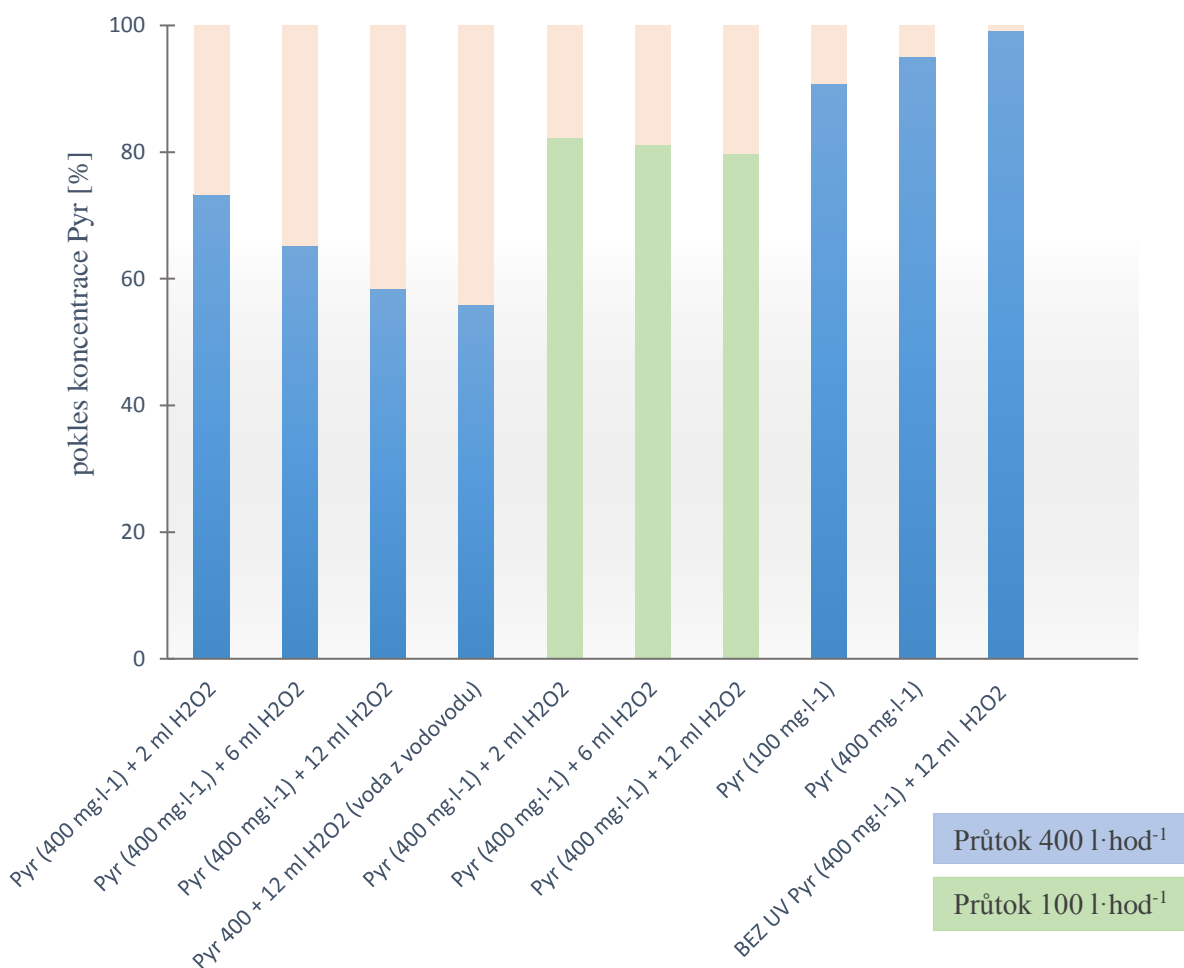
Graf 13: Časový průběh poklesu koncentrace pyridinu při dávce H_2O_2 12 ml, průtok $400 \text{ l}\cdot\text{hod}^{-1}$, bez použití UV záření

Výsledky jednotlivých souborů měření jsou shrnuty do tabulky 11. Ve všech případech, kdy docházelo k poklesu koncentrace pyridinu vzhledem k původní hodnotě, bylo pozorováno postupné zabarvení sledované vody. Z původního bezbarvého roztoku vznikal žlutě zabarvený roztok. Změna barvy je pravděpodobně způsobena degradačním produktem pyridinu. Tuto skutečnost potvrdil i pokus bez použití UV záření, kdy k zabarvení nedošlo a pokles koncentrace pyridinu byl pouze 0,80 %.

Tabulka 11: Porovnání účinnosti odstranění pyridinu ze systému pro jednotlivé podmínky měření

Parametry měření	Průtok [$\text{l}\cdot\text{hod}^{-2}$]	Zůstalo pyridinu	Odstranění
Pyr ($400 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 5 l) + 2 ml H_2O_2	400	73,26 %	26,74 %
Pyr ($400 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 5 l) + 6 ml H_2O_2		65,19 %	34,18 %
Pyr ($400 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 5 l) + 12 ml H_2O_2		58,40 %	42,60 %
Pyr 400 + 12 ml H_2O_2 pitná voda z vodovodu		55,85 %	44,15 %
Pyr ($400 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 5 l) + 2 ml H_2O_2	100	82,20 %	17,80 %
Pyr ($400 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 5 l) + 6 ml H_2O_2		81,12 %	18,80 %
Pyr ($400 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 5 l) + 12 ml H_2O_2		79,78 %	20,22 %
Pyr ($100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 5 l)	400	90,70 %	9,30 %
Pyr ($400 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 5 l)		95,00 %	5,00 %
Pyr ($400 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, 5 l) + 12 ml H_2O_2 bez UV		99,20 %	0,80 %

Na graf 14 je souhrnně znázorněn úbytek množství pyridinu v systému po třech hodinách provádění pokusu. Z grafu jednoznačně vyplývá, že účinnost procesu je silně ovlivněna reálným časem stráveným v kontaktu s UV zářením a dávkou peroxidu vodíku. Nicméně se nepodařilo dosáhnout poklesu koncentrace pyridinu o více jak 50 %. Významnější úbytky byly pozorovány až přibližně po hodině. Nejvýraznější pokles koncentrace byl zjištěn během prvních třiceti minut.



Graf 14: Porovnání účinností jednotlivých podmínek měření

Již zmiňované žluté zbarvení se objevovalo již během prvních deseti minut průběhu experimentu a po celou dobu nabíralo na intenzitě. Na obrázku 21 je uvedena fotografie vzorku odebraného po 180 minutách. V průběhu změny intenzity zbarvení nebyla pozorována žádná změna specifického zápachu roztoku po pyridinu. Zjištění sloučenin způsobujících změnu barvy bude předmětem dalšího zkoumání.



Obrázek 21: Zabarvení roztoku po 180 minutách experimentu

4.4.3 Výpočet rychlostních konstant

Studie zabývající se kinetikou AOP a fotodegradačními procesy polutantů využívají pro popis reakcí modely pro reakční kinetiku rovnic prvního nebo pseudo prvního řádu [71-76]. Výpočet rychlostní konstanty proto vychází z následující rovnice:

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (38)$$

V rovnici k odpovídá rychlostní konstantě a c je koncentrace pyridinu v každém okamžiku, kdy $t > 0$. Integrací rovnice AB vzniká vztah:

$$\ln(c) = -kt + \ln(c_0) \quad (39)$$

Další matematickou úpravou získáme tvar rovnice:

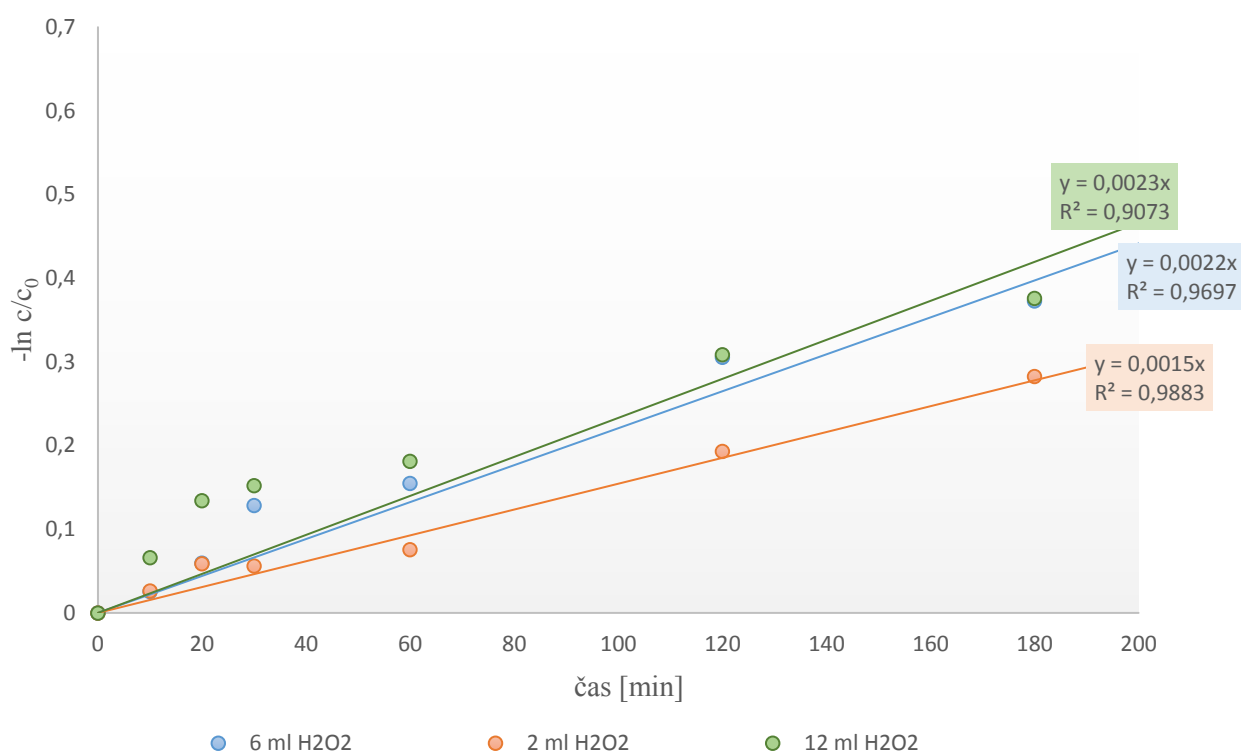
$$-\ln\left(\frac{c}{c_0}\right) = -kt \quad (40)$$

Grafem závislosti $-\ln(c/c_0)$ na čase je přímka. Směrnice k této přímky je rovna rychlostní konstantě. Rychlostní konstanty jednotlivých měření jsou shrnuty do tabulky 12. Protože bez dávky peroxidu vodíku pyridin významně nedegradoval, nejsou tyto hodnoty v tabulce uvedeny.

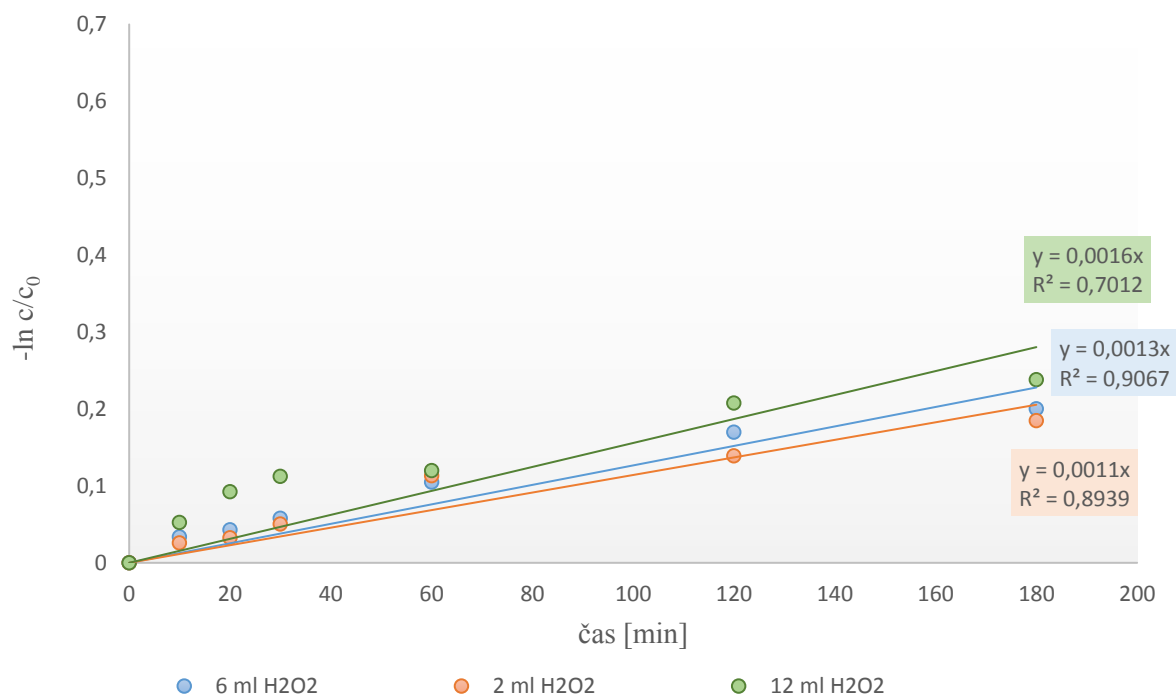
Tabulka 12: Přehled stanovených rychlostních konstant

Parametry měření	Průtok [$l \cdot \text{hod}^{-2}$]	Rychlostní konstanta k [min^{-1}]	R^2
Pyr ($400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 5 l) + 2 ml H_2O_2	400	0,0015	0,99
Pyr ($400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 5 l) + 6 ml H_2O_2		0,0022	0,97
Pyr ($400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 5 l) + 12 ml H_2O_2		0,0023	0,91
Pyr ($400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 5 l) + 12 ml H_2O_2 pitná voda z vodovodu		0,035	0,89
Pyr ($400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 5 l) + 2 ml H_2O_2	100	0,0011	0,89
Pyr ($400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 5 l) + 6 ml H_2O_2		0,0013	0,91
Pyr ($400 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, 5 l) + 12 ml H_2O_2		0,0016	0,70

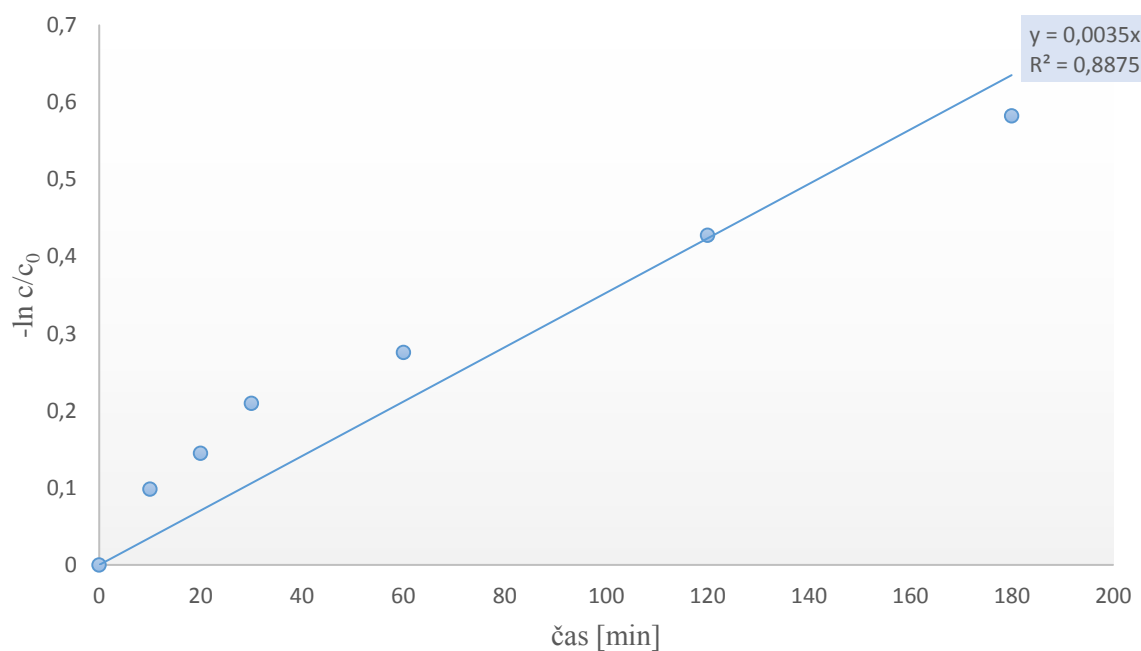
V grafech 15-17 jsou znázorněny výše popsané závislosti. Obecně platí, že čím větší úhel svírá přímka s osou x, tím rychleji probíhá odstranění pyridinu z roztoku. Z grafu 15 a 16 jednoznačně vyplývá, že rychlost a účinnost procesu závisí na dávce peroxidu a také na množství vzniklých hydroxylových radikálů v systému. Nejvyšší rychlostní konstanta byla stanovena pro dávku 12 ml H₂O₂ při průtoku 400 l·hod⁻², a to $k = 0,035 \text{ min}^{-1}$. Nejnižší stanovená hodnota byla zjištěna pro dávku 2 ml H₂O₂ při průtoku 100 l·hod⁻², a to $k = 0,011 \text{ min}^{-1}$. Lze proto konstatovat, že rychlostní konstanta procesu zjevně koreluje s jeho účinností.



Graf 15: Porovnání rychlosti degradace pyridinu o počáteční koncentraci 400 mg·l⁻¹ (5 l) s dávkou 2, 6 a 12 ml H₂O₂



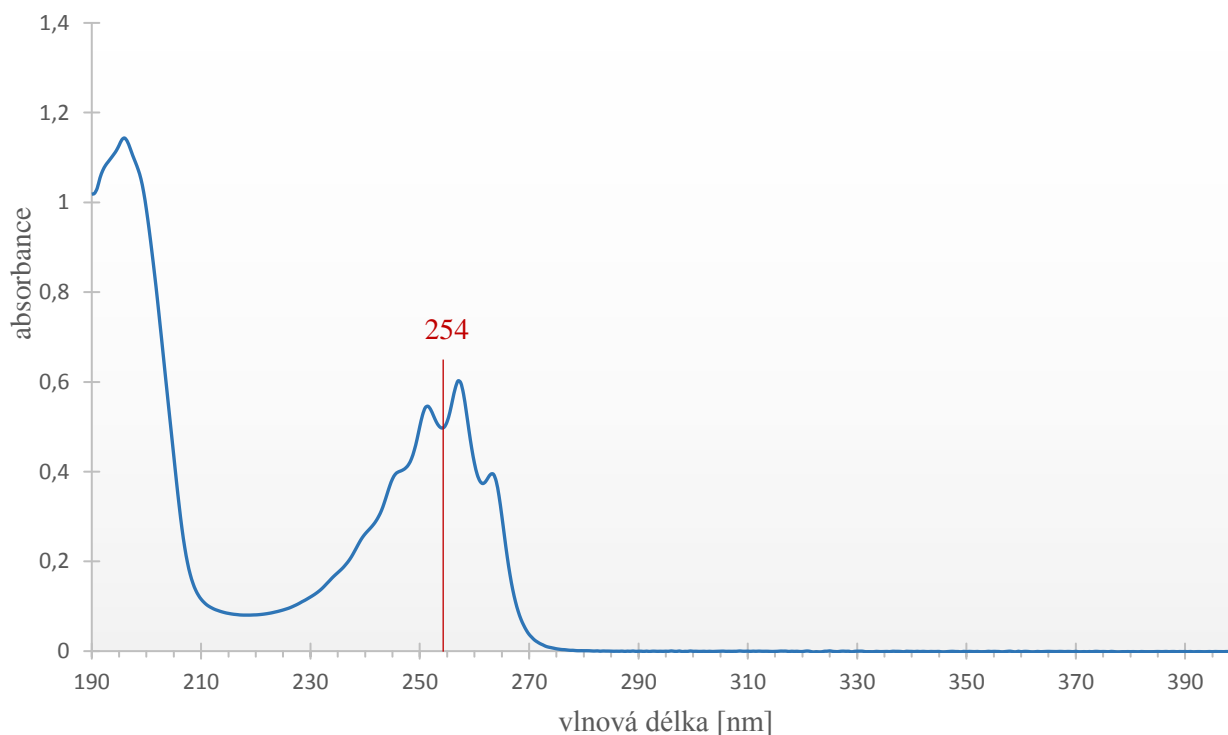
Graf 16: Porovnání rychlosti degradace pyridinu o počáteční koncentraci 400 mg·l⁻¹ (5 l) s dávkou 2, 6 a 12 ml H₂O₂, průtok 100 l·hod⁻¹



Graf 17: Stanovení rychlostní konstanty degradace pyridinu o počáteční koncentraci 400 mg·l⁻¹ (5 l) s dávkou 12 ml H₂O₂, průtok 400 l·hod⁻¹, v pitné vodě z vodovodu

4.4.4 Absorpční spektrum pyridinu

Naměřené absorpční spektrum pyridinu je graficky znázorněno v grafu 18. Z naměřených hodnot vyplývá, že v dané oblasti má pyridin absorpční maximum při 195 nm. Další významné oblasti absorpce jsou mezi 250 a 260 nm. Ve vlnových délkách nad 275 nm už k absorpci záření nedochází. Pro účely hodnocení experimentu byla významnou sledovanou vlnovou délkou $\lambda = 254$ nm, tj. vlnová délka emitována rtuťovými výbojkami.



Graf 18: Absorbance pyridinu

4.5 Porovnání naměřených hodnot s literaturou

Naměřené hodnoty byly porovnány s hodnotami získanými z experimentů, které byly provedeny v rámci výzkumu poklesu koncentrace pyridinu vlivem ultrazvuku a UV záření. U této studie byl roztok pyridinu o koncentraci $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ vystaven působení UV záření o vlnové délce $\lambda = 254$ nm. Po 60 minutách bylo odstraněno 60 % pyridinu z roztoku o koncentraci $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ a 90 % pyridinu z roztoku o koncentraci $10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Taková účinnost nebyla v případě použití našich podmínek dosažena ani v jednom experimentu [59].

Pokud bylo použito spojení UV/ H_2O_2 , je v literatuře uváděn pokles množství pyridinu o 99 % ($100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$) již během prvních pěti minut. Takto výraznému poklesu se ani jeden z námi provedených experimentů nepřiblížil.

Rozdíl mezi podmínkami prezentovanými v literatuře a podmínkami našeho experimentu byl nejen v počáteční koncentraci, která by mohla mít určitý vliv, ale také v jiném zásadním parametru. Tímto parametrem je samotné uspořádání systému. Úspěšnější experimenty byly provedeny v reaktoru,

kde byl veškerý roztok v kontaktu s UV zářením po celou dobu. V porovnání s tím průtokové uspořádání snižuje reálný čas kontaktu roztoku s UV zářením. To je dáno skutečností, že roztok v systému cirkuluje, což má za následek, že tráví určitý čas v zásobní nádobě a ve spojovacích hadicích. Při průtoku $400 \text{ l} \cdot \text{hod}^{-1}$ je podíl doby trvání experimentu a doby, kdy je roztok v přímém kontaktu se zářením, odhadován přibližně na 9:1.

Přestože se výsledky v účinnostech působení UV záření na degradaci pyridinu přibližují jen vzdáleně poznatkům z literatury, obě práce se shodují ve výrazné závislosti účinnosti procesu na dávce peroxidu vodíku.

V technické praxi nalézají uplatnění převážně průtokové systémy, a proto považují výsledky měření prováděné za těchto podmínek z hlediska technologického vývoje za relevantnější.

5. ZÁVĚR

V rámci diplomové práce byla zpracována literární rešerše na téma využití UV záření k odstranění vybraných polutantů z pitných, povrchových i odpadních vod. Byly shrnuty a popsány zdroje UV záření a také rozebrány principy jednotlivých AOP. Jako zájmový polutant byl vybrán pyridin, a to vzhledem ke svému rozšíření v chemickém a farmaceutickém průmyslu a jeho halogenované deriváty, které jsou významnou složkou chemické produkce. Byly popsány fotodegradační postupy uvedených sloučenin.

Pro účely měření byla v rámci experimentální části pořízena laboratorní jednotka obsahující vyměnitelnou UV lampu umožňující cirkulaci sledované vody systémem za měnitelného průtoku. Při použití této jednotky byla hodnocena fotodegradabilita pyridinu. Působením UV záření byl prokázán pokles koncentrace v modelové vodě. Tato skutečnost byla pozorována vizuálně sledováním zbarvení vzorků do žluta a následně také prostřednictvím separační metody, tj. plynové chromatografie. Spojitost změny zbarvení s poklesem koncentrace pyridinu byla prokázána rovněž pomocí experimentu, při kterém byla UV lampa vypnuta a ke změně barvy ani odbourání pyridinu nedocházelo. Pro posouzení širších souvislostí bylo proměřeno i absorpční spektrum pyridinu, které potvrdilo to, že látka při 254 nm absorbuje a je proto možné, aby působením těchto vlnových délek docházelo k jejímu rozpadu.

Jako vhodná analytická metoda pro konfirmační stanovení byla aplikována plynová chromatografie s FID detekcí.

Dále byl hodnocen vliv přidání peroxidu vodíku do systému. Bylo prokázáno, že dávka H_2O_2 pozitivně ovlivňuje rychlost fotodegradace a celkovou účinnost procesu. Byly porovnávány tři dávky: 2 ml, 6 ml a 12 ml. S rostoucí dávkou peroxidu rostlo i množství odstraněného polutantu. Experiment s dávkou 12 ml H_2O_2 a s průtokem $400 \text{ l}\cdot\text{hod}^{-1}$ byl vyhodnocen jako nejúčinnější ze posuzovaných variant. Za těchto podmínek kleslo množství pyridinu o více jak 40 %.

Posledním sledovaným parametrem byl průtok modelové vody systémem. Byl porovnán průtok $100 \text{ l}\cdot\text{hod}^{-1}$ a $400 \text{ l}\cdot\text{hod}^{-1}$. Jako účinnější byl vyhodnocen průtok $400 \text{ l}\cdot\text{hod}^{-1}$.

Nakonec byly porovnány naměřené výsledky s výsledky podobného výzkumu uvedenými v literatuře. Jsou diskutovány rozdíly v porovnání s literaturou a konstatovány shody ve zjištěných hodnotách. Nižší hodnoty procentuálního odstranění pyridinu, a to vzhledem k údajům prezentovaným v literatuře, jsou pravděpodobně způsobeny jiným uspořádáním reakčního systému. Jednoznačná shoda je v tom, že účinnost procesu silně závisí na dávce peroxidu vodíku.

V oblasti sledování využití UV záření pro odstraňování polutantů z vod je ještě mnoho neznámých, a proto budeme v této oblasti dále pracovat v rámci následného studijního oboru doktorského studijního programu. Výsledky podobně zaměřených experimentů prováděných na naší Fakultě chemické by mohly být přínosné jak pro vědecké účely, tak také pro technickou praxi.

LITERÁRNÍ ZDROJE

- [1] WOLS, B.A. a C.H.M. HOFMAN-CARIS. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water Research* [online]. 2012, **46**(9), 2815-2827 [cit. 2017-04-17]. DOI: 10.1016/j.watres.2012.03.036. ISSN 00431354.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135412002102>
- [2] PADOLEY, K.V., S.N. MUDLIAR a R.A. PANDEY. Heterocyclic nitrogenous pollutants in the environment and their treatment options – An overview. *Bioresource Technology* [online]. 2008, **99**(10), 4029-4043 [cit. 2016-08-16]. DOI: 10.1016/j.biortech.2007.01.047. ISSN 09608524.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S096085240700140X>
- [3] VLASTOS, Dimitris, Charalambos G. SKOUTELIS, Ioannis T. THEODORIDIS, David R. STAPLETON a Maria I. PAPADAKI. Genotoxicity study of photolytically treated 2-chloropyridine aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2010 [cit. 2016-11-04]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2009.12.117. ISBN 10.1016/j.jhazmat.2009.12.117. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/41055976_Genotoxicity_Study_of_Pholytically_Treated_2-Chloropyridine_Aqueous_Solutions
- [4] MCMURRY, John. *Organická chemie*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, nakladatelství VUTIUM, 2015. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-4769-1.
- [5] Pyridine. *National Center for Biotechnology Information: PubChem Compound Database* [online]. USA.
Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/pyridine#section=Top>
- [6] DIFFEY, Brian L. Sources and measurement of ultraviolet radiation. *Methods* [online]. 2002, **28**(1), 4-13 [cit. 2017-03-27]. DOI: 10.1016/S1046-2023(02)00204-9. ISSN 10462023.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1046202302002049>
- [7] KOPECKÝ, Jaroslav. Dezinfekce UV zářením: Validace UV zařízení. In: *Státní zdravotní ústav* [online]. [cit. 2017-03-27].
Dostupné z: <http://www.szu.cz/uploads/documents/chzp/voda/pdf/dezinf/kopeccky.pdf>
- [8] LITTER, Marta I. Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. *Environmental Photochemistry Part II*. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag, 2005, **2**, 325-366. DOI: 10.1007/b138188. ISBN 3-540-00269-3. Dostupné také z: <http://www.springerlink.com/index/10.1007/b138188>

- [9] GOTTWALDOVÁ, Jana. Katedra laboratorních metod LF MU: Optické metody. In: *SlidePlayer* [online]. [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/4082378/>
- [10] Solární konstanta. *Glosář Aldebaran* [online]. Praha: Aldebaran Group for Astrophysics, 2002 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: <http://www.aldebaran.cz/glossary/print.php?id=319>
- [11] UNČOVSKÝ, Ondřej. Všechno co jste kdy chtěli vědět o ozonu a UV (ale báli jste se zeptat). *ASIO: Čištění a úprava vod* [online]. Brno, 2011 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: <http://www.asio.cz/cz/161.vsechno-co-jste-kdy-chteli-vedet-o-ozonu-a-uv-ale-bali-jste-se-zeptat>
- [12] ZIMMER, J. L. a R. M. SLAWSON. Potential Repair of Escherichia coli DNA following Exposure to UV Radiation from Both Medium- and Low-Pressure UV Sources Used in Drinking Water Treatment. *Applied and Environmental Microbiology* [online]. 2002, **68**(7), 3293-3299 [cit. 2017-03-27]. DOI: 10.1128/AEM.68.7.3293-3299.2002. ISSN 0099-2240. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC126789/>
- [13] KOPECKÝ, Jaroslav. Dezinfekce UV-zářením: technologie pro úpravu pitných vod. In: *Jako, s.r.o.* [online]. 2003 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: <http://www.jako.cz/VH8-2003-UV-valid-030805.pdf>
- [14] Proč jsou středotlaké systémy lepší než nízkotlaké. In: *Lifetech: ozone&UV technology* [online]. Brno [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: <http://www.lifetechozone.com/cs/proc-jsou-stredotlake-uv-systemy-lepsi-nez-nizkotlake/f1226>
- [15] Technical Data: UV-C Bulb, Chlorine and Ozone Comparison Chart. In: *Kit: Khott Industrial Technologies* [online]. [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: <http://www.healthyuv.com/how-healthy-uvc-lighting-technology-works/technical-data/>
- [16] SANCHES, Sandra, Maria T. BARRETO CRESPO a Vanessa J. PEREIRA. Drinking water treatment of priority pesticides using low pressure UV photolysis and advanced oxidation processes. *Water Research* [online]. 2010, **44**(6), 1809-1818 [cit. 2017-03-27]. DOI: 10.1016/j.watres.2009.12.001. ISSN 00431354. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135409008136>
- [17] KOGELSCHATZ, U, H ESROM, J.-Y ZHANG a I.W BOYD. High-intensity sources of incoherent UV and VUV excimer radiation for low-temperature materials processing. *Applied Surface Science* [online]. 2000, **168**(1-4), 29-36 [cit. 2017-03-27]. DOI: 10.1016/S0169-4332(00)00571-7. ISSN 01694332. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433200005717>

- [18] Laserová analytická spektroskopie. In: *Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR* [online]. Praha [cit. 2017-03-26]. Dostupné z: <http://www.jh-inst.cas.cz/~ftirlab/lasery.ppt>
- [19] LOMAEV, Mikhail, V. SKAKUN, E. SOSNIN, V. TARASENKO, D. SHITTS a M. EROFEEV. Excilamps: efficient sources of spontaneous UV and VUV radiation. *Physics-Uspokhi* [online]. 2003, **46**(2), 193-209 [cit. 2017-03-27]. DOI: 10.1070/PU2003v046n02ABEH001308. ISSN 1063-7869. Dostupné z: <http://stacks.iop.org/1063-t869/46/i=2/a=A04?key=crossref.52bcbfa99ad48c51b5648a997b85babf>
- [20] UV Lamps & UVC Lamp Types. *Americam air and water* [online]. 2002 [cit. 2017-03-27]. Dostupné z: <http://www.americanairandwater.com/lamps.htm>
- [21] LUI, Gough Yumu, David ROSER, Richard CORKISH, Nicholas ASHBOLT, Paul JAGALS a Richard STUETZ. Photovoltaic powered ultraviolet and visible light-emitting diodes for sustainable point-of-use disinfection of drinking waters. *Science of The Total Environment* [online]. 2014, **493**, 185-196 [cit. 2017-03-27]. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.05.104. ISSN 00489697. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0048969714007967>
- [22] WANG, Wen-Long, Qian-Yuan WU, Zhi-Ming LI, Yun LU, Ye DU, Ting WANG, Nan HUANG a Hong-Ying HU. Light-emitting diodes as an emerging UV source for UV/chlorine oxidation: Carbamazepine degradation and toxicity changes. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2017, **310**, 148-156 [cit. 2017-02-19]. DOI: 10.1016/j.cej.2016.10.097. ISSN 13858947. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894716315078>
- [23] BENEŠ, Jiří. Pokročilé oxidační procesy - AOP. In: *Sborník z konference: Pitná voda 2008*. Č. Budějovice: W&ET Team, 2008, s. 135-140. ISBN 978-80-254-2034-8.
- [24] DENG, Yang a Renzun ZHAO. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Current Pollution Reports* [online]. 2015, **1**(3), 167-176 [cit. 2017-01-16]. DOI: 10.1007/s40726-015-0015-z. ISSN 2198-6592. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s40726-015-0015-z>
- [25] DUŠEK, Libor. Čištění odpadních vod chemickou oxidací hydroxylovými radikály. *Chemické listy* [online]. 2010, **104**(9), 846-854 [cit. 2016-11-07]. Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_09_846-854.pdf
- [26] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 4., aktualiz. vyd. Praha: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2009. ISBN 978-80-7080-701-9.

- [27] HANSEN, Kamilla M. S. a Henrik R. ANDERSEN. Energy Effectiveness of Direct UV and UV/H₂O₂ Treatment of Estrogenic Chemicals in Biologically Treated Sewage. *International Journal of Photoenergy* [online]. 2012, **2012**, 1-9 [cit. 2017-02-11]. DOI: 10.1155/2012/270320. ISSN 1110-662x. Dostupné z: <http://www.hindawi.com/journals/ijp/2012/270320/>
- [28] SCHMIDT, Torsten C. a Holger LUTZE. Potential and limitations of (advanced) oxidation processes in water and wastewater treatment. In: *Sustainable Water Technologies: SusWaTec* [online]. Essen: Centre for Water and Environmental Research (ZWU), 2013 [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: <http://www.suswatec.de/download/presentations/Schmidt.pdf>
- [29] LEGRINI, O., E. OLIVEROS a A. M. BRAUN. Photochemical processes for water treatment. *Chem. Rev.* [online]. 1993, (93), 671-698 [cit. 2017-02-18]. DOI: 10.1021/cr00018a003. ISBN 10.1021/cr00018a003. Dostupné z: <http://www.neotechaqua.com/wp-content/uploads/2011/07/NEOTECH-PhotochemicalProcesses-WaterTreatment1.pdf>
- [30] HUANG, C.P., Chengdi DONG a Zhonghung TANG. Advanced chemical oxidation: Its present role and potential future in hazardous waste treatment. *Waste Management* [online]. 1993, **13**(5-7), 361-377 [cit. 2017-02-18]. DOI: 10.1016/0956-053X(93)90070-D. ISSN 0956053x. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0956053X9390070D>
- [31] WALLING, Cheves a Tomas WEIL. The ferric ion catalyzed decomposition of hydrogen peroxide in perchloric acid solution. *International Journal of Chemical Kinetics* [online]. 1974, **6**(4), 507-516 [cit. 2017-02-17]. DOI: 10.1002/kin.550060406. ISSN 0538-8066. Dostupné z: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/kin.550060406/abstract>
- [32] NEYENS, E. a J. BAEYENS. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2003, **98**(1-3), 33-50 [cit. 2017-02-18]. DOI: 10.1016/S0304-3894(02)00282-0. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389402002820>
- [33] MOTA, A. L. N., L. F. ALBUQUERQUE, O. CHIAVONE-FILHO, A. MACHULEK JR a C. A. O. NASCIMENTO. Advanced oxidation processes and their application in the petroleum industry: A Review. *Brazilian journal of petroleum and gas* [online]. 2008, **3**(2), 122-142 [cit. 2017-02-16]. ISSN 1982-0593. Dostupné z: <http://www.nupeg.ufrn.br/foteq/pdfs/ADVANCED%20OXIDATION%20PROCESSES%20AND%20THEIR%20APPLICATION%20IN.pdf>
- [34] GUEDES, Anabela M.F.M., Luis M.P. MADEIRA, Rui A.R. BOAVENTURA a Carlos A.V. COSTA. Fenton oxidation of cork cooking wastewater—overall kinetic analysis. *Water Research* [online]. 2003, **37**(13), 3061-3069 [cit. 2017-02-18]. DOI: 10.1016/S0043-1354(03)00178-7. ISSN 00431354.

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135403001787>

- [35] BARBUSIŃSKI, K. a K. FILIPEK. Use of Fenton's Reagent for Removal of Pesticides from Industrial Wastewater. *Polish Journal of Environmental Studies* [online]. 2001, **10**(4), 207-212 [cit. 2016-11-15]. Dostupné z: <http://www.pjoes.com/pdf/10.4/207-212.pdf>
- [36] FAUST, Bruce C a Jürg HOIGNÉ. Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* [online]. 1990, **24**(1), 79-89 [cit. 2017-02-16]. DOI: 10.1016/0960-1686(90)90443-Q. ISSN 09601686. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/096016869090443Q?via%3Dihub>
- [37] RUPPERT, G., R. BAUER a G. HEISLER. The photo-Fenton reaction — an effective photochemical wastewater treatment process. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 1993, **73**(1), 75-78 [cit. 2017-02-16]. DOI: 10.1016/1010-6030(93)80035-8. ISSN 10106030. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/1010603093800358?via%3Dihub>
- [38] UMAR, Muhammad, Hamidi Abdul AZIZ a Mohd. Suffian YUSOFF. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste Management* [online]. 2010, **30**(11), 2113-2121 [cit. 2016-11-15]. DOI: 10.1016/j.wasman.2010.07.003. ISSN 0956053x. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956053X10003430>
- [39] *US EPA Handbook: Advanced photochemical oxidation processes* [online]. In: . Washington, DC: United States Environmental Protection Agency, 1998 [cit. 2017-02-13]. Dostupné z: http://www.sswm.info/sites/default/files/reference_attachments/EPA%201998%20Handbook%20of%20Advanced%20Photochemical%20Oxidation%20Processes.pdf
- [40] BHATKHANDI, D. Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2004, **102**(3), 283-290 [cit. 2017-02-18]. DOI: 10.1016/j.cej.2004.05.009. ISSN 13858947. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1385894704002050>
- [41] DE LAAT, Joseph, Giang TRUONG LE a Bernard LEGUBE. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/H₂O₂ and Fe(III)/H₂O₂. *Chemosphere* [online]. 2004, **55**(5), 715-723 [cit. 2017-02-17]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2003.11.021. ISSN 00456535. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653503011391>
- [42] COELHO, Alessandra, Antonio V. CASTRO, Márcia DEZOTTI a G.L. SANT'ANNA. Treatment of petroleum refinery sourwater by advanced oxidation processes. *Journal of Hazardous*

Materials [online]. 2006, **137**(1), 178-184 [cit. 2017-02-17]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2006.01.051. ISSN 03043894.

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389406000781>

- [43] EBRAHIEM, Ebrahiem E., Mohammednoor N. AL-MAGHRABI a Ahmed R. MOBARKI. Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology. *Arabian Journal of Chemistry* [online]. 2013, , - [cit. 2016-11-15]. DOI: 10.1016/j.arabjc.2013.06.012. ISSN 18785352.

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1878535213001767>

- [44] BAUER, R. The photo-fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment – novel developments. *Catalysis Today* [online]. 1999, **53**(1), 131-144 [cit. 2017-02-18]. DOI: 10.1016/S0920-5861(99)00108-X. ISSN 09205861.

Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092058619900108X>

- [45] MUNTER, Rein. Advanced Oxidation Processes: Current Status and Prospects. *Proc. Estonian Acad. Sci. Chem.* [online]. 2001, **50**(2), 59-80 [cit. 2017-02-18]. DOI: 10.1002/chin.200141291. ISSN 09317597. Dostupné z: http://www.kirj.ee/public/va_ke/k50-2-1.pdf

- [46] SICHEL, C., C. GARCIA a K. ANDRE. Feasibility studies: UV/chlorine advanced oxidation treatment for the removal of emerging contaminants. *Water Research* [online]. 2011, **45**(19), 6371-6380 [cit. 2017-02-19]. DOI: 10.1016/j.watres.2011.09.025. ISSN 00431354. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135411005446>

- [47] KONG, Xiujuan, Jin JIANG, Jun MA, Yi YANG, Weili LIU a Yulei LIU. Degradation of atrazine by UV/chlorine: Efficiency, influencing factors, and products. *Water Research* [online]. 2016, **90**, 15-23 [cit. 2017-02-21]. DOI: 10.1016/j.watres.2015.11.068. ISSN 00431354. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043135415303948>

- [48] FANG, Jingyun, Yun FU a Chii SHANG. The Roles of Reactive Species in Micropollutant Degradation in the UV/Free Chlorine System. *Environmental Science* [online]. 2014, **48**(3), 1859-1868 [cit. 2017-02-19]. DOI: 10.1021/es4036094. ISSN 0013-936x. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es4036094>

- [49] SIMS, Gerald K., Edward J. O'LOUGHLIN a Ronald L. CRAWFORD. Degradation of pyridines in the environment. *Critical Reviews in Environmental Control* [online]. 1989, **19**(4) [cit. 2016-12-04]. DOI: 10.1080/10643388909388372. ISBN 10.1080/10643388909388372. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10643388909388372>

- [50] TOSELAND, Christopher P, Helen M MCSPARRON a Darren R FLOWER. DSD – An integrated, web-accessible database of Dehydrogenase Enzyme Stereospecificities. *BMC*

- Bioinformatics* [online]. 2005, **6**(1), 283- [cit. 2016-11-15]. DOI: 10.1186/1471-2105-6-283. ISSN 14712105. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/7449606_DSD_-_An_integrated_web-accessible_database_of_Dehydrogenase_Enzyme_Stereospecificities
- [51] STAPLETON, David R., Ioannis K. KONSTANTINOU, Dimitra G. HELA a Maria PAPADAKI. Photolytic removal and mineralisation of 2-halogenated pyridines. *Water Research* [online]. 2009, **43**(16), 3964-3973 [cit. 2017-01-25]. DOI: 10.1016/j.watres.2009.06.018. ISSN 00431354.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135409003923>
- [52] STAPLETON, David R., Dionissios MANTZAVINOS a Maria PAPADAKI. *Photolytic (UVC) and photocatalytic (UVC/TiO2) decomposition of pyridines* [online]. [cit. 2016-09-22]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.067. ISBN 10.1016/j.jhazmat.2007.04.067.
Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407005584>
- [53] STAPLETON, David R., Ioannis K. KONSTANTINOU, Anastasia KARAKITSOU, Dimitra G. HELA a Maria PAPADAKI. 2-Hydroxypyridine photolytic degradation by 254nm UV irradiation at different conditions. *Chemosphere* [online]. 2009, **77**(8), 1099-1105 [cit. 2017-01-25]. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2009.08.026. ISSN 00456535.
Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653509009801?np=y>
- [54] HAO, Chunyan, Xiaoming ZHAO, David MORSE, Paul YANG, Vince TAGUCHI a Franca MORRA. Optimized liquid chromatography tandem mass spectrometry approach for the determination of diquat and paraquat herbicides. *Journal of Chromatography A* [online]. 2013, (vol. 1304), 169-176 [cit. 2017-01-23]. DOI: 10.1016/j.chroma.2013.07.033. ISSN 00219673. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021967313010777>
- [55] SIGMA-ALDRICH. *SIGMA-ALDRICH: A Part of Merck* [online]. 2017 [cit. 2017-01-16]. Dostupné z: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/sial/02486?lang=en&ion=CZ>
- [56] PYRIDINE. 2014. *Centers for Disease Control and Prevention: The National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH)* [online]. 2017 [cit. 2017-01-16] USA. Dostupné z: <https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0323.html>
- [57] MAILLARD-DUPUY, Catherine., Chantal. GUILLARD, Henri. COURBON a Pierre. PICHAT. Kinetics and Products of the TiO₂ Photocatalytic Degradation of Pyridine in Water. *Environmental Science* [online]. 1994, **28**(12), 2176-2183 [cit. 2017-02-20]. DOI: 10.1021/es00061a028. ISSN 0013-936x.
Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es00061a028>
- [58] ZHANG, Yongming, Ling CHANG, Ning YAN, Yingxia TANG, Rui LIU a Bruce E. RITTMANN. UV Photolysis for Accelerating Pyridine Biodegradation. *Environmental*

Science [online]. 2014, **48**(1), 649-655 [cit. 2017-02-20]. DOI: 10.1021/es404399t. ISSN 0013-936x. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es404399t>

- [59] ELSAYED, Mohamed A. Application of Ultraviolet and Ultrasound Irradiation for the Degradation of Pyridine in Wastewater: A Comparative Study. *Orbital: The Electronic Journal of Chemistry* [online]. 2014, **6**(4), 195-204 [cit. 2017-02-21]. DOI: 10.17807/orbital.v6i4.542. ISSN 1984-6428. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/307686776_Application_of_Ultraviolet_and_Ultrasound_Irradiation_for_the_Degradation_of_Pyridine_in_Wastewater_A_Comparative_Study
- [60] OTHMEN, Khaled a Pierre BOULE. Photochemical behaviour of 2-halogenoanilines in aqueous solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* [online]. 2000, **136**(1-2), 79-86 [cit. 2017-01-29]. DOI: 10.1016/S1010-6030(00)00326-9. ISSN 10106030. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1010603000003269>
- [61] Bond Lengths and Energies. *University of Waterloo* [online]. 2007 [cit. 2017-01-29]. Dostupné z: <http://www.science.uwaterloo.ca/~cchieh/cact/c120/bondel.html>
- [62] RATAJCZAK, Emil, Barbara SZTUBA a Dennis PRICE. The gas phase photolysis of pentafluoropyridine. *Journal of Photochemistry* [online]. 1980, **13**(3), 233-242 [cit. 2017-01-31]. DOI: 10.1016/0047-2670(80)85093-3. ISSN 00472670. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0047267080850933>
- [63] ŠTULÍK, Karel. *Analytické separační metody*. Praha: Karolinum, 2004. ISBN 80-246-0852-9.
- [64] Plynová chromatografie: Aplikační list, Speciální plyny. In: *Linde Gas a.s.* [online]. 2006 [cit. 2017-02-22]. Dostupné z: http://www.linde-gas.cz/internet.lg.lg.cze/cs/images/PlynovaChromatogr_4_6_200979_15729.pdf?v=2.0
- [65] ČÁSLAVSKÝ, Josef. Fakulta Chemická VUT BRNO. *Chromatografie: Přednáška 4 – Plynová chromatografie* [přednáška]. 2015 [cit. 2017-02-05].
- [66] ČÁSLAVSKÝ, Josef. Fakulta Chemická VUT BRNO. *Instrumentální a strukturní analýza: Přednáška 9 – Plynová chromatografie* [přednáška]. 2015 [cit. 2017-02-05].
- [67] CHURÁČEK, Jaroslav. *Analytická separace látek: celostátní vysokoškolská učebnice pro vysoké školy chemickotechnologické*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1990. ISBN 80-030-0569-8.

- [68] ČÁSLAVSKÝ, Josef. Fakulta Chemická VUT BRNO. *Hmotnostní spektrometrie* [přednáška]. 2016 [cit. 2017-02-05].
- [69] DOUŠA, Michal. Mez detekce a mez stanovitelnosti. In: *HPLC.cz* [online]. [cit. 2017-04-01]. Dostupné z: http://www.hplc.cz/Tip/lod_loq.htm
- [70] MATĚJKA, Pavel. Zpracování a vyhodnocování analytických dat. In: *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze: Ústav analytické chemie VŠCHT Praha* [online]. Praha [cit. 2017-04-16]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/anl/matejka/ACH2-05-zpracdata.pdf>
- [71] XIANG, Yingying, Jingyun FANG a Chii SHANG. *Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process* [online]. [cit. 2017-04-16]. DOI: 10.1016/j.watres.2015.11.069. ISBN 10.1016/j.watres.2015.11.069. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313541530395X>
- [72] BAG, Bidhan, Makireddi SAI, Krishnamurthy SEKHAR a Chiranjib BHATTACHARYA. Treatment of wastewater containing pyridine released from N,N'- Dichlorobis (2,4,6-trichlorophenyl) urea (CC2) plant by advanced oxidation. *Journal of environmental protection science* [online]. 2009, (3), 34 – 40 [cit. 2017-04-16]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/profile/Chiranjib_Bhattacharjee3/publication/268376565_Treatment_of_wastewater_containing_pyridine_released_from_NN%27-_Dichlorobis_246-trichlorophenyl_urea_CC2_plant_by_advanced_oxidation/links/54dde8be0cf2814662ebd620.pdf
- [73] LEYVA, Elisa, Carlos MONTALVO, Edgar MOCTEZUMA a Socorro LEYVA. Photocatalytic degradation of pyridine in water solution using ZnO as an alternative catalyst to TiO₂. *Journal of Ceramic Processing Research* [online]. 2008, 9(5), 455-462 [cit. 2017-04-16]. Dostupné z: http://jcpr.kbs-lab.co.kr/file/JCPR_vol.9_2008/JCPR9-5/Vol.9,No.5,pp.455~462_2008.pdf
- [74] TIAN, Fei, Rongshu ZHU a Feng OUYANG. Synergistic photocatalytic degradation of pyridine using precious metal supported TiO₂ with KBrO₃. *Journal of Environmental Sciences* [online]. 2013, 25(11), 2299-2305 [cit. 2017-04-16]. DOI: 10.1016/S1001-0742(12)60304-0. ISSN 10010742. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1001074212603040?via%3Dihub>
- [75] ZHAO, Hong, Suohong XU, Junbo ZHONG a Xinhe BAO. Kinetic study on the photo-catalytic degradation of pyridine in TiO₂ suspension systems. *Catalysis Today* [online]. 2004, 93-95, 857-861 [cit. 2017-04-16]. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.06.086. ISSN 09205861. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920586104003207>

- [76] XIANG, Yingying, Jingyun FANG a Chii SHANG. Kinetics and pathways of ibuprofen degradation by the UV/chlorine advanced oxidation process. *Water Research* [online]. 2016, **90**, 301-308 [cit. 2017-04-16]. DOI: 10.1016/j.watres.2015.11.069. ISSN 00431354. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004313541530395X>

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AOP	pokročilé oxidační procesy (<i>Advanced Oxidation Processes</i>)
ČOV	čistírna odpadních vod
ECD	detektor elektronového záchytu
FID	plamenově ionizační detektor
GC	plynová chromatografie
HF	kyselina fluorovodíková
HPLC	vysokoučinná kapalinová chromatografie
ICR	iontová cyklotronová rezonance
K _{oc}	rozdělovací koeficient organický uhlík/voda [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$]
LED	<i>Light-Emitting Diodes</i>
LP	nízkotlaká výbojka (<i>Low Pressure</i>)
MDM	minimální detekovatelné množství
MS	hmotnostní spektrometrie
MP	středotlaká výbojka (<i>Medium Pressure</i>)
NAD ⁺	nikotinamidadenindinukleotid
NADP ⁺	nikotinaamidadenindinukleotidfosfát
OEL	expoziční limit na pracovišti
PCB	polychlorované bifenyly
PFP	pentafluoropyridin
PPDs	pyridin a jeho deriváty
Pyr	pyridin
TCD	tepelně vodivostní detektor
TID	termoionizační detektor
TOC	celkový organický uhlík
TOF	analyzátor doby letu
UV	ultrafialové záření
VUV	<i>Vakuum Ultraviolet Light</i>
2-BPY	2-brompyridin
2-CPY	2-chlorpyridin
2-FPY	2-fluorpyridin

2-HalPYs 2-halogenované pyridiny

2-HPY 2-hydroxypyridin

2-IPY 2-jodpyridin