

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**DEGRADÁCIA PERZISTENTNÝCH HALOGÉNOVANÝCH
ORGANICKÝCH LÁTKOKOMBINÁCIOU ÚČINKU
NANOČASTÍC KOVOVÉHO ŽELEZA
A NÍZKOFREKVENČNÉHO ELEKTROMAGNETICKÉHO POĽA**

Degradation of Persistent Halogenated Organic Compounds by
Combination of Nanoscale Zero-Valent Iron Particles and
Low Frequency Electromagnetic Field

DIPLOMOVÁ PRÁCA

| | |
|-------------------|-----------------------------------|
| Autor práce: | Bc. Martin Solár |
| Vedúci práce: | Mgr. Jan Filip, Ph.D. |
| Konzultant práce: | prof. RNDr. Tomáš Cajthaml, Ph.D. |
| Študijný program: | N 1407 Chemie |
| Študijný odbor: | Materiálová chemie |

Prehlasujem, že som túto diplomovú prácu vypracoval samostatne za využitia odborných zdrojov citovaných v texte. Kompletná literatúra a ostatné zdroje použitých informácií sú uvedené v zozname použitej literatúry.

V Olomouci dňa

.....

Bc. Martin Solár

Rád by som poďakoval svojmu vedúcemu školiteľovi, pánovi Mgr. Janu Filipovi, Ph.D. a svojmu konzultantovi, pánovi prof. RNDr. Tomášovi Cajthamlovi, Ph.D. za ich odborné vedenie a podnetné poznámky pri vypracovávaní tejto práce. Moja vďaka patrí tiež Katedre fyzikálnej chémie na Univerzite Palackého v Olomouci, ako aj zamestnancom Regionálneho centra pre pokročilé technológie a materiály spoločne s príslušníkmi Mikrobiologického ústavu Akadémie vied Českej republiky, v.v.i. Ďakujem všetkým spomenutým stranám za poskytnuté zázemie, vedomosti, príležitosti i pomoc. Osobitne by som rád poďakoval pánovi Mgr. Ivovi Medříkovi a pánovi RNDr. Jaroslavovi Semerádovi, Ph.D. za ich nesmiernu ochotu a ústretovosť nielen počas mojich návštev laboratórií. Na záver ďakujem mojej rodine a blízkym, ktorí mi boli po celý čas oporou.

Predkladaná diplomová práca vznikla za podpory projektu IGA_PrF_2019_026.

Bibliografická identifikácia

| | |
|--------------------|--|
| Autor | Bc. Martin Solár |
| Názov práce | Degradácia perzistentných halogénovaných organických látok kombináciou účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného elektromagnetického poľa |
| Typ práce | Diplomová |
| Pracovisko | Katedra fyzikálnej chemie |
| Vedúci práce | Mgr. Jan Filip, Ph.D. |
| Konzultant práce | prof. RNDr. Tomáš Cajthaml, Ph.D. |
| Rok obhajoby práce | 2021 |
| Abstrakt | <p>Predkladaná diplomová práca mala za cieľ preštudovať degradáciu perzistentného perfluóroktánsulfonátu, 2,4,4'-trichlórbifenyly a hexabrombenzénu z pevného substrátu využitím kombinácie účinku nanočastíc kovového železa a magneticky indukovaného ohrevu systému. Teoretická časť práce popisuje chemické a magnetické vlastnosti nanočastíc kovového železa spoločne s pôsobením externého nízkofrekvenčného elektromagnetického poľa na malé magnetické častice. Popísané sú tiež študované toxické kontaminanty vrátane halogénovaných skupín, ktoré reprezentujú. Experimentálna časť práce popisuje reakčnú sústavu a podmienky potrebné na stabilné vysokoteplotné magneticky indukované ohrevy systémov pri dvoch typoch komerčne produkovaných nanočastíc kovového železa. Na záver sú v práci popísané samotné degradačné experimenty so zhodnotením účinnosti degradácie vybraných látok pri aplikácii externého nízkofrekvenčného elektromagnetického poľa.</p> |
| Kľúčové slová | 2,4,4'-TCB, BFR, degradácia, FOC, HBB, HOC, HOP, HxBrBz, LF-EMF, MIH, NANOFER, nZVI, NZVI, PBT, PCB 28, PFAA, PFAS, PFOS, POP, PTS, sanácia |
| Počet strán | 141 |
| Počet strán príloh | 26 |
| Jazyk | slovenský |

Bibliographic Identification

| | |
|------------------------------|--|
| Author | Bc. Martin Solár |
| Title | Degradation of Persistent Halogenated Organic Compounds by Combination of Nanoscale Zero-Valent Iron Particles and Low Frequency Electromagnetic Field |
| Type of thesis | Master's |
| Department | Department of Physical Chemistry |
| Supervisor | Mgr. Jan Filip, Ph.D. |
| Consultant | prof. RNDr. Tomáš Cajthaml, Ph.D. |
| The year of the presentation | 2021 |
| Abstract | <p>The aim of this Master's thesis was to study the degradation of persistent perfluorooctanesulfonate, 2,4,4'-trichlorobiphenyl, and hexabromobenzene from a solid substrate using a combination of nanoscale zero-valent iron particles and magnetically induced heating. The theoretical part of this thesis describes the chemical and magnetic properties of zero-valent iron nanoparticles together with the effect of an external low-frequency electromagnetic field on small magnetic particles. Studied toxic contaminants are also described, including the halogenated groups they typify. The experimental part of this thesis describes the reaction system and conditions needed for a stable high-temperature magnetically induced heating of systems for two types of commercially produced nanoscale zero-valent iron particles. Lastly, the degradation experiments are described with the evaluation of the elimination efficiency of selected compounds during the application of the external low-frequency electromagnetic field.</p> |
| Keywords | 2,4,4'-TCB, BFR, Degradation, FOC, HBB, HOC, HOP, HxBrBz, LF-EMF, MIH, NANOFER, nZVI, NZVI, PBT, PCB 28, PFAA, PFAS, PFOS, POP, PTS, Remediation |
| Number of pages | 141 |
| Pages of attachments | 26 |
| Language | Slovak |

Obsah

| | | |
|-------|--|----|
| 1 | Úvod..... | 14 |
| 2 | Nanočastice kovového železa | 16 |
| 2.1 | Štandardné metódy prípravy nanočastíc kovového železa | 17 |
| 2.2 | Chemické vlastnosti nanočastíc kovového železa | 19 |
| 2.2.1 | Mechanizmy redukcie halogénovaných organických kontaminantov pomocou nanočastíc kovového železa | 19 |
| 2.3 | Magnetické vlastnosti nanočastíc kovového železa | 20 |
| 2.3.1 | Jednodoménový stav nanočastíc kovového železa | 21 |
| 2.4 | Povrchové úpravy nanočastíc kovového železa | 23 |
| 3 | Externé nízkofrekvenčné magnetické pole..... | 25 |
| 3.1 | Pôsobenie externého nízkofrekvenčného magnetického poľa na nanočastice kovového železa | 26 |
| 3.1.1 | Základný princíp magneticky indukovaného ohrevu..... | 27 |
| 3.2 | Teoretický popis účinku kombinácie nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa..... | 29 |
| 4 | Štokholmský dohovor o perzistentných organických látkach..... | 31 |
| 5 | Perfluóroktánsulfonát z kategórie per-a polyfluór(alkyl)ovaných látok | 32 |
| 5.1 | Využitie per- a polyfluór(alkyl)ovaných látok | 33 |
| 5.2 | Doposiaľ známe vlastnosti perfluóroktánsulfonátu | 34 |
| 5.3 | Penikanie per- a polyfluór(alkyl)ovaných látok do životného prostredia | 36 |
| 5.3.1 | Problémy spojené s nápravou lokalít kontaminovaných per-a polyfluór(alkyl)ovanými látkami | 37 |
| 5.3.2 | Expozícia živých organizmov per- a polyfluór(alkyl)ovaným látkam | 37 |
| 6 | 2,4,4'-trichlórbifenyly z kategórie polychlórovaných bifenylov | 39 |
| 6.1 | Využitie polychlórovaných bifenylov..... | 39 |
| 6.2 | Všeobecné vlastnosti menej chlórovaných bifenylov | 40 |
| 6.2.1 | Doposiaľ známe vlastnosti 2,4,4'-trichlórbifenyly | 41 |
| 6.3 | Penikanie polychlórovaných bifenylov do životného prostredia..... | 42 |
| 6.3.1 | Problémy spojené so spracovaním kalov obsahujúcich polychlórované bifenyly | 43 |
| 6.3.2 | Expozícia živých organizmov polychlórovanými bifenylymi..... | 44 |
| 7 | Hexabrombenzén z kategórie bromovaných spomaľovačov horenia | 46 |
| 7.1 | Využitie bromovaných spomaľovačov horenia | 47 |
| 7.2 | Doposiaľ známe vlastnosti hexabrombenzenu..... | 48 |
| 7.3 | Penikanie bromovaných spomaľovačov horenia do životného prostredia | 49 |
| 7.3.1 | Problémy spojené so spracovaním kalov obsahujúcich bromované spomaľovače horenia | 50 |

| | | |
|--------|--|----|
| 7.3.2 | Expozícia živých organizmov brómovanými spomaľovačmi horenia | 51 |
| 8 | Testované nanočastice kovového železa..... | 53 |
| 9 | Popis a príprava experimentálnej sústavy..... | 55 |
| 9.1 | Modelové kontaminanty perzistentných halogénovaných organických látok | 58 |
| 9.1.1 | Príprava zásobných roztokov určených na kontamináciu praného morského piesku | 58 |
| 9.1.2 | Postup kontaminácie praného morského piesku modelovými kontaminantmi halogénovaných perzistentných organických látok | 59 |
| 9.2 | Sústava vytvárajúca magneticky indukovaný ohrev systému | 60 |
| 9.2.1 | Modifikovaná verzia experimentálnej sústavy použitá pri magneticky indukovanom ohreve testovaných systémov..... | 64 |
| 9.3 | Príprava vzoriek určených na experimentovanie | 66 |
| 9.3.1 | Fixné parametre experimentov | 68 |
| 9.4 | Spracovanie vzoriek po ukončení degradačných experimentov..... | 70 |
| 9.4.1 | Spracovanie vzoriek kontaminovaného morského piesku..... | 70 |
| 9.4.2 | Spracovanie kolóniek na extrakciu v pevnej fáze..... | 71 |
| 9.5 | Chromatografická analýza | 72 |
| 10 | Výsledky a diskusia | 73 |
| 10.1 | Výsledky z charakterizácie mikročastíc kovového železa | 73 |
| 10.2 | Výsledky magneticky indukovaného ohrevu testovaných nanočastíc kovového železa a stanovené optimálne podmienky degradačných experimentov..... | 77 |
| 10.2.1 | Výsledky magneticky indukovaného ohrevu nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR..... | 77 |
| 10.2.2 | Výsledky magneticky indukovaného ohrevu nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P..... | 82 |
| 10.2.3 | Diskusia výsledkov z magneticky indukovaného ohrevu testovaných nanočastíc kovového železa..... | 89 |
| 10.3 | Výsledky experimentov zameraných na degradáciu modelových kontaminantov kombináciou účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa..... | 93 |
| 10.3.1 | Výsledky eliminácie modelových kontaminantov pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR | 93 |
| 10.3.2 | Výsledky eliminácie modelových kontaminantov pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P..... | 96 |
| 10.3.3 | Diskusia účinnosti kombinácie účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa pri eliminácii modelových kontaminantov | 99 |

| | |
|---|-----|
| 10.4 Výsledky experimentov zameraných na kinetiku eliminácie modelových kontaminantov kombináciou účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa..... | 112 |
| 10.4.1 Diskusia kinetiky eliminácie modelových kontaminantov..... | 115 |
| 11 Záver | 119 |
| 12 Summary | 120 |
| Zoznam použitej literatúry | 121 |
| Príloha A Najtypickejší zástupcovia brómovaných spomaľovačov horenia | 1 |
| Príloha B Mechanizmus účinku brómovaných spomaľovačov horenia (radikálová teória)..... | 1 |
| Príloha C Kompletná špecifikácia testovaných nanočastíc kovového železa | 1 |
| Príloha D Výsledky z testovania vhodného zloženia zmiešaných systémov pre stanovenie optimálnych podmienok degradačných experimentov pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR | 1 |
| D.1 Jednohodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek | 2 |
| D.2 Dvojhodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek..... | 4 |
| D.3 Trojhodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek..... | 6 |
| D.4 Trojhodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek pri vyšších teplotách..... | 8 |
| Príloha E Výsledky z testovania vhodného zloženia zmiešaných systémov pre stanovenie optimálnych podmienok degradačných experimentov pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P..... | 1 |
| E.1 Jednohodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek | 2 |
| E.2 Dvojhodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek..... | 6 |
| E.3 Trojhodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek..... | 8 |
| E.4 Trojhodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek pri vyšších teplotách..... | 10 |

Zoznam použitých skratiek

| Skratka | Plné znenie skratky v angličtine | Použitý preklad / význam v práci |
|----------------|---|---|
| 2,4,4'-TCB | 2,4,4'-Trichlorobiphenyl | 2,4,4'-trichlórbifenyl |
| aBFRs ABFRs | alternative / Alternative Brominated Flame / Fire Retardants | Alternatívne brómované spomaľovače horenia |
| AFFF | Aqueous Film-Forming Foams | Vodné filmtvorné peny |
| ASE | Accelerated Solvent Extraction | Zrýchlená extrakcia rozpúšťadlom |
| BFR | Brominated Flame / Fire Retardants | Brómované spomaľovače horenia |
| BPICs | Brominated Products of Incomplete Combustion | Produkty nedokonalého spaľovania brómovaných spomaľovačov horenia |
| CSH | Charged Surface Hybrid | (nepoužitý) |
| dl-PCBs | dioxin-like Polychlorinated Biphenyls | Dioxínom-podobné polychlórované bifenyly |
| DNA | Deoxyribonucleic Acid | Deoxyribonukleová kyselina |
| FOC | Fluorinated Organic Compounds | Fluórované organické uhľovodíky |
| HBB HxBrBz | Hexabromobenzene | Hexabrómbenzén |
| HOC | Hydrophobic Organic Compounds | Hydrofóbné organické zlúčeniny |
| HOP | Halogenated Organic Pollutants | Halogénované organické polutanty |
| LF-EMF | Low-Frequency Electromagnetic Field | Nízkofrekvenčné elektromagnetické pole |
| MIH | Magnetic Induction Heating | Magneticky indukovaný ohrev |
| MRM | Multiple Reaction Monitoring | (nepoužitý) |
| NBFR | New / Novel Brominated Flame / Fire Retardants | Nové brómované spomaľovače horenia |
| non-PBDEs | non-Polybrominated Diphenyl Ethers | Ne-polybrómované difenylétery |
| nZVI | Zero-Valent Iron Nanoparticles | Nanočastice kovového železa |
| NZVI | Nanoscale Zero-Valent Iron | (viď. skratka nZVI) |
| PAHs | Polycyclic Aromatic Hydrocarbons | (viď. skratka PAU) |
| PAU | (viď. skratka PAHs) | Polycyklické aromatické uhľovodíky |
| PBT | Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances | Perzistentné, bioakumulatívne a toxické substancie |
| PCB | Polychlorinated Biphenyls | Polychlórované bifenyly |
| PCB 22 | 2,3,4'-Trichlorobiphenyl | 2,3,4'-trichlórbifenyl |
| PCB 28 | 2,4,4'-Trichlorobiphenyl | 2,4,4'-trichlórbifenyl |
| PCB 77 | 3,3',4,4'-Tetrachlorobiphenyl | 3,3',4,4'-tetrachlórbifenyl |
| PCDD | Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -Dioxins | Polychlórované dibenzo- <i>para</i> -dioxíny |
| PCDD/F | Polychlorinated Dibenzo- <i>p</i> -Dioxins and Furans | Polychlórované dioxíny |

| Skratka | Plné znenie skratky v angličtine | Použitý preklad / význam v práci |
|---------|---|--|
| PCDF | Polychlorinated Dibenzofurans | Polychlórované dibenzofurány |
| PFAA | Perfluoroalkyl Acids | Perfluór(alkyl)ované kyseliny |
| PFAS | Per- and Polyfluoroalkyl Substances | Per- a polyfluór(alkyl)ované látky |
| PFC | Perfluorocarbons | Perfluóruhl'ovodíky |
| PFCA | Perfluoroalkyl Carboxylic Acids / Perfluoroalkyl Carboxylates | Perfluór(alkyl)karboxylové kyseliny / Perfluór(alkyl)karboxyláty |
| PFE | Pressurized Fluid Extraction | (viď. skratka ASE) |
| PFOA | Perfluorooctanoic Acid / Perfluorooctanoate | Kyselina perfluóroktánová / Perfluóroktánoát |
| PFOS | Perfluorooctansulfonic Acid / Perfluorooctanesulfonate | Kyselina perfluóroktánsulfonová / Perfluóroktánsulfonát |
| PFOSA | Perfluorooctansulfonic Acid | Kyselina perfluóroktánsulfonová |
| PLE | Pressurized Liquid Extraction | (viď. skratka ASE) |
| POA | Perfluorooctanoate | Perfluóroktánoát |
| POP | Persistent Organic Pollutants | Perzistentné organické polutanty |
| POSF | Perfluorooctanesulfonyl Fluoride | Perfluóroktánsulfonylfluorid |
| PTS | Persistent Toxic Substances | (viď. skratka PBT) |
| RNIP | Reactive Nanoscale Iron Particles | (nepoužitý) |
| SPE | Solid-Phase Extraction | Extrakcia v tuhej fáze |
| SSL | Split / Splitless | (nepoužitý) |
| vPvB | very Persistent and very Bioaccumulative Substances | Veľmi perzistentné a veľmi bioakumulatívne substancie |

Skratky s viacerými významami (iba zmienené)

| Skratka | Ďalší význam skratky v angličtine | Nepoužitý preklad / význam v práci |
|---------|---|------------------------------------|
| PFAS | Perfluoroalkyl Sulfonates / Perfluorinated Sulfonates | Perfluór(alkyl)sulfonáty |
| PFC | Per- and Polyfluorinated Chemicals | Perfluórované chemikálie |
| PFOSA | Perfluorooctanesulfonamide | Perfluóroktánsulfónamid |

Zoznam použitých veličín

| Symbol | Názov |
|------------|--|
| A | Plocha prúdovej slučky |
| B | Vektor magnetickej indukcie / hustota magnetického indukčného toku / magnetická indukcia |
| C_{BL} | Priemerná koncentrácia halogénovaného kontaminantu v slepej vzorke |
| C_{KONT} | Priemerná koncentrácia halogénovaného kontaminantu vo vzorke |
| d | Dĺžka solenoidu |
| E^0 | Štandardný redoxný potenciál |

| Symbol | Názov |
|------------|--|
| f | Frekvencia striedavého elektrického prúdu / elektromagnetická frekvencia |
| H | Vektor intenzity aplikovaného magnetického poľa / intenzita aplikovaného magnetického poľa |
| H_c | Koercitívna intenzita aplikovaného magnetického poľa / Koercivita |
| I | Elektrický prúd |
| \bar{I} | Stredová hodnota elektrického prúdu prechádzajúceho prúdovou slučkou |
| m | Stredová hodnota magnetického momentu / magnetický moment |
| M | Vektor magnetizácie materiálu / magnetizácia materiálu / magnetizácia |
| M_r | Remanentná (zvyšková) magnetizácia materiálu |
| m_s | Spinové magnetické kvantové číslo |
| M_s | Spontánna magnetizácia materiálu / saturačná magnetizácia materiálu |
| n | Hustota závitov solenoidu / počet závitov špirálovej cievky |
| P_{MIH} | Energia nevratnej disipitácie magneticky indukovaného ohrevu |
| r | Polomer solenoidu |
| U | Elektrické napätie |
| x | Myslená os prechádzajúca stredom solenoidu |
| ΔU | Plocha hysteréznej slučky |
| η | Pokles koncentrácie halogénovaného kontaminantu pri použití magneticky indukovaného ohrevu systému / účinnosť eliminácie |
| μ_0 | Magnetická konštanta / permeabilita vákua |
| Φ | Magnetický indukčný tok |

Zoznam použitých jednotiek

| Značka | Názov | Poznámka |
|--------|-------------------|-------------------------|
| °C | stupeň Celzia | |
| A | ampér | |
| C | coulomb | |
| g | gram | |
| H | henry | |
| hod | hodina | |
| Hz | hertz | |
| J | joule | |
| l | liter | 1 l = 1 dm ³ |
| m | meter | |
| min | minúta | |
| mol | mol | |
| Pa | pascal | |
| ppm | parts per million | |
| s | sekunda | |

| Značka | Názov | Poznámka |
|--------|-------|----------|
| T | tesla | |
| V | volt | |
| W | watt | |
| Wb | weber | |

Zoznam špeciálnych použitých znakov

| Znak | Význam |
|----------------|--|
| ↑ | Hodnota spinového magnetického kvantového čísla elektrónu (+½) |
| ↓ | Hodnota spinového magnetického kvantového čísla elektrónu (-½) |
| d ⁶ | Valenčný d-orbitál atómu so šiestimi elektrónmi |
| s ² | Valenčný s-orbitál atómu s dvoma elektrónmi / plne zaplnený valenčný s-orbitál atómu |
| R | Uhlíkovodíkový zvyšok |
| X | Halogén |
| P1_C | Experimentálny systém, ktorý obsahoval 5,0 g nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P, 3,0 g mikročastíc kovového železa, bol zahrievaný 1 hodinu pomocou nízkofrekvenčného magnetického poľa a bolo do neho aplikovaných 55 ml destilovanej vody |
| P2_C | Experimentálny systém, ktorý obsahoval 5,0 g nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P, 1,0 g mikročastíc kovového železa, bol zahrievaný 2 hodiny pomocou nízkofrekvenčného elektromagnetického poľa a bolo do neho aplikovaných 55 ml destilovanej vody |
| P3_C | Experimentálny systém, ktorý obsahoval 5,0 g nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P, 0,0 g mikročastíc kovového železa, bol zahrievaný 3 hodiny pomocou nízkofrekvenčného elektromagnetického poľa a bolo do neho aplikovaných 55 ml destilovanej vody |
| S1_A | Experimentálny systém, ktorý obsahoval 5,0 g nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR, 3,5 g mikročastíc kovového železa, bol zahrievaný 1 hodinu pomocou nízkofrekvenčného elektromagnetického poľa a bolo do neho aplikovaných 35 ml destilovanej vody |
| S2_A | Experimentálny systém, ktorý obsahoval 5,0 g nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR, 2,3 g mikročastíc kovového železa, bol zahrievaný 2 hodiny pomocou nízkofrekvenčného elektromagnetického poľa a bolo do neho aplikovaných 35 ml destilovanej vody |
| S3_A | Experimentálny systém, ktorý obsahoval 5,0 g nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR, 2,0 g mikročastíc kovového železa, bol zahrievaný 3 hodiny pomocou nízkofrekvenčného elektromagnetického poľa a bolo do neho aplikovaných 35 ml destilovanej vody |
| S3_C | Experimentálny systém, ktorý obsahoval 5,0 g nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR, 2,3 g mikročastíc kovového železa, bol zahrievaný 3 hodiny pomocou nízkofrekvenčného elektromagnetického poľa a bolo do neho aplikovaných 55 ml destilovanej vody |

TEORETICKÁ ČASŤ

1 Úvod

Napredovanie ľudskej spoločnosti k technicky vyspelejšiemu svetu má okrem pozitívnych aspektov aj svoju tienistú stránku v podobe zanášania priemyselných látok do životného prostredia. Po hlbšom preštudovaní pôsobenia a ďalšieho osudu týchto substancií sa často postupne odhaľuje ich škodlivý vplyv na ekosystém a ľudské zdravie[1,2,3]. V súčasnosti sa množstvo environmentálnych štúdií zameriava na skupiny chemických látok vykazujúcich vysokú odolnosť voči fyzikálno-chemickým a biologickým procesom (perzistenciu) spoločne s bioakumulačnými schopnosťami, toxickými vlastnosťami a náchylnosťou na diaľkový transport. Tieto substancie je možné označiť ako PBT zlúčeniny¹[5,6,7]. Najvýznamnejšiu podskupinu týchto zlúčenín, z ktorej veľká časť bola identifikovaná ako vážna hrozba pre životné prostredie, tvoria perzistentné organické znečisťujúce látky (polutanty), skrátene zapisované ako POP²[8,6].

Typickými zástupcami perzistentných organických polutantov sú predovšetkým polycyklické aromatické uhľovodíky (skrátene PAU³) alebo halogénované organické polutanty (HOP). Pod tie spadajú napríklad halogénom substituované deriváty PAU alebo rôzne per- a polyfluór(alkyl)ované látky (skrátene PFAS⁴)[8,9,7,10]. Halogénované organické polutanty predstavujú zlúčeniny, ktoré je dodnes možné detegovať prakticky všade vo svete (vrátane polárnych oblastí) počnúc pôdami, vodami, sedimentmi, vzduchom, prachovými časticami, popolčkami a troskami po požiaroch. Ich detekcia je možná aj v potravinách, biologických vzorkách (ryby, vtáky, morské a suchozemské cicavce) a tiež v ľudskom tukovom tkanive, krvi či materskom mlieku (v kvantitách odvíjajúcich sa od blízkosti zdroja daných HOP)[11,9,12,13,14,15,16,17,18].

Rozšírenie perzistentných organických polutantov do životného prostredia závisí od miery a spôsobu používania týchto látok. Okrem konkrétnych použití, spomenutých v jednotlivých podkapitolách pre vybrané podskupiny halogénovaných POP, je možné zmieniť predovšetkým rozsiahle používanie pesticídov či plastifikátorov, ale aj znečistenie z chemických závodov či spaľovanie fosílnych palív. Významný objem týchto zlúčenín sa uvoľňuje aj v prípade obrovských požiarov[8]. Bez ohľadu na pôvod kontaminácie, expozícia týmto substanciami môže privodiť veľké množstvo akútnych aj chronických

¹ Z anglického názvu *Persistent, Bioaccumulative and Toxic Substances*, pričom je možné sa stretnúť aj so skratkou PTS (*Persistent Toxic Substances*) alebo špeciálnou skupinou látok označovanú skratkou vPvB (*very Persistent and very Bioaccumulative Substances*)[4].

² Z anglického názvu *Persistent Organic Pollutants*.

³ V anglicky písaných textoch sa používa skratka PAHs (*Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*).

⁴ Z anglického názvu *Per- and Polyfluoroalkyl Substances*.

účinkov na zdravie a to vrátane mutagénnych, karcinogénnych alebo aj metabolických zmien v organizme[8].

Pri pokusoch o odstránenie halogénovaných organických látok z prostredia je nutné v prvom rade prekonať ich vysokú perzistenciu. Výskumné tímy na Univerzite Palackého v Olomouci majú dlhoročné skúsenosti s environmentálne šetrnými sanačnými technológiami zameranými na využitie (nano)materiálov železa. Tie patria medzi relatívne ľahko dostupné a predovšetkým prírode blízke materiály[19], ktoré majú vynikajúce vlastnosti vhodné pre ich použitie v eliminovaní nebezpečných kontaminantov[20,21,22]. Vďaka týmto skúsenostiam a usilovnej spolupráci množstva jednotlivcov z akademickej i priemyselnej sféry sa dokázali tieto (nano)materiály železa dostať v plnej implementácii aj do pilotných testov v teréne[21,23].

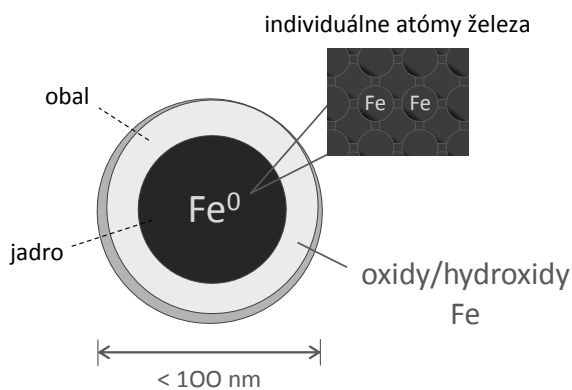
Niektoré halogénované organické polutanty vykazujú tak vysokú mieru odolnosti, že sa pri nich môže použitie (nano)materiálov železa javiť ako neúčelné. Predkladaná diplomová práca si preto dáva za cieľ preštudovať odstraňovanie halogénovaných perzistentných znečisťujúcich látok pomocou nanočastíc kovového železa umiestnených do nízkofrekvenčného (elektro)magnetického poľa, ktoré u nich vytvára magneticky indukovaný ohrev. Účelom tejto kombinácie je prelomiť vysokú perzistenciu daných HOP v snahe nájsť do budúcnosti účinný a efektívny spôsob eliminácie tohto problematického dedičstva z pevného substrátu (pevný substrát sa stáva hlavným pohlcovačom a potenciálnym sekundárnym zdrojom perzistentných organických látok[24]). Na overenie čo najlepšieho spektra pôsobnosti pre jednotlivé HOP bolo do predkladanej diplomovej práce vybraných hneď niekoľko problematických zlúčenín tak, aby mal každý halogén-typ svojho zástupcu v experimentoch. Podľa aktuálne dostupných informácií nebol takýto spôsob dekontaminácie pri vybraných modelových kontaminantoch (vrátane celkovej skupiny, ktoré reprezentujú) doposiaľ vôbec preštudovaný. Cieľom práce je preto tiež poskytnúť základy pre ďalšie štúdie problematiky odstraňovania vybraných skupín perzistentných látok zo životného prostredia pri využití magneticky indukovaného ohrevu nanočastíc kovového železa.

Za účelom zistenia efektívnosti študovaných procesov boli v rámci vedeckej spolupráce využité taktiež niekoľkoročné nadštandardné skúsenosti výskumného tímu Mikrobiologického ústavu Akadémie vied Českej republiky, v.v.i. Zužitkované boli predovšetkým ich poznatky z oblasti správania sa vybraných (modelových) halogénovaných perzistentných organických polutantov vrátane metód ich analýzy. Predkladaná diplomová práca preto predstavuje zároveň aj víziu toho, čo všetko je možné dosiahnuť vzájomnou spoluprácou vedeckých tímov pri riešení pretrvávajúcich (a tiež budúcich) globálnych problémov.

2 Nanočastice kovového železa

Nanočastice⁵ kovového (nulamocného alebo elementárneho) železa (skrátene nZVI⁶) patria medzi materiály s vysokým potenciálom využiteľnosti v šetrných sanačných technológiách. Najväčšie uplatnenie nZVI nachádzajú pri dechlorácii organických zlúčenín a to predovšetkým organochlórovaných pesticídov, rozpúšťadiel (najmä chlórovaných eténov) či azofarbív. Použiteľné sú aj pri rôznych anorganických kontaminantoch, medzi ktoré patria napríklad sírany, fosforečnany, dusičnany alebo rádionuklidy a ťažké kovy či polokovy (napríklad urán, olovo, arzén, meď, nikel alebo chróm)[26,27,21]. Nanočastice kovového železa je možné použiť tiež na šetrnú elimináciu niektorých druhov baktérií zo životného prostredia (napríklad siníc)[19].

V porovnaní s makroskopickým železom vykazujú nanočastice kovového železa vyššiu reaktivitu a mobilitu v prostredí, pričom majú tiež špecifické katalytické, elektrické, magnetické i sorpčné vlastnosti. Zvýšená katalytická aktivita (a sorpčné vlastnosti) nZVI spočívajú v uplatňovaní povrchových javov – zmenšením veľkosti častice dochádza k zväčšeniu špecifickej plochy povrchu, dôsledkom čoho sa zväčší aj povrchová energia definovaná intraatomárnymi silami. Povrchové javy tak vedú k zvýšeniu chemického potenciálu atómov železa na povrchu danej nanočastice⁷[26,28,29].



Obrázok 1: Konceptuálny model všeobecnej štruktúry nanočastíc kovového železa vo vodnom roztoku, v ktorom vytvárajú systém jadra s obalom⁸. Jadro častice je tvorené individuálnymi atómami elementárneho železa, zatiaľ čo na jeho povrchu sa nachádza

⁵ Nanočastice sú zhľuky atómov s veľkosťou 1 až 100 nm, ktoré vznikli samorganizácie (samousporiadaním) alebo delením materiálu do rozmeru, v ktorom sa začnú prejavovať jeho nové vlastnosti[25].

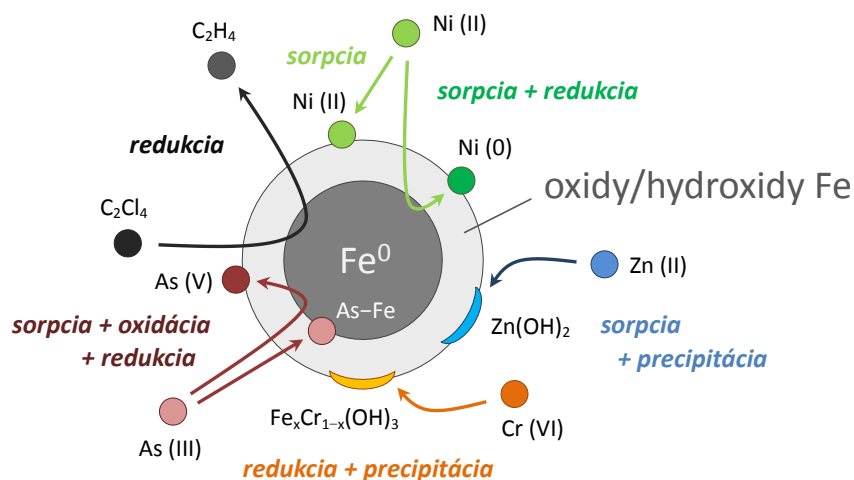
⁶ Z anglického názvu *Zero-Valent Iron Nanoparticles*, pričom pod skratkou nZVI existuje aj názov *Nanoscale Zero-Valent Iron*.

⁷ Čím menšie častice sú, tým vyšší je nárast chemickej aktivity (respektíve chemického potenciálu) na ich povrchu[28].

⁸ V anglicky písaných textoch sa pre danú štruktúru používa pojem *Core-Shell Structure*.

vrstva (obal) prevažne z oxidov a hydroxidov železa⁹. V dôsledku popísanej štruktúry nanočastice Fe vykazujú ako sorpčné, tak redukčné vlastnosti[27].

Nanočastice kovového železa sú svojou vysokou reaktivitou schopné premeniť množstvo kontaminantov na menej toxické alebo neškodné produkty. Uplatnenie nachádzajú aj ich sorpčné vlastnosti¹⁰, následkom ktorých môže dôjsť k premene rozpustených kontaminantov na menej rozpustné formy[20,21,22]. Medzi ďalšie výhody použitia nZVI patrí i to, že produkty generované ich oxidáciou sú netoxické zlúčeniny železa, ktoré sa bežne vyskytujú v prírodných sedimentoch a pôdach[19]. Využiť je možné tiež magnetické vlastnosti železa, ktoré zjednodušujú separačný proces nZVI z média[30].



Obrázok 2: Schéma reakčných možností nanočastíc kovového železa vo vodnom roztoku pri odstraňovaní niektorých kontaminantov[27,21].

2.1 Štandardné metódy prípravy nanočastíc kovového železa

Pre účely praktickej aplikácie nanočastíc kovového železa v životnom prostredí je nutné, aby dané častice mali určitú veľkosť a morfológiu, pričom na uvedené parametre (vrátane zloženia) má zásadný vplyv spôsob ich prípravy. Výskum v danej oblasti priniesol počas posledných rokov hneď niekoľko možných postupov syntézy nZVI. V princípe je možné ich rozdeliť do dvoch základných kategórií – na fyzikálne a chemické metódy prípravy[26,31].

⁹ Presné zloženie vzniknutého obalu je definované prítomnosťou aeróbných alebo anaeróbných podmienok v reakčnom systéme[19].

¹⁰ K sorpčným vlastnostiam prispievajú okrem povrchovej energie aj sily krátkeho dosahu tvorené kovovými väzbami a interakcie spojené so spontánnou výmenou náboja v krátkych intervaloch z jedného povrchu na druhý (elektrostatické priťahovanie)[29].

Medzi fyzikálne metódy prípravy nanočastíc kovového železa patrí napríklad kondenzácia železných častíc v inertnej atmosfére (kondenzácia v inertnom plyne), deformácia makroštruktúr pri nízkych teplotách a vysokých tlakoch (ťažká plastická deformácia), mechanické mletie kovových zŕn (vysokoenergetické mletie guľovým mlynom) alebo spevňovanie pomocou ultrazvuku (ultrazvukové guľčkovanie)[26,31]. Pre fyzikálne metódy je charakteristické, že veľkosť a morfológia vyprodukovaných nanočastíc nezvykne byť jednotná. Vzhľadom na to, že pri environmentálnych aplikáciách je žiaduce mať nZVI definovaného zloženia, veľkostnej distribúcie a tvarov, nie sú tieto metódy pre dané účely veľmi využívané. Prednosť tak dostávajú chemické metódy prípravy nZVI[21,26].

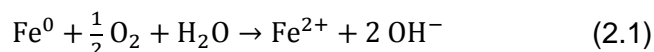
Chemické metódy prípravy nanočastíc kovového železa dovoľujú jednoduchšiu kontrolu nad výslednou veľkosťou častíc a práve vďaka tejto výhode sa stávajú v environmentálnych aplikáciách preferovanejšími. Medzi najčastejšie používané chemické metódy prípravy nZVI patrí redukcia oxidov železa (redukcia v plynnej fáze), ktorej základným princípom je postupný vznik a nárast individuálnych kovových jadier železa do podoby nanočastice. Voľbou vhodných podmienok počas redukcie je možné pripraviť nZVI požadovaných vlastností (veľkosti a tvaru), no zásadný vplyv má tiež typ použitého prekursoru ako i roztok, v ktorom je čerstvo vyrobené železo dispergované[26]. Medzi ďalšie chemické metódy prípravy nZVI patrí napríklad redukcia či odstraňovanie ligandov z organokovových zlúčenín, redukcia iónov kovov a následná agregácia častíc okolo kovových jadier (elektrochemická metóda), kontrolované chemické zrážanie vhodným zrážadlom pri správnej hodnote pH (riadené chemické spoluzrážanie), syntéza v prostredí inverzných miciel alebo v mikroemulzii, pulzná elektrodepozícia, sprejovanie tekutým plameňom či redukcia v kvapalnej fáze¹¹[26,31].

V praxi sú najčastejšie využívané predovšetkým tri typy nanočastíc kovového železa s rozdielnymi metódami výroby. Nanočastice kovového železa typu NANOFER, ktoré boli použité v predkladanej práci, spadajú medzi tieto tri najčastejšie používané typy nZVI a sú výsledkom projektovej spolupráce Univerzity Palackého v Olomouci s Technickou univerzitou v Liberci. V súčasnosti sú tieto nanočastice komerčne produkované v Českej republike firmou NANO IRON, s.r.o.[26].

¹¹ Bližší popis oboch metód prípravy nanočastíc kovového železa je zhrnutý v práci [26] a [31].

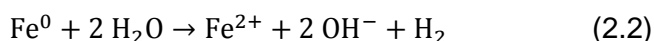
2.2 Chemické vlastnosti nanočastíc kovového železa

Nanočastice kovového železa patria medzi redukčné činidlá, ktoré zároveň fungujú aj ako katalyzátory dekontaminačných procesov. V prípade, že nZVI reagujú s vodou obsahujúcou rozpustený kyslík, dochádza k rýchlej oxidácii železa podľa chemickej rovnice



následkom ktorej dochádza k výraznému poklesu koncentrácie rozpusteného kyslíka v systéme a tiež k poklesu oxidačno-redukčného potenciálu[26,27]. Pri tomto procese môže dochádzať (v závislosti od hodnoty pH a ďalších faktorov) aj k tvorbe reaktívnych foriem kyslíka. Podrobnejší popis týchto dejov je možné nájsť v práci [21].

Po zreagovaní všetkého kyslíka rozpusteného vo vode podľa rovnice (2.1) dochádza k anaeróbnej korózii nanočastíc kovového železa. Konkrétny proces, ktorý popisuje chemická rovnica



je o niečo pomalší než dej popísaný rovnicou (2.1) a preto nenastáva tak intenzívny úbytok železa ako pri aeróbných podmienkach. V anaeróbných podmienkach dochádza navyše k vývoju vodíka, ktorý môže tiež reagovať s prítomnými kontaminantmi. V prírodnom prostredí môže prítomnosť vodíka a železnatých zlúčenín podporiť rast niektorých anaeróbných mikroorganizmov, ktoré dokážu napríklad dopomáhať k dehalogenačným procesom[26,27].

Adsorpciou vody na povrch nanočastíc kovového železa a jej následnou redukciou môže tiež dochádzať k tvorbe koordinačných miest, ktoré môžu vytvárať väzbu s prítomnými kontaminantmi a prispievať tak k vysokému redoxnému potenciálu nZVI¹²[27,19]. Nezávisle na podmienkach korózie nZVI dochádza počas oxidácie železa k nárastu koncentrácie hydroxidových OH⁻ aniónov (pričom vznikajú aj hydroxylové radikály), následkom čoho nastáva v systéme zvýšenie jeho hodnoty pH[26].

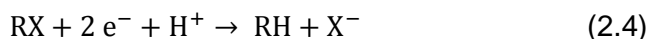
2.2.1 Mechanizmy redukcie halogénovaných organických kontaminantov pomocou nanočastíc kovového železa

Mechanizmus abiotickej redukcie halogénovaných organických kontaminantov pomocou nanočastíc kovového železa je možné popísať chemickou rovnicou

¹² Štandardný redoxný potenciál E^0 reakcie $\text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{Fe}^0$ je rovný $-0,447 \text{ V}$ [32].



kde R predstavuje uhľovodíkový zvyšok a X zastupuje halogén. Železo vystupuje v reakcii ako donor elektrónov, pričom sa oxiduje na železnaté ióny. Presný mechanizmus redukcie halogénovaných uhľovodíkov nZVI však nie je známy. Predpokladané sú dva odlišné mechanizmy. Prvý z nich je možné zapísať chemickou rovnicou



ktorá popisuje proces zvaný sekvenčná hydrogenolýza. Pri sekvenčnej hydrogenolýze dochádza (pri dostatočne silných redukčných podmienkach) k štiepeniu väzieb C–X za vzniku aniónu X^- a príslušného uhľovodíka C–H. Náročnosť popísaného procesu závisí na uhľovodíkovom reťazci, type, počte a polohe halogénovaných substituentov (ako aj prípadných heteroatómov)[26].

Druhý predpokladaný mechanizmus redukcie halogénovaných organických kontaminantov sa nazýva reduktívna β -eliminácia. Na jej uskutočnenie je potrebné, aby sa atómy halogénov nachádzali na dvoch susedných atómoch uhlíka. Pri reduktívnej β -eliminácii odstupujú atómy halogénu z organickej molekuly (obsahujúcej nenasýtenú väzbu) vo forme halogenidov. Dej je možné popísať chemickou rovnicou



kde R predstavuje uhľovodíkový zvyšok a X zastupuje halogén[26,33].

2.3 Magnetické vlastnosti nanočastíc kovového železa

Elementárnymi nosičmi magnetických vlastností v látkach sú podľa klasickej teórie elektromagnetizmu samotné atómy. Atómy obsahujú vo svojom elektrónovom obale záporne nabitú časticu (elektróny), ktoré vykonávajú zložité cirkulačné (orbitálne) a rotačné (spinové) pohyby. Z týchto pohybov elektrónov vyplývajú aj ich príslušné momenty hybností, pričom zmenou polohy elektrického náboja elektrónu dochádza v atómoch k vytváraniu konečne veľkých prúdových slučiek. Tie je možné charakterizovať stredovou hodnotou magnetického momentu¹³[34,35,36] pomocou vzťahu

$$m = \bar{I} \cdot A \quad (2.6)$$

¹³ Magnetický moment predstavuje základný objekt v magnetizme pevných látok a je ekvivalentný magnetickému dipólu (malá magnetická slučka sa občas nazýva magnetický dipól)[34].

podľa ktorého je magnetický moment m priamo úmerný súčinu stredovej hodnoty elektrického prúdu prechádzajúceho prúdovou slučkou \bar{I} [A] a jej plochy A [m²]. Jednotkou magnetického momentu v Medzinárodnej sústave jednotiek je $A \cdot m^2$ [37,34].

Výsledný magnetický moment celého atómu je daný vektorovým súčtom magnetických momentov jeho jednotlivých zložiek¹⁴ a závisí na energetických stavoch individuálnych elektrónov, ako aj na chemickom okolí (rovnaké atómy môžu mať v zlúčeninách rôzne magnetické momenty). Špecifická situácia nastáva v kovoch, ktoré obsahujú voľné (vodivostné) elektróny a magnetické vlastnosti sú pri nich dôsledkom ich pásového charakteru[35,34,36].

Železo obsahuje vo svojom elektrónovom obale štyri nespárované elektróny, následkom čoho vykazuje každý jednotlivý atóm Fe permanentný magnetický moment[38,36]. Na rozdiel od väčšiny kovov však medzi jednotlivými magnetickými momentmi atómov Fe dochádza k výmenným interakciám, ktoré vedú v rámci určitej oblasti k ich usporiadaniu sa v súhlasnej orientácii (bez vplyvu vonkajšieho magnetického poľa). Tieto relatívne veľké oblasti spontánnej magnetizácie¹⁵ (v rámci ktorých látka vykazuje spoločný magnetický moment) sa nazývajú magnetické domény. Magnetické domény sú výsledkom výlučne kvantových efektov a vďaka ich existencii patrí železo medzi feromagnetické materiály. Feromagnetizmus je pritom kooperatívnym javom vznikajúcim v samotnej látke ako dôsledok špecifického pôsobenia medzi atómami s nespárovanými elektrónmi (alebo aj inými prímiesami v kryštalickej mriežke)[34,37].

2.3.1 Jednodoménový stav nanočastíc kovového železa

V objemnom feromagnetickom materiáli sú (bez prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa) magnetické momenty jednotlivých domén štatisticky rozložené do všetkých smerov a látka zostáva makroskopicky nezmagnetizovaná (dosahuje tak minimálnu hodnotu svojej celkovej magnetickej energie)[34,37]. Pod určitou veľkostnou hranicou materiálu (typicky pod 100 nm¹⁶) však výmenné interakcie (respektíve výmenná energia podporujúca orientáciu magnetických momentov v rovnakom smere) prevýšia nad ostatnými komponentmi (energiami) v látke. Pre nanočasticu sa tak stane energeticky

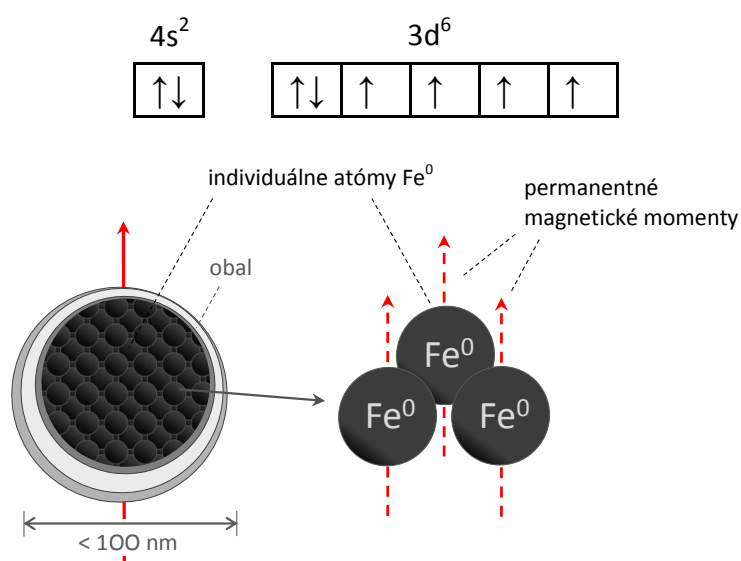
¹⁴ Existujú aj magnetické momenty jadier atómov, ktoré sú však zhruba o tri rády menšie než magnetický moment elektrónového obalu[35].

¹⁵ Magnetizácia materiálu je definovaná ako magnetický moment na jednotku objemu[37], okrem objemovej magnetizácie [$A \cdot m^{-1}$] však existuje aj hmotnostná magnetizácia [$A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}$][39].

¹⁶ Interval kritického rozmeru môže byť v praxi o niečo širší (20 – 800 nm, konkrétna hodnota sa odvíja napríklad od výmenných a anizotropných energií v látke) a jeho stanovený odhad je platný len pre sférické a magneticky neinteragujúce častice so slabou anizotropiou (pričom za jediný druh magnetickej anizotropie sa uvažuje len magnetokryštálová anizotropia)[40].

výhodnejšie vytvoriť takzvaný jednodoménoý stav – jediná doménu, v rámci ktorej sú individuálne magnetické momenty atómov usporiadané v rovnakom smere (určenom magnetickou anizotropiou)[37].

Vzhľadom na elektrónovú konfiguráciu valenčnej vrstvy atómu železa (vyplývajúcu z Hundovho pravidla maximálnej multiplicity) je možné každý spin nespárovaného elektrónu Fe charakterizovať (po zmeraní jeho zložky v zvolenom smere) rovnakým spinovým magnetickým kvantovým číslom $m_s = \frac{1}{2}$ (\uparrow)[36,37,41,38]. S ohľadom na to, že jednodoménoá (nano)častica vykazuje súhlasnú orientáciu magnetických momentov (ktorých zložky sú úmerne spojené so spinovými momentmi hybnosti[34,36,38]), je možné navonok pre celú nanočasticu určiť takzvaný superspin.



Obrázok 3: V hornej časti obrázka sa nachádza zápis elektrónovej konfigurácie valenčnej vrstvy železa. Spodná časť obrázka ilustruje konceptuálny model pri pohľade do vnútra nanočastice kovového železa. Jadro nanočastice je tvorené atómami železa v oxidačnom stave 0, zatiaľ čo na povrchu sa nachádza vrstva (obal) prevažne z oxidov a hydroxidov železa. Na obrázku je možné vidieť, že v dôsledku prítomnosti nespárovaných elektrónov vykazuje atóm Fe permanentný magnetický moment (zobrazený červenou prerušovanou šípkou). Jednotlivé magnetické momenty individuálnych atómov Fe navzájom kooperujú prostredníctvom výmenných interakcií, následkom čoho sú orientované v rovnakom smere (vyobrazené súhlasnou orientáciou červených prerušovaných šípkou). V prípade nZVI prebieha táto kooperácia naprieč všetkými atómami Fe v jej jadre a v rámci nanočastice vzniká jedna veľká oblasť spontánnej magnetizácie[36,37,34]. S ohľadom na túto súhlasnú orientáciu individuálnych magnetických momentov (spinov) je navonok možné priradiť celej nZVI takzvaný superspin (vyobrazený červenou plnou šípkou).

2.4 Povrchové úpravy nanočastíc kovového železa

V dôsledku vnútorných magnetických vlastností nanočastíc kovového železa spoločne s van der Waalsovými príťažlivými interakciami (a veľkou plochou povrchu) majú nZVI tendenciu vytvárať vo vodnom médiu agregáty/aglomeráty. Vznikom týchto štruktúr sa znižuje dostupnosť povrchu častíc voči kontaminantom, čím sa znižuje aj ich reaktivita. Z uvedených dôvodov bývajú nZVI dodatočne stabilizované rôznymi organickými a/alebo anorganickými látkami[21,42,43,22]. Pri zlepšovaní stability nanočastíc sa bežne používajú dva prístupy – elektrostatická a sterická stabilizácia[44]. V praxi je často využívaná povrchová sterická stabilizácia fyzikálnou adsorpciou nabitých makromolekúl (napríklad povrchovo aktívnych látok) na povrch častice[43]. Ideálne sú pritom biologicky odbúrateľné povrchovo aktívne látky s vysokou účinnosťou stabilizácie. Medzi tie patrí napríklad karboxymetylcelulóza, zemiakový škrob, guarová guma, alginát alebo chitozán. Je možné použiť aj neiónogénne látky ako napríklad Tween 80[42,22]. Okrem povrchovej stabilizácie pred agregáciou/aglomeráciou sa nZVI povrchovo upravujú aj s cieľom ladenia ich reaktivity. Napríklad pridanie malého množstva paládia alebo niklu môže viesť k jej katalytickému navýšeniu[21].

Pridávanie prechodných kovov k nanočasticiam kovového železa spadá pod kovovú dopáciu nZVI a predstavuje tiež spôsob modulácie elektronických a optických vlastností nanočastíc. Medzi typicky používané dopačné kovy patrí okrem paládia a niklu napríklad aj meď, molybdén, striebro či platina (najvýraznejšie katalytické účinky však vykazuje paládium). Malé množstvá týchto kovov na povrchu nZVI tiež poskytujú ochranné vlastnosti pred jeho pasiváciou[45,46]. Možná je pritom aj výraznejšia integrácia prechodných kovov s pôvodnými nZVI za účelom sformovania rôznych bi- alebo trimetalických nanočasticových zliatin. Vyprodukované bi- alebo trimetalické nanočastice (obsahujúce železo) vykazujú podobné účinky ako dopované nZVI. Napríklad pri nich môže naďalej dochádzať k zrýchleniu chemických reakcií či k inhibícii korózie kovového jadra častice, no okrem týchto vlastností sa môže prejavovať aj zlepšenie výmeny elektrónov či potlačenie formovania rôznych toxických medziproduktov degradácie polutantov[45,47].

Zaujímavou alternatívou k zvyšovaniu kinetiky degradačných procesov môže byť priame zameranie sa na obmedzenie reaktivity nanočastíc kovového železa s vodou. K čiastočnému uprednostneniu degradačných reakcií kontaminantov je možné využiť napríklad sulfidáciu (sulfidizáciu) nZVI – chemickú modifikáciu povrchu (alebo celého objemu) nanočastíc Fe rôznymi zlúčeninami síry¹⁷[48,49,50]. Po sulfidácii povrchu nZVI

¹⁷ Silnú afinitu voči síre majú okrem železa aj iné kovy, napríklad meď, zinok, ortuť, striebro alebo technécium[48].

môže vznikáť komplexnou sekvenciou reakcií ochranná vrstva tvorená prevažne z röntgenoamorfného a/alebo kryštalického sulfidu železnateho FeS (mackinawitu), ktorá čiastočne inhibuje ďalšiu koróziu kovového železa¹⁸ vo vode. Táto vrstva môže byť zároveň chemicky reaktívna voči mnohým kontaminantom vrátane halogénovaných zlúčenín ako napríklad tetrachlórmetánu, trichlóreténu, tetrachlóretylénu alebo etyléndibromidu. Vzhľadom na to, že i samotné Fe–S minerály dokážu redukovať karcinogénne halogénované organické látky (ako aj zachytávať toxické ťažké kovy – vid'. poznámka¹⁷), sulfidácia nZVI môže vytvárať nanomateriál so zlepšenou selektivitou voči kontaminujúcim látkam, u ktorého dochádza ku kombinácii redukčných, adsorpčných, koprecipitačných a rôznych ďalších dejov[49,48,52,53,50].

Medzi iné doposiaľ nespomenuté úpravy (vylepšenia povrchu) nanočastíc kovového železa patrí napríklad tiež imobilizácia nZVI na formu nosného materiálu či podložky¹⁹ (uhlíkové materiály, mezoporézne oxidy kremičité, zeolity, živice, polymérne membrány a iné) alebo iné formy úprav spojené s využívaním či modifikáciou magnetických alebo chemických vlastností nZVI (napríklad depozícia nZVI na ultratenké nanoplátky nitridu bóru, tvorba emulgovanej formy nZVI a ďalšie)[45].

¹⁸ Nanočastice kovového železa vytvárajú štruktúru jadra s obalom, ktorý pri dlhodobom kontakte s vodou prestupuje čoraz hlbšie do jadra častice[51] (vid'. obrázok 1).

¹⁹ V anglickom origináli *Support or Base*[45].

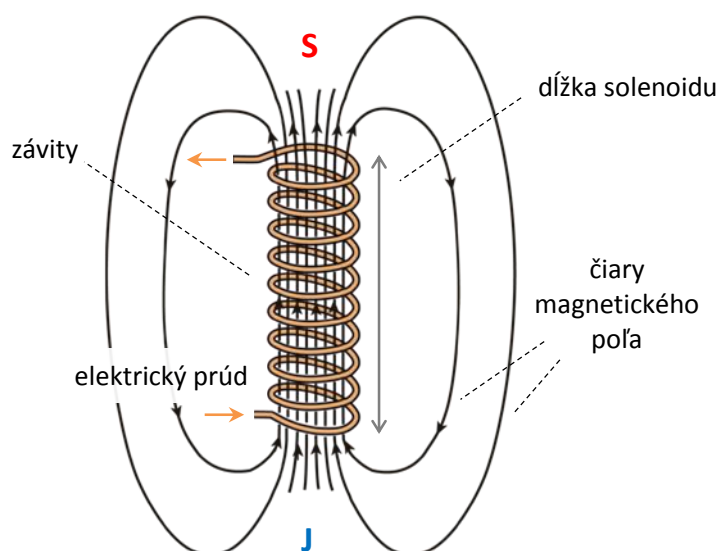
3 Externé nízko-frekvenčné magnetické pole

Elektrické a magnetické polia sú dve rôzne strany interakcie pohybujúcich sa nábojov. Vzájomným pôsobením nábojov sa vytvára vektorové pole silového charakteru, ktoré sa nazýva magnetická indukcia (respektíve vektor magnetickej indukcie) B [$\text{Wb} \cdot \text{m}^{-2}$ alebo T]. Vzhľadom na fakt, že magnetické javy závisia (okrem iného) od rýchlosti pohybu nábojov, môžu byť zdrojom magnetického poľa popri magnetických telesách aj makroskopické elektrické prúdy. Veľmi častým prúdovým zdrojom magnetických polí sú cievky v tvare solenoidov[34,35].

Solenoid je husto vinutá jednovrstvová valcová cievka o polomere r , dĺžky d a s hustotou závitov n . V prípade, že vodičom solenoidu preteká elektrický prúd I , vzniká v jeho dutine a okolí divergentné magnetické pole. Ak by stredom solenoidu prechádzala myšliená os x , magnetickú indukciu by bolo možné vypočítať ako

$$B = \frac{\mu_0 \cdot n \cdot I}{2} \cdot \left[\frac{x}{\sqrt{r^2 + x^2}} + \frac{d - x}{\sqrt{r^2 + (d - x)^2}} \right] \quad (3.1)$$

kde μ_0 je magnetická konštanta, respektíve permeabilita vákua ($4 \cdot \pi \cdot 10^{-7} \text{ H} \cdot \text{m}^{-1}$ [34], alternatívne $[\text{J} \cdot \text{C}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{s}^2]$ [36]). Najväčšia magnetická indukcia B na myšlenej osi x je v jej strede (v polovici dĺžky celého solenoidu) a s nárastom vzdialenosti postupne klesá k nule[34]. Špirálové cievky boli použité ako zdroj vonkajšieho magnetického poľa aj v experimentoch uvedených v tejto práci.



Obrázok 4: Schematický náčrt solenoidu ako zdroja vonkajšieho magnetického poľa[54]. Vektor magnetickej indukcie B sa tiež nazýva hustota magnetickeho indukčného toku Φ a preto je možné si magnetickú indukciu predstaviť ako hustotu magnetických čiar

(magnetického toku) prechádzajúcich vnútro média. Ich najvyššia hodnota (hustota) je v myslenom strede solenoidu[34,36].

3.1 Pôsobenie externého nízkofrekvenčného magnetického poľa na nanočastice kovového železa

Magnetickú indukciu B je možné rovnako definovať ako odozvu materiálu na aplikované magnetické pole o intenzite $H [A \cdot m^{-1}]^{20}$. Vzťah magnetickej indukcie B medzi intenzitou (budiaceho) vonkajšieho magnetického poľa H a magnetizáciou materiálu $M [A \cdot m^{-1}]^{21}$ popisuje rovnica

$$B = \mu_0 \cdot (H + M) \quad (3.2)$$

kde μ_0 je magnetická konštanta (permeabilita vákua)[36,37,34,35]. Externé magnetické pole s intenzitou H vplyva na magnetický stav látok a samotné látky majú vplyv na vonkajšie magnetické pole. Počas aplikácie vonkajšieho magnetického poľa na feromagnetické materiály (medzi ktoré železo patrí) dochádza k postupnému usporiadaniu (magnetizácii) individuálnych magnetických momentov v látke do smeru pôsobenia tohto poľa²². Miera usporiadania magnetických momentov bude pritom závisieť od veľkosti magnetickej indukcie v materiáli[34].

V prípade jednodoménoých nanočastíc kovového železa dochádza k ich spontánnej magnetizácii ešte pred aplikovaním externého magnetického poľa. Uvedená spontánna magnetizácia materiálu pritom prebieha pozdĺž takzvanej ľahkej osi magnetizácie. Ľahká os magnetizácie je definovaná tvarovou a magnetokryštálovou anizotropiou častice a predstavuje preferované smery súhlasného usporiadania magnetických momentov v rámci určitých kryštalografických smerov. Pri malých (jednodoménoých) časticiach existuje v dvoch navzájom opačných orientáciách[37].

²⁰ Intenzita magnetického poľa H (vektor intenzity magnetického poľa) sa často používa ako pomocný magnetický vektor vhodný pre opis magnetických javov v látkových prostrediach (najmä pri feromagnetických materiáloch)[34].

²¹ Magnetizáciu materiálu je možné rozlíšiť na objemovú $[A \cdot m^{-1}]$ a hmotnostnú $[A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}]$ [39].

²² Mechanizmus usporiadania magnetických momentov v látke do smeru pôsobenia vonkajšieho magnetického poľa prebieha vo viacdoménoých systémoch takzvaným pohybom steny domény (magnetická doména, ktorej orientácia je najbližšia smeru pôsobenia vonkajšieho magnetického poľa začne rásť na úkor ostatných domén v systéme)[37].

3.1.1 Základný princíp magneticky indukovaného ohrevu

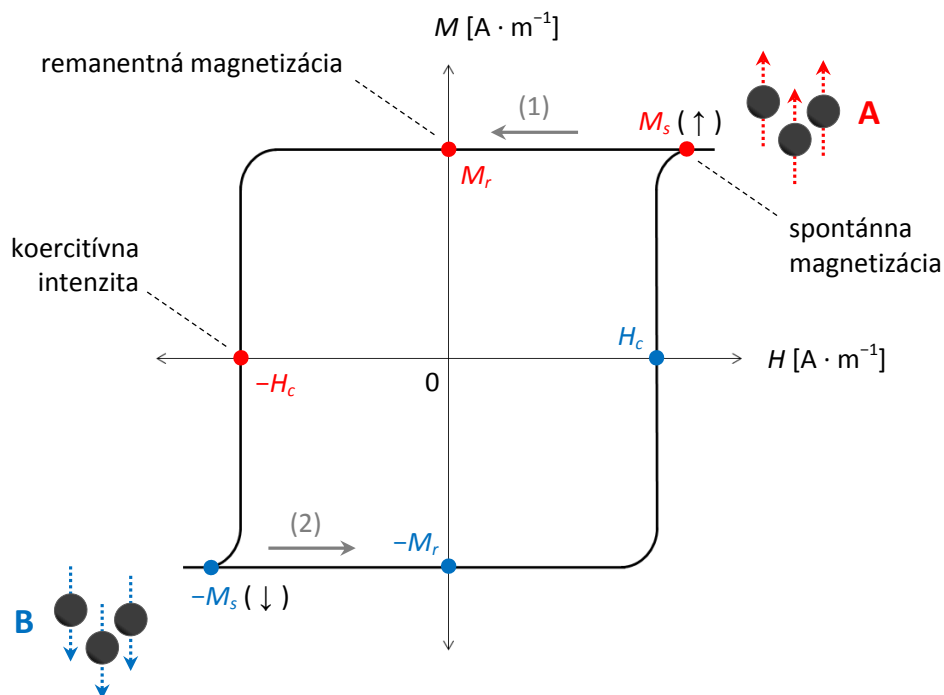
Princíp magneticky indukovaného ohrevu (skrátene MIH²³) nanočastíc kovového železa umiestnených vo vonkajšom striedavom (elektro)magnetickom poli spočíva v používaní časovo premenného elektrického prúdu v cievke solenoidu. Základná frekvencia takýchto prúdov končí približne v infračervenej oblasti pri kmitočtoch rovných $\sim 10^9$ kHz. S časovou zmenou elektrického prúdu prechádzajúceho solenoidom sa mení aj intenzita a smer pôsobenia magnetického poľa H (vrátane magnetickej indukcie B) v ňom[34].

Feromagnetická vzorka umiestnená do časovo premenného magnetického poľa bude prechádzať cyklickým premagnetovávaním (v dôsledku tendencie jej magnetických momentov orientovať sa v smere pôsobenia externého poľa). Vzniknuté vzťahy medzi magnetizáciou materiálu M (respektíve magneticou indukciou B) a meniacou sa intenzitou (a smerom) vonkajšieho magnetického poľa H bývajú pri feromagnetických látkach popisované takzvanými hysteréznymi slučkami[35].

Hysterézne slučky malých (jednodoménových) častíc sú oproti hysteréziám viacdoménových feromagnetík o niečo špecifickejšie. Jednodoménové častice nedokážu pri aplikácii vonkajšieho magnetického poľa opačného smeru reagovať na magnetizáciu pohybom steny domény a musí tak pri nich dôjsť k pretočeniu magnetických momentov okolo takzvanej ťažkej osi magnetizácie. Anizotropné sily umožňujúce magnetizáciu domény v ľahkom smere magnetizácie sú pritom veľké a v dôsledku toho je na pretočenie magnetických momentov častice potrebná aj vysoká intenzita vonkajšieho magnetického poľa (vysoká koercivita)[37].

Hysterézia malých častíc sa objavuje len pri paralelnom aplikovaní vonkajšieho magnetického poľa voči ľahkej osi magnetizácie. Pri rovnobežnej aplikácii voči ťažkej osi magnetizácie nedochádza k magnetizácii častice – vonkajšie pole síce nasmeruje magnetické momenty do smeru jeho pôsobenia, no vo chvíli jeho vypnutia dôjde k pretočeniu magnetických momentov späť do smeru ľahkej osi magnetizácie (ideálna závislosť magnetizácie materiálu M na intenzite aplikovaného vonkajšieho magnetického poľa H má v danom prípade približne lineárny priebeh)[37].

²³ Z anglického názvu *Magnetic Induction Heating*.



Obrázok 5: Cyklická závislosť (vektora) magnetizácie materiálu $M [A \cdot m^{-1}]$ ²⁴ na intenzite (vektore intenzity) aplikovaného vonkajšieho magnetického poľa $H [A \cdot m^{-1}]$ pre malé (jednodomérové) častice. Obrázok ilustruje ideálne hysterézne chovanie malých častíc pri aplikácii poľa v paralelnom smere s ľahkou osou magnetizácie. Magnetizácia materiálu prechádza zo stavu A v smere šípky (1) do stavu B. Z tvaru hysteréznej slučky je možné vidieť, že hodnota remanentnej (zvyškovvej) magnetizácie materiálu M_r sa so zmenou intenzity vonkajšieho magnetického poľa H nemení ($M_r = M_s (\uparrow)$). Orientácia magnetických momentov (vyobrazená prerušovanými šípkami) teda zostáva v smere ľahkej osi magnetizácie (v smere spontánnej magnetizácie) až do bodu, kedy intenzita poľa začne dosahovať koercitívnu intenzitu $-H_c$. Pri koercitívnej intenzite magnetického poľa $-H_c$ dochádza k pretočeniu celej domény okolo ťažkej osi magnetizácie do stavu B (s opačnou orientáciou magnetických momentov pozdĺž opačne orientovanej ľahkej osi magnetizácie). Vzhľadom na to, že sily udržiavajúce magnetizáciu v smere ľahkej osi magnetizácie sú veľké, musí byť veľká aj samotná koercivita ($|-H_c|$). Cyklus sa opakuje prechodom späť do stavu A v smere šípky (2). Hysterézna slučka jednodomérových častíc neobsahuje (na rozdiel od viacdomérových štruktúr) krivku prvotnej magnetizácie (prechádzala by z bodu $[0,0]$ do bodu $M_s (\uparrow)$). To korešponduje s faktom, že malé častice sú samovoľne zmagetizované aj bez prítomnosti vonkajšieho magnetického poľa. Pri aplikovaní magnetického poľa paralelne v smere ťažkej osi magnetizácie by ideálna hysterézna slučka malých častíc vykazovala aproximácie lineárny priebeh[37].

²⁴ Občas sa v hysteréznej slučke namiesto magnetizácie M používa magnetická indukcia B , tvar hysteréznych slučiek však zostáva rovnaký[35,37,34].

Priebehom jedného cyklu hysteréznej slučky sa všetka energia spotrebovaná na premagnetovanie látky premení nevratne na teplo. Spotrebovaná energia sa nazýva hysterézna strata daného feromagnetika a je definovaná plochou jeho hysteréznej slučky[37]. Energiu tejto nevratnej disipácie P_{MIH} ²⁵ je možné vypočítať podľa vzťahu

$$P_{MIH} = f \cdot \Delta U \quad (3.3)$$

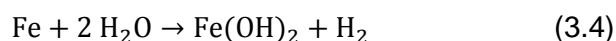
kde f je elektromagnetická frekvencia [kHz] a ΔU je plocha hysteréznej slučky²⁶ [$A^2 \cdot m^{-2}$][56,57]. Z uvedeného vzťahu vyplýva, že tepelné straty magnetického materiálu úmerne rastú s frekvenciou použitého časovo premenného (elektro)magnetického poľa.

Okrem hysteréznych strát vznikajú pri striedavej magnetizácii feromagnetických materiálov aj ďalšie energetické straty (vo forme tepla) spojené s vírivými (Foucaultovými) prúdmi[34]. Tie sa indukujú vždy v elektricky vodivom prostredí za podmienky, že v ňom dochádza k časovým zmenám magnetického poľa[35].

3.2 Teoretický popis účinku kombinácie nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa

Periodickým opakovaním cyklov popísaných hysteréznu slučkou sa magnetická indukcia stáva zdrojom ohrevu experimentálneho systému, pričom v rámci magnetických častíc dosahujú indukované teploty do niekoľkých sekúnd veľmi vysoké hodnoty. Využitím magnetických vlastností nanočastíc kovového železa sa teda umožňuje postupný ohrev celej študovanej sústavy. Prítomnosť vyšších teplôt v systéme môže okrem ovplyvnenia reakčnej kinetiky ovplyvniť aj chemické vlastnosti aplikovaných nZVI.

V prípade anaeróbnej korózie železa pri laboratórnej teplote je možné chemickú rovnicu (2.2) v podkapitole 2.2 zapísať (na základe experimentálneho pozorovania) tiež v tvare

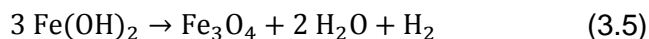


pričom pri danej reakcii je predpokladaný dvojstupňový reakčný mechanizmus (jeho bližší popis sa nachádza v práci [19]). Reakciou nanočastíc kovového železa s vodou pri teplote 80 °C (za anaeróbnych podmienok) dochádzalo k nárastu rýchlostnej konštanty chemickej reakcie (3.4) takmer o jeden rád (stanovená rýchlostná konštantka mala hodnotu $6,8 \pm 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ hod}^{-1}$ a vypočítaný reakčný polčas bol 101 hodín[19]). Okrem zrýchlenia

²⁵ Z anglického názvu *Power Dissipated by Magnetic Induction Heating*.

²⁶ Integračný výpočet plochy hysteréznej slučky je možné nájsť napríklad v práci [55] (na s. 32).

kinetiky reakcie (3.4) bola pri danej teplote pozorovaná aj ďalšia (tepelná) transformácia vznikajúcich produktov. Tento chemický dej opisuje Schikorrova reakcia



podľa ktorej vzniká pri vyšších teplotách z metastabilných produktov reakcie (3.4) stabilnejší magnetit (oxid železnato-železitý) Fe_3O_4 [19].

Anaeróbna korózia nanočastíc kovového železa prebieha pri laboratórnej teplote o niečo pomalšie než pri aeróbných podmienkach, vďaka čomu nedochádza počas nej k tak intenzívnemu úbytku železa[26]. Teoreticky je možné predpokladať, že postupný nárast teploty v sústave začne podporovať kinetiku reakcie (3.4). Pri teplotách potrebných k Schikorrovej reakcii (70 °C[58]) by pritom mohlo začať dochádzať k ďalšej transformácii vznikajúcich produktov podľa chemickej rovnice (3.5). Tepelnou transformáciou Fe^{2+} iónov na Fe^{3+} ióny a/alebo zvýšením množstva vodíka v sústave je tiež možné predpokladať uskutočnenie ďalších oxidačno-redukčných reakcií, pričom vplyv môže mať aj teoretický nárast kinetiky samotnej reakcie (2.3) uvedenej v rámci podkapitoly 2.2.1.

V prípade halogénovaných kontaminantov by zvýšená teplota (okrem vplyvu na chemické reakcie) mohla tiež viesť k poklesu ich koncentrácie dôsledkom tepelnej dehalogenácie (degradácie) prítomných substancií. Dostatočne vysoký nárast teploty v sústave je pritom teoreticky podporený samotným tvarom hysteréznej slučky pre malé (jednodomé) častice, ako aj hodnotami stratového výkonu nanočastíc kovového železa typu NANOFER[55]. Všetky tieto spomenuté faktory (vrátane faktorov popísaných v predchádzajúcom odseku) podporujú predpoklad, že kombináciou účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa by malo dochádzať k zvýšeniu miery účinnosti eliminácie vybraných perzistentných halogénovaných organických látok.

4 Štokholmský dohovor o perzistentných organických látkach

Perzistentné organické látky sú v životnom prostredí monitorované už zhruba od roku 1970 a od toho času upútali pozornosť rôznych vedeckých inštitúcií ako aj vládnych i mimovládnych organizácií. Vďaka spolupráci vymenovaných strán sa časom po celom svete podarilo presadiť niekoľko vnútroštátnych a medzinárodných legislatívnych opatrení v podobe zákazov alebo regulácií vo výrobe a použití týchto látok. Doposiaľ najzásadnejším medzinárodným vyústením pribúdajúcich údajov o rozšírení a toxicite perzistentných organických polutantov je od mája 2004 platný Štokholmský dohovor o perzistentných organických látkach[7,12,16].

Štokholmský dohovor o perzistentných organických látkach predstavuje právne záväzný medzinárodný dokument (vytvorený Radou guvernérov Programu Spojených národov pre životné prostredie), ktorý si dáva za cieľ ukončiť alebo obmedziť výrobu a použitie vybraných perzistentných organických polutantov²⁷[3,61,62]. Dohovor rozlišuje celkovo tri kategórie pre perzistentné organické látky. V prvej kategórii (Príloha A Štokholmského dohovoru) sa nachádza zoznam látok, pri ktorých existuje snaha úplne ukončiť ich výrobu (okrem registrovaných výnimiek). V druhej kategórii (Príloha B Štokholmského dohovoru) sú látky, pri ktorých sa zmluvné strany zaväzujú obmedziť ich produkciu a použitie. V tretej kategórii (Príloha C Štokholmského dohovoru) je uvedený zoznam neúmyselne vyrábaných perzistentných látok, pri ktorých sa krajiny zaväzujú naďalej znižovať ich produkciu a v prípade, že je to možné, ju úplne eliminovať[3,61,59].

Napriek opatreniam vyplývajúcim zo Štokholmského dohovoru o perzistentných organických látkach dodnes prispievajú k celosvetovej kontaminácii perzistentnými organickými polutantmi dve zásadné skutočnosti. Prvou je, že rozhodnutie viazané na splnenie perzistentných kritérií (a z toho vyplývajúce zaradenie do Štokholmského dohovoru) je založené na spoľahlivých dôkazoch z monitorovania konkrétnej zlúčeniny v teréne a môže sa prijať až po tom, čo sa sledovaná chemikália rozdistribuuje globálne (teda až do Arktídy). Týmto krokom však nie je možné splniť zásadu predbežnej opatrnosti[63,64,16]. Druhá skutočnosť je tvorená tým, že množstvo POP sa do životného prostredia uvoľňovalo (prípadne sa naďalej uvoľňuje) rádovo aj desiatky rokov[2,3].

²⁷ V prípade niektorých brómovaných spomaľovačov horenia, ktoré doposiaľ nie sú uvedené v Štokholmskom dohovore o perzistentných organických látkach[59], je možné, že existujú rôzne vnútroštátne alebo firemné (certifikačné) opatrenia regulujúce ich produkciu a použitie[3,60].

5 Perfluóroktánsulfonát z kategórie per- a polyfluór(alkyl)ovaných látok

Perfluóroktánsulfonát ($C_8F_{17}SO_3^-$, skratene PFOS) je celosvetovo roz distribuovaná aniónová forma kyseliny perfluóroktánsulfonovej²⁸ (prípadne jej soli) spadajúcej pod triedu perfluór(alkyl)ovaných kyselín (PFAA²⁹). Perfluór(alkyl)ované kyseliny tvoria široko zastúpenú podskupinu per- a polyfluór(alkyl)ovaných látok (skratene PFAS³⁰), ktoré boli vo veľkom vyrábané a používané už od 50. rokov minulého storočia[65,66,67]. V prípade PFAS je možné sa v literatúre (prípadne praxi) stretnúť aj s ich starším pomenovaním – perfluórované chemikálie. Vzhľadom na to, že pri tomto názve môže dôjsť k zámene skratiek za skupinu fluórovaných chemikálií zvanú perfluóruhl'ovodíky (obe sa skracujú ako PFC³¹)[68,69], predkladaná práca používa výhradne novšie termíny (vrátane ich skratiek) a v prípade potreby modifikuje z použitej literatúry tie staršie. Za nadskupinu pre PFAS je možné považovať fluórované organické uhľovodíky (FOC³²), ktoré obsahujú rozsiahle množstvo zlúčenín s odlišnými vlastnosťami a funkciami vhodnými pre ich ďalšie použitie (chladivá, povrchovo aktívne látky, spomaľovače horenia, mazadlá, insekticídy alebo zložky liečiv)[69,70,71,72].

Perfluór(alkyl)ované kyseliny (PFAA) je možné podľa funkčnej skupiny na konci hlavného fluórovaného reťazca rozdeliť do dvoch podtried. Pokiaľ sa na konci nachádza karboxylová kyselina $-COOH$ (alebo jej aniónová forma – karboxylát), hovorí sa o perfluór(alkyl)karboxylových kyselinách, respektíve perfluór(alkyl)karboxylátoch (pre obe formy sa zvykne používať skratka PFCA³³). Alternatívne je možné PFCA nazvať aj ako perfluórované (alkyl)karboxylové kyseliny/karboxyláty. Do tejto podtriedy patrí napríklad kyselina perfluóroktánová vrátane jej solí – perfluóroktánoátov (PFOA³⁴). V prípade, že je na konci hlavného fluórovaného uhľovodíkového reťazca umiestnená kyselina sulfónová $-SO_2-OH$ (alebo jej aniónová forma – sulfonát), ide o perfluór(alkyl)sulfónové kyseliny, respektíve perfluór(alkyl)sulfonáty. Vzhľadom na to, že tieto sulfónové kyseliny

²⁸ Občas sa pre danú kyselinu zvykne uvádzať tiež skratka PFOSA (z anglického názvu *Perfluorooctansulfonic Acid*), ktorá sa však používa aj pre perfluóroktánsulfónamid a preto táto práca s danou skratkou ďalej nepracuje.

²⁹ Z anglického názvu *Perfluoroalkyl Acids*.

³⁰ Z anglického názvu *Per- and Polyfluoroalkyl Substances*.

³¹ Z anglického názvu *Perfluorocarbons* (v neželenej forme *Per- and Polyfluorinated Chemicals*).

³² Z anglického názvu *Fluorinated Organic Compounds*.

³³ Z anglického názvu *Perfluoroalkyl Carboxylic Acids/Perfluoroalkyl Carboxylates*.

³⁴ Z anglického názvu *Perfluorooctanoic Acid*, pričom občas (napríklad v práci [65]) je možné sa pri aniónovej forme (perfluóroktánoáte) stretnúť aj so skratkou POA (používanie tejto skratky však nebýva bežným zvykom).

(a ich konjugované zásady) je možné skrátiť tiež na PFAS, je táto skupina v texte uvádzaná zakaždým vo svojom celom názve ako perfluór(alkyl)sulfonáty (prípadne perfluórované (alkyl)sulfonáty) a to aj s ohľadom na predpoklad, že aniónová forma týchto látok je v zložkách životného prostredia dominantná. Medzi najčastejšie detekovateľné perfluór(alkyl)sulfonáty patrí v práci študovaný perfluóroktánsulfonát (PFOS)[65,73,67,74]. V prípade PFAA existujú aj zmiešané formy kyselín[75]. Chemické väzby atómov uhlíka a fluóru sú veľmi silné, následkom čoho PFAS patria medzi veľmi problematické látky[76,77], pri ktorých je zároveň veľmi zložitá nastaviť regulácie alebo normy[67].

5.1 Využitie per- a polyfluór(alkyl)ovaných látok

Per- a polyfluór(alkyl)ované látky našli široké využitie v rôznych spotrebiteľských a priemyselných produktoch, pričom sa odhaduje, že na trhu bolo viac ako 3 000 rôznych druhov. V produktoch obsahujúcich PFAS sa využívali najmä ich katalytické a povrchovo aktívne vlastnosti (závislé od dĺžky reťazca). Perfluór(alkyl)karboxyláty našli uplatnenie pri výrobe polymérov (napríklad polyuretánov) alebo rôznych odpuzdovačov vody, benzínu, mazadiel, olejov či škvŕn na povrchoch koží, papierov alebo textílií. Používali sa aj pri čistení kovov a náterových hmôt, pri výrobe farieb a lakov, či pri elektrolytickom pokovovaní a leptaní. Perfluór(alkyl)sulfonáty sa využívali ako povrchové ochranné látky kobercov, kože, papierov, obalov (obaly neprepúšťajúce mastnotu pri kontakte s potravinami), tkanín (napríklad odevov) a čalúnení (prípadne sa využívali aj v čistiacich prostriedkoch pre dané produkty). Spoločne s perfluórovanými sulfónamidmi (ktoré sú používané rovnako ako povrchovo aktívne látky) sa nachádzajú taktiež v niektorých pesticídoch (napríklad insekticídoch)[70,73,78,10,76,74,79,71].

V dôsledku svojej inherentnej stability v prostrediach s vysokou teplotou našli per- a polyfluór(alkyl)ované látky od 60. rokov minulého storočia výrazné uplatnenie vo vodných filmotvorných penách (skrátene AFFF³⁵). Dané peny sú určené na hasenie či prevenciu³⁶ požiarov kategórie B (palivá na báze ropy), pričom sa využívali aj pri samotných hasičských cvičeniach[80,78,81,73]. Hoci sa v AFFF nachádza hneď niekoľko tried PFAS (vrátane penových stabilizátorov či uhľovodíkových a fluóruhlíkových surfaktantov), dominantnými zložkami v nich boli predovšetkým kyselina perfluóroktánová a perfluóroktánsulfonová. Tieto peny obsahujú aj množstvo prekursorov samotných perfluór(alkyl)ovaných kyselín vrátane samotného PFOA s PFOS. Konkrétne počty PFAS

³⁵ Z anglického názvu *Aqueous Film-Forming Foams*.

³⁶ Občas sa dané hasiace peny použijú aj v prípade, že nedošlo k požiaru (ako prevencia proti vznieteniu od iskry či horúcich častí napríklad lietadiel)[73].

sa v AFFF menili v priebehu rokov a v závislosti od jednotlivých výrobcov. Uvádza sa, že počet PFAS v AFFF mohol v priebehu času dosiahnuť desiatky až stovky rôznych látok[82,81,83,67,80]. Vzhľadom na povahu a účel AFFF rýchlo hasiť horiace palivá sa tieto peny výrazne používajú v okolí heliportov alebo letísk (v protipožiarnych systémoch leteckých hangárov a tiež v hasičskej technike)[73].

Medzi najväčších producentov per- a polyfluór(alkyl)ovaných látok na svete patrila spoločnosť 3M (s najväčším objemom produkcie od roku 1966 až po 90. roky). Daná spoločnosť so závodmi v Severnej Amerike a Európe oznámila dobrovoľné vyradenie kyseliny perfluóroktánsulfónovej a podobných chemikálií zo svojej výroby do roku 2002, pričom prechádzala na alternatívy s kratším uhlíkovým reťazcom[76,83,84,74]. V Európe medzi ostatných hlavných producentov patrilo Francúzsko (Arkema), Švajčiarsko (Ciba, Clariant) a Belgicko (Solvay). Všetky vymenované firmy súhlasili, že ešte do roku 2010 znížia obsah niektorých PFAS o 95 %, pričom do roku 2015 úplne ukončia ich výrobu. Nezanedbateľným producentom daných látok bola (prípadne naďalej je) aj juhovýchodná Ázia[76,66,74].

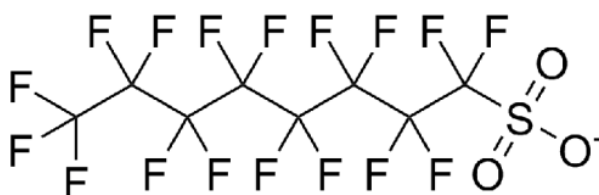
Súčasná úroveň výroby per- a polyfluór(alkyl)ovaných látok vo svete nie je presne známa³⁷, pozorovateľné znižovanie produkcie PFAS s dlhým reťazcom však uvádza napríklad štúdia [73]. Na trhu sa objavili tiež fluórované alternatívy, ktoré v niektorých aplikáciách nahradili pôvodné PFAS s dlhým reťazcom. Švédske a nórske komerčné letiská napríklad nahradili vodné filmotvorné peny na báze PFAS penami bez fluóru. Napriek tomu sú v niektorých osobitných prípadoch AFFF obsahujúce PFAS aj naďalej jedinou možnosťou hasenia extrémnych požiarov[67]. Zároveň sa vynára otázka, či niektoré z náhradných zlúčenín za PFAS nemôžu časom priniesť podobné problémy. V životnom prostredí sa napríklad pozoruje zvýšený výskyt niektorých fluórtelomérov, u ktorých sa uvažuje o možnosti ich postupnej transformácie na stabilnejšie PFAS[66,73].

5.2 Doposiaľ známe vlastnosti perfluóroktánsulfonátu

Perfluóroktánsulfonát je svojou chemickou povahou povrchovo aktívna molekula, ktorá spoločne s perfluóroktánoátom patrí medzi per- a polyfluór(alkyl)ované látky s dlhým reťazcom. Na rozdiel od PFOA je PFOS perzistentnejší (vykazuje vyššiu tepelnú a chemickú stabilitu) a v životnom prostredí je jeden z najvýznamnejších toxických organických kontaminantov. Perfluóroktánsulfonát je dominantnou PFAS vo vzorkách

³⁷ Podľa dostupných informácií sa napríklad na území Spojených štátov amerických nevyrába a ani nedováža perfluóroktánoát s perfluóroktánsulfonátom[85], no v produkcii týchto látok zostávajú otáznymi predovšetkým krajiny, ktoré neratifikovali Štokholmský dohovor o perzistentných organických látkach (napríklad Taliansko)[84,86].

voľne žijúcich živočíchov, pričom detekovateľný je aj v ľudskom tele. Patrí tiež medzi jediné perfluórované (alkyl)kyseliny vykazujúce potenciál pre biomagnifikáciu. Na osud PFOS v životnom prostredí má vplyv jeho unikátna štruktúra, v dôsledku ktorej sa stáva čiastočne lipofilnou a čiastočne hydrofilnou látkou. Fluórovaný uhlíkový reťazec dodáva molekule hydrofóbne vlastnosti (a zaisťuje tak napríklad možnú interakciu s lipidmi), zatiaľ čo sulfonátová časť mu dodáva hydrofilné vlastnosti (a zároveň tým zvyšuje jeho rozpustnosť). Následkom týchto vlastností nie sú pre PFOS v organizmoch hlavným bioakumulačným strediskom lipidy, ale predovšetkým krv a pečeň. V nich môže dochádzať k interakciám so špecifickými (najmä transportnými) proteínmi[76,70,71,79,65].



Obrázok 6: Štruktúrny vzorec molekuly perfluóroktánsulfonátu v lineárnej konfigurácii[87]. Perfluóroktánsulfonát môže existovať tiež v rozvetvenom usporiadaní, v biote však väčšinou prevláda jeho lineárna podoba[65].

Toxikologické štúdie na zvieratách uviedli, že vysoké dávky perfluóroktánsulfonátu (ako aj perfluóroktánoátu) spôsobujú náhlu úmrtnosť novorodencov³⁸, rakovinu (najmä pečene a pankreasu), oneskorenie/spomalenie vývoja alebo narušenie/potlačenie endokrinného a imunitného systému. V prípade gravidity môžu vysoké kumulácie týchto látok vytvárať v maternici (prostredníctvom ovplyvňovania metabolizmu mastných kyselín) chronicky podvyživené prostredie a môžu natrvalo narušiť aj metabolické funkcie plodu. Ten sa môže následne stať v dospelosti náchylnejší na obezitu³⁹[66].

U ľudí (hlavne u detí⁴⁰ a žien) existuje podozrenie, že pri vysokej kumulácii perfluóroktánoátu s perfluóroktánsulfonátom môže dôjsť k narušeniu hormónov štítnej žľazy. Vyššia hladina PFOA s PFOS v tele bola taktiež významne spojená s poškodením pečene a vyššou hladinou celkového cholesterolu v krvi, ako aj vyšším rizikom nadmernej produkcie kyseliny močovej do krvného obehu (hyperurikémia). Pri oboch látkach bol preukázaný aj negatívny vplyv na mužskú reprodukčnú kapacitu. V priemere sa PFOA z tela vylučuje 3,8 roka a PFOS 5,4 rokov[84,66]. Vyšší obsah PFOS má vo voľnej prírode pravdepodobne negatívny vplyv na bakteriálnu rozmanitosť[82].

³⁸ Existuje hypotéza, že perfluóroktánsulfonát môže brániť funkcii endogénneho pľúcneho surfaktantu potrebného na nafúknutie pľúc[66].

³⁹ Jedným z možných mechanizmov by mohlo byť zvyšovanie hladiny kortikosteroidov v tele[66].

⁴⁰ Na základe 61 prípadov[84].

Perfluóroktánsulfonát (vrátane jeho prekurzorov⁴¹) bol v roku 2009 pridaný do Štokholmského dohovoru o perzistentných organických látkach. Patrí však do kategórie obsahujúcej množstvo výnimiek týkajúcich sa jeho výroby a využitia v menších množstvách a to najmä pre aplikácie, kde za neho neexistuje prijateľná náhrada (napríklad pri výrobe polovodičov). Ďalšie výnimky zahŕňajú jeho použitie v impregnovanom papieri, kobercoch, textile, koži, nábytku, farbách, čistiacich prostriedkoch a kozmetike[74,84,76]. Existuje však dobrovoľná snaha výrobcov o nahradenie PFOS inými fluórovanými látkami[66].

5.3 Prenikanie per- a polyfluór(alkyl)ovaných látok do životného prostredia

Rozšírený výskyt per- a polyfluór(alkyl)ovaných látok v podpovrchových vrstvách a zdrojoch pitnej vody úzko súvisí s často opakovanou a niekoľkoročnou aplikáciou vodných filmotvorných pien počas rôznych udalostí. Napríklad až do 90. rokov minulého storočia boli rôzne hasiace prostriedky⁴² (vrátane AFFF obsahujúcich PFAS) po ich využití na výcvikové činnosti hasičov ponechané priamemu prenikaniu do životného prostredia bez dodatočnej úpravy alebo záchytu. Časť kontaminácie PFAS tak pochádza priamo z okolia letísk, požiarnických výcvikových oblastí, rafinérií a vojenských základní, ale tiež priemyselných areálov či čistiarní odpadových vôd. Okrem výrobných závodov je zdrojom znečisťovania PFAS aj pokovovací priemysel[81,83,84,67,66,10].

Významná časť kontaminácie pochádza aj z výrobkov obsahujúcich per- a polyfluór(alkyl)ované látky umiestnených na skládkach odpadu (napríklad impregnované koberce, textilie či papierové obaly) a prípadne zo závodov určených na likvidáciu týchto produktov. V dôsledku vyššej rozpustnosti sa niektoré PFAS môžu prostredníctvom výluhov na týchto miestach uvoľňovať a prechádzať ďalej do životného prostredia. Konečným úložiskom pre dané látky sa stávajú najmä moria a oceány[84,66,67]. Odhaduje sa, že straty zo spotrebiteľských výrobkov (ku ktorým dochádza počas ich používania a zneškodňovania) predstavujú zhruba 85 % nepriamych emisií PFAS do životného prostredia[74].

⁴¹ Najdôležitejší prekurzor perfluóroktánsulfonátu a iných perfluórovaných (alkyl)sulfonátov je perfluóroktánsulfonylfuorid (POSF)[71].

⁴² Spoločne s rôznymi odpadovými palivami na báze ropy[81], kde sa však v poslednej dobe začal využívať skôr propán[73].

5.3.1 Problémy spojené s nápravou lokalít kontaminovaných per- a polyfluór(alkyl)ovanými látkami

Úplná náprava lokalít kontaminovaných per- a polyfluór(alkyl)ovanými je technicky a finančne náročnejšou úlohou vyžadujúcou vybagrovanie kontaminovanej pôdy, odčerpanie a úpravu podzemných vôd či prípadne *in situ* metódy odstránenia kontaminantov z pôdy a zavodnených vrstiev. Ukázalo sa, že neprimerané nápravné opatrenia sú v niektorých ohľadoch kontraproduktívne a okrem zvyšovania mobility PFAS urýchľujú aj ich transformáciu na samotné (vo vode rozpustnejšie) perfluór(alkyl)ované kyseliny. Tie sú veľmi odolné voči chemickej a biologickej transformácii a niektoré z nich sa dajú len veľmi ťažko odstrániť konvenčnými technológiami[67,84,83,88,81].

Dôvodom problémov a vysokých nákladov na spracovanie odpadov obsahujúcich per- a polyfluór(alkyl)ované látky (vrátane ich odolnosti voči abiotickej a biotickej degradácii) je mimoriadne silná (najsilnejšia známa) kovalentná väzba medzi jednotlivými atómami uhlíku a fluóru ($485,34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Redukčná defluorácia tak vyžaduje extrémne a nezvyčajné redukčné podmienky, ktoré sa ukázali byť často nemožné na zopakovanie. Rovnako hydrolytická defluorácia atómov uhlíka s dvoma alebo viacerými fluórovými substituentmi sa ukazuje ako príliš pomalá na to, aby mala environmentálny význam. Finančne náročné zneškodňovanie vysoko kontaminovaných koncentrátov alebo sorbentových materiálov (prebiehajúca zvyčajne spaľovaním pri zvýšenej teplote) tak predstavuje skôr len opatrenia na zníženie expozície vodných zdrojov danými látkami[71,76,77,70,67].

Veľmi častým produktom degradácie/transformácie (vrátane biotransformácie) rôznych fluórovaných zlúčenín je perfluóroktánsulfonát, pričom jeho sekundárnymi hlavnými zdrojmi sa uvádzajú byť čistiarne odpadových vôd[74,76,84]. Dôležitá je preto degradácia PFOS na mieste, v ktorom dochádza k jeho zachytávaniu a hromadeniu (napríklad v kaloch či pôdach) ešte predtým, než nastane jeho pomalé presakovanie do spodných vôd.

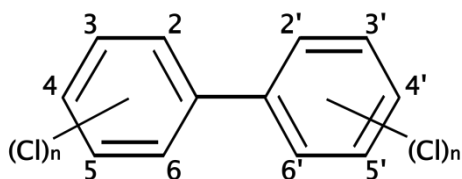
5.3.2 Expozícia živých organizmov per- a polyfluór(alkyl)ovaným látkam

Expozícia per- a polyfluór(alkyl)ovanými látkami (konkrétne perfluór(alkyl)ovaným kyselinám) pochádza u ľudí napríklad z kontaminovanej pitnej vody, z nezákonného aplikovania kontaminovanej pôdy na poľnohospodárske účely, či z výrobkov ošetrovaných odpudivými vodou a škvrn[66]. Medzi ďalšie expozičné cesty patrí tiež požitie, inhalácia a absorpcia daných kontaminantov cez pokožku. Perfluór(alkyl)ované kyseliny správaním napodobňujú klasické perzistentné organické látky prenášajúce sa pomocou tuku

v mlieku, hoci majú úplne iný mechanizmus prenosu[76,79]. Koncentrácie PFAA u ľudí a v biote zodpovedajú blízkosti zdrojov týchto chemikálií a všeobecne sú vyššie v mestských oblastiach[74,76]. Vo väčšine prípadov platí, že čím dlhší je reťazec PFAA, tým dlhšie dané látky v tele pretrvávajú[84,66]. U rýb bola pozorovaná eliminácia PFAA prostredníctvom dýchacieho systému[67].

6 2,4,4'-trichlór-bifenylyl z kategórie polychlórovaných bifenylov

2,4,4'-trichlór-bifenylyl (2,4,4'-TCB alebo PCB 28) predstavuje kontaminant zo skupiny polychlórovaných bifenylov. Polychlórované bifenyly (skrátene PCB) sú aromatické organické zlúčeniny tvorené dvoma spojenými benzénovými jadrami (tvoriacimi bifenylový kruhový systém), na ktorých sa namiesto atómov vodíka nachádza 1 až 10 atómov chlóru. V závislosti od konkrétneho počtu a polôh týchto atómov sa rozlišuje až 209 vysoko stabilných kongenéro⁴³ PCB[89,5,90].



Obrázok 7: Štruktúrny vzorec ľubovoľného kongenéro polychlórovaného bifenyly[89].

Polychlórované bifenyly sú známe už od roku 1881, komerčná veľkovýroba PCB s využitím ich technických vlastností však nastala až od roku 1929. Produkcia týchto látok prudko stúpala až po 70. roky minulého storočia, až kým nebola uznaná ich perzistencia. Výroba PCB tak bola vo väčšine industrializovaných krajín zakázaná alebo regulovaná Štokholmským dohovorom o perzistentných organických látkach[5,91,92,93]. Na základe medzinárodných zmlúv má byť do roku 2025 zastavené všetko používanie PCB, pričom do roku 2028 sa u nich plánuje dosiahnuť environmentálne ohľaduplný manažment[94].

6.1 Využitie polychlórovaných bifenylov

Polychlórované bifenyly sa využívali najmä v priemysle vo forme kongenérovaných zmesí (zložených z 50 až 70 individuálnych PCB), kde vďaka svojim fyzikálno-chemickým vlastnostiam umožnili rozvoj bezpečných elektrických služieb a nových architektonických návrhov budov v rýchlo sa rozvíjajúcich mestách[94,13]. Jednotlivým zmesiam však nie je možné prideliť konkrétne aplikácie z dôvodu nedostatočných informácií v globálnom meradle počas obdobia širokého používania PCB[95].

Polychlórované bifenyly sa všeobecne uplatnili ako kondenzátorové a transformátorové oleje, kde sa používali ako dielektrikum. Presadili sa však

⁴³ Kongenéry sú molekuly s rovnakým uhlíkovým skeletom, ale s odlišnými počtami a polohami substituentov[9].

aj v izolačných, chladiacich alebo teplonosných kvapalinách (napríklad v hydraulických systémoch), mazacích či rezacích olejoch, v olejoch do vákuových púmp a v menšej miere potom v elastických alebo tesniacich tmeloch. Nájsť ich je možné aj v niektorých spomaľovačoch horenia a prípravkoch na ochranu rastlín (pesticídoch). Uplatnenie našli aj ako organické riedidlá, zmäkčovadlá voskov, farieb, lepidiel a tlačiarenských atramentov a taktiež ako plastifikátory náterových hmôt či cementov. Používali sa tiež v odprašovacích prostriedkoch, káblových izolačných papieroch a v bezuhlíkatom kopírovacom papieri. Okrem stavebných materiálov sa uplatnili aj v interiérovej dekorácii (napríklad v predradníkoch a osvetleniach)[89,5,13,96,97,98,91,99].

Medzi najväčších producentov polychlórovaných bifenylov v minulosti patrili Spojené štáty americké, Západné Nemecko, bývalý Zväz sovietskych socialistických republík a tiež Francúzsko. Celosvetovo vyprodukované množstvo PCB sa v priebehu rokov 1930 – 1993 odhaduje na 1 325 810 ton, pričom na území bývalého Československa sa v rozmedzí rokov 1959 – 1984 vyprodukovalo odhadom 21 482 ton[100].

6.2 Všeobecné vlastnosti menej chlórovaných bifenylov

Všetky polychlórované bifenyly vykazujú vysokú tepelnú a chemickú stabilitu – sú nehorľavé, neprchavé⁴⁴, chemicky inertné a nepodliehajú tak ľahko oxidačným, redukčným, adičným, eliminačným alebo elektrofilným substitučným reakciám⁴⁵. Rovnako majú vysoké hodnoty dielektrickej konštanty (elektroizolačné vlastnosti), pričom ale vykazujú dobrú tepelnú vodivosť. Príznačná je pre ne tiež vysoká rozpustnosť v organických rozpúšťadlách a nízka rozpustnosť vo vode. Odlišný počet a pozícia atómov chlóru na bifenylovom kruhu však spôsobuje rozdielne fyzikálno-chemické vlastnosti jednotlivých kongenéro PCB (vrátane biologických charakteristík), čo vedie ku kongenéro-špecifickej toxicite a osudu v životnom prostredí[89,91,5,2].

Mono-, di-, tri- a tetrachlórované kongenéry polychlórovaných bifenylov všeobecne vykazujú väčšiu mieru prchavosti, následkom čoho majú tendenciu zvyčajne dominovať vo vzduchu (hoci pozorované sú aj viac chlórované kongenéry). Vyšší tlak pár u menej chlórovaných PCB prispieva k väčšej náchylnosti na diaľkový transport a ich detekcia v životnom prostredí (v pôde a sedimentoch) tak môže byť častejšia[90]. Oproti viac chlórovaným bifenylovi sa u nich objavuje aj vyššia miera rozpustnosti vo vode[89].

⁴⁴ Tlak pár polychlórovaných bifenylov sa pri laboratórnej teplote pohybuje v rozmedzí 13,3 μ Pa – 13,3 Pa[91].

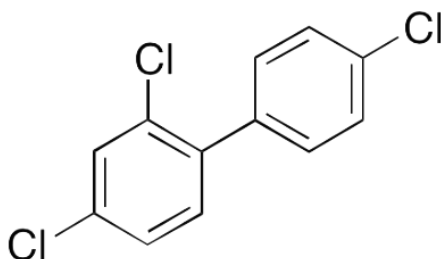
⁴⁵ Všetky tieto vlastnosti polychlórovaných bifenylov vhodné pre priemysel sú zároveň dôvodom ich toxických účinkov[89].

Najmenej chlórované kongenéry polychlórovaných bifenylov (mono-, di-) vykazujú mutagénne vlastnosti, ktoré sa po metabolickej aktivácii môžu vyskytovať aj pri trichlórovaných bifenyloch (PCB s nízkym obsahom chlóru sa ľahko metabolizujú/oxidujú na vysoko reaktívne elektrofilné produkty vytvárajúce adukty DNA a reaktívne formy kyslíka, pričom tieto metabolity môžu reagovať napríklad s aminokyselinami proteínov a peptidov). Miera ich mutagénnych vlastností však závisí aj od konkrétneho homológu⁴⁶ PCB (od konkrétnych polôh atómov chlóru)[99,96,101,102]. Pre ľudí sú PCB klasifikované ako karcinogény, ktoré spôsobujú predovšetkým rakovinu pečene, žilových ciest, prsníka a pravdepodobne aj rakovinu maternice či prípadne krčka maternice (mechanizmy účinku sa môžu líšiť od jednotlivých kongenéro). Za najtoxickejší kongenér PCB sa považuje 3,3',4,4'-tetrachlórbifenylyl (PCB 77)[101,89,99,5].

V prírodných sedimentoch môže množstvo trichlórbifenylov narastať napríklad pri dechlorácii vyšších kongenéro polychlórovaných bifenylov. Popri prirodzenej degradácii PCB (kombináciou samočinnej prchavosti, fotolýzy a biodegradačných mechanizmov) môže dôjsť k zvýšeniu ich koncentrácie v pevnom substráte aj z dôvodu biosyntézy (bio)surfaktantov niektorými organizmami[103].

6.2.1 Doposiaľ známe vlastnosti 2,4,4'-trichlórbifenyly

Nekoplanárny 2,4,4'-trichlórbifenylyl (PCB 28) patrí medzi najmenej hydrofóbne kongenéry polychlórovaných bifenylov[93,104], ktoré sú zároveň náchylnejšie na atmosférický transport i následné ukladanie na pevný substrát. V dôsledku toho je tento kongenér často detegovaný v životnom prostredí v relatívne vysokých (zvýšených) koncentráciách. Pozorovať ho bolo možné napríklad v ovzduší, sedimentoch, rybách a tiež potravinách, ale aj v drevinách či ľudskom tele⁴⁷[105,106,107,103,108,90,102]. Objavený bol taktiež v ľudskom materskom mlieku (v minulosti bol jeho obsah vyšší)[99,104,96].



Obrázok 8: Štruktúrny vzorec molekuly 2,4,4'-trichlórbifenyly[109].

⁴⁶ Homológy sú kongenéry s rovnakým počtom atómov daného substituentu[103].

⁴⁷ V ovzduší a ľudskom tele patrí medzi 30 najčastejšie prítomných polychlórovaných bifenylov[102].

Vzhľadom na nekoplanaritu a nízky počet atómov chlóru je u 2,4,4'-trichlórbifenyly možné predpokladať karcinogénne účinky[104]. 2,4,4'-trichlórbifenyl (majúc jeden atóm chlóru v polohe *para*- pri *orto*- substituovanom atóme chlóru) vykazuje miernejšie mutagénne účinky než napríklad štruktúrne podobný 2,3,4'-trichlórbifenyl (PCB 22), ktorý má jeden atóm chlóru v polohe *meta*- (pri *orto*- substituovanom atóme chlóru)[102]. Pri PCB 28 sa nezaznamenal vplyv na nárast aktivity cytochrómu P450 (nedochádza ku tvorbe reaktívnych metabolitov)[104,99] a ani vplyv na hladinu glutatiónu v pečeni[96]. Prisudzované sú mu však neurotoxické účinky[110].

2,4,4'-trichlórbifenyl predstavuje minoritnú (0,03 až 0,04 %-nú) zložku komerčnej zmesi polychlórovaných bifenylov Aroclor 1260[104,96] alebo na Slovensku produkovanej zmesi Delor 103. Tá najmä vo východnej časti Slovenska spôsobuje hlavnú kontamináciu sedimentu, vody a rýb[111].

6.3 Prenikanie polychlórovaných bifenylov do životného prostredia

V období rozmanitého používania polychlórovaných bifenylov sa tieto látky dostávali do životného prostredia priamymi cestami, pričom prvá kontaminácia PCB bola hlásená už v roku 1966[95]. V roku 1968, po kontaminácii ryžového oleja v Japonsku a otrave približne 15 tisíc ľudí, nastal zlomový moment v uznaní rizika týchto látok. Situácia nakoniec vyústila do prijatia série opatrení v podobe zákazov alebo regulácií v ich výrobe a použití[2,5]. Napriek tomu, že v nasledujúcom desaťročí dané reštrikcie preukázateľne viedli k rýchlemu poklesu celkovej koncentrácie PCB vo vzduchu, pôde, sedimente i biote, prítomnosť starších záťaží v životnom prostredí naďalej pretrváva. Dnes sú tieto látky rozdistribúované do celého sveta a zostanú v ňom ešte po celé desaťročia[13,112,90]. Detekcia PCB je stále možná v prostrediach ako je vzduch, pôda, vegetácia, biota, sneh, morská voda alebo sedimenty[106,4,93]. V dôsledku atmosférického transportu a prípadného začlenenia do potravinového reťazca (v ktorom sú PCB slabo metabolizované) sa navyše tieto látky ďalej presúvajú a (bio)akumulujú v mnohých organizmoch vrátane ľudí[2,90].

Po zaradení polychlórovaných bifenylov do Štokholmského dohovoru o perzistentných organických látkach došlo k ďalším kontamináciám životného prostredia PCB aj ich neúmyselným rozliatím či neopatrnou likvidáciou (vrátane zneškodňovania produktov obsahujúcich dané chemikálie)[59,13,95]. Polychlórované bifenyly sa mohli uvoľňovať aj pri priemyselných procesoch (napríklad v metalurgických zariadeniach alebo pri výrobe náterových pigmentov), či pri recyklačnom spracovaní elektronického odpadu

(právne predpisy síce zakazovali používanie PCB vo všetkých elektrických výrobkoch vyrobených po roku 1980, ale povolili ich ďalšie používanie v elektrických zariadeniach zhotovených pred rokom 1980)[102,113,13]. Z kontextu používania PCB sa v mestách všeobecne nachádzajú ich vyššie koncentrácie (najmä v blízkosti skladov a skládok starých transformátorov)[13]. Nepriaznivý účinok na úniky PCB do životného prostredia vykazuje tiež zvýšená teplota okolia[95,112].

6.3.1 Problémy spojené so spracovaním kalov obsahujúcich polychlórované bifenyly

V prírode sa polychlórované bifenyly akumulujú adsorpciou na organické zlúčeniny napríklad v pôde, kde spôsobujú inhibíciu fotosyntézy alebo kontamináciu rastúcich plodín. Ich ďalšia degradácia je veľmi pomalá, s polčasom rozpadu až niekoľko desiatok rokov. Medzičasom tieto látky cirkulujú v životnom prostredí. V ovzduší sa viažu na pevné častice a vymývaním pri dažďoch sa dostávajú späť do pôd alebo vôd. Po vstupe do morského prostredia sa PCB v dôsledku svojej hydrofóbnej povahy asociujú prevažne so sedimentom, v ktorom sa aj akumulujú. Sediment sa tak stáva ich hlavným pohlcovačom a predstavuje tak hrozbu predovšetkým pre morské živočíchy (najmä pre bezstavovce)[90,5,107,2].

Na urýchlenie prirodzenej degradácie polychlórovaných bifenylov v bagrovanom materiáli (sedimente) a pri sanácii pôdy sa používajú technológie ako vitrifikácia, nízkoteplotná tepelná desorpcia, solidifikácia/stabilizácia či biologické čistenie *ex situ*. Tieto technológie však môžu byť pre niektoré typy sedimentov nepomerne drahé a preto je stále žiaduce hľadať alternatívy medzi prirodzeným poklesom koncentrácie PCB a nákladnými technológiami sanácie urýchľujúcej ich degradáciu[103]. Pri jednoduchom spaľovaní PCB za prítomnosti kyslíku vznikajú polychlórované dibenzo-*para*-dioxíny (PCDD) a polychlórované dibenzofurány (PCDF)⁴⁸. Ide o veľmi stabilné produkty odolné voči vysokým teplotám s polčasom rozpadu rádovo stovky rokov. Ich toxicita je pritom viac než 500-krát vyššia než v prípade PCB[5,114]. Na bezpečné zlikvidovanie PCB sú potrebné teploty vyššie než 1100 °C, pričom technológie schopné dosiahnuť takéto podmienky sú dostupné len v niektorých vysoko industrializovaných krajinách[115].

Ostatné tradičné metódy navrhnuté na odstránenie alebo degradáciu polychlórovaných bifenylov (ultrazvuk, rozklad pomocou mikrovln, fotolýza s mikroextrakciou v tuhej fáze a transgéna fyto-remediácia) majú určité nedostatky

⁴⁸ Triviálnym pomenovaním pre tieto dve skupiny látok je názov dioxíny (PCDD/F), pri spaľovaní však vznikajú aj látky označované ako dioxinom-podobné polychlórované bifenyly (označujú sa ako dl-PCBs podľa anglického *dioxin-like Polychlorinated Biphenyls*)[5,114].

(vrátane vytvárania toxickejších medziproduktov), vyžadujú sofistikované nástroje, majú nízku účinnosť alebo sú časovo náročné[116,117]. Procesy spojené s premývaním kontaminovanej pôdy a adsorpciou prinášajú veľa odpadu potrebného na zneškodnenie a pri fotokatalytickej degradácii môže zas prítomnosť niektorých látok brániť efektívnemu odbúraníu PCB[113]. Využitie aktívneho uhlia okrem sorpčnej kapacity komplikuje z finančného hľadiska aj jeho ďalšie spracovanie a regenerácia pri vysokých teplotách. Hydrofóbne zlúčeniny majú pritom tendenciu silnej adsorpcie na aktívne uhlie a navyše do neho aj pomaly difundujú[118,119]. Napriek postupnému objavovaniu alternatívnych ciest odstraňovania PCB kombináciou rôznych metód[111] stále neexistuje žiadna vhodná technológia pre degradáciu stoviek tisíc ton PCB uložených na rôznych skládkach. Finančné náklady spojené so starou kontamináciou PCB sa v Európskej únii v rokoch 1971 – 2018 odhadovali na 75,3 miliárd eur[67]. Výskum v tejto oblasti preto zostáva naďalej urgentný[94].

6.3.2 Expozícia živých organizmov polychlórovanými bifenyli

Ľudská populácia je exponovaná polychlórovanými bifenyli hlavne prostredníctvom potravín prevažne z kontaminovaných živočíšnych tukov (napríklad rýb, konkrétne hodnoty sa však líšia podľa jednotlivých druhov a teda množstva prítomných lipidov v nich) či plodín (zelenia, obilniny) pochádzajúcich z rizikových oblastí. Ďalšími zdrojmi PCB môže byť mäso, mliečne výrobky a oleje[92,105,107,108]. Expozícia hrozí aj pri vdychovaní, kde je rizikovejší najmä interiérový vzduch. Vzhľadom na obmedzenia vo výrobe PCB môže v súčasnosti kontaminácia pochádzať hlavne z demolócie alebo nekontrolovanej recyklácie štruktúr a zariadení obsahujúcich PCB. Okrem dýchacích ciest môže dochádzať k ďalšej expozícii aj pri kontakte s pokožkou[102,99]. Polychlórované bifenyly sa v tele ľahko distribuujú a hromadia v tukovom tkanive. Zhromažďovať sa môžu aj v mliečnom tuku a dojčením sa tak prenášať na kojencov[13].

Akútna toxicita polychlórovaných bifenylov nie je vysoká. Medzi prejavy akútnej otravy patria napríklad bolesti hlavy, závrate či chronické zápalové ochorenie zvané chlórakné[13]. Účinky PCB na zdravie závisia od veku a pohlavia jedinca ako aj od oblastí tela, v ktorých sú koncentrované. Ich chronické pôsobenie všeobecne zapríčiňuje kožné problémy (atopický ekzém/dermatitídu), zápaly ale aj narušený vývoj neurónov (neurotoxikologické účinky) či metabolické poruchy[89,5,101,13]. Polychlórované bifenyly rôznymi mechanizmami vplývajú aj na endokrinný systém (majú potenciál interferovať s jadrovými receptormi štítnej žľazy a/alebo steroidnými hormónmi), kde tieto poruchy môžu mať okrem karcinogénnych, genotoxických či mutagénnych účinkov aj reprodukčné následky[99,14].

Vysoká toxicita polychlórovaných bifenylov je zrejماً predovšetkým u vodných bezstavovcov, kde spôsobujú zníženie ich produkcie a rastu. U vtákov dochádza aj k teratogénnym účinkom. Všetkým organizmom spôsobujú PCB zníženie ich imunity, v dôsledku čoho sa u nich objavuje vyššia náchylnosť na rôzne ochorenia[13,5].

7 Hexabrombenzén z kategórie brómovaných spomaľovačov horenia

Hexabrombenzén (skrátene HBB alebo HxBrBz), taktiež známy aj ako perbrombenzén, je látka spomaľujúca horenie vyrábaná (a spotrebúvaná) predovšetkým vo východnej Ázii (do roku 1980 bola významným producentom aj Severná Amerika)[120,3,121,122]. Spoločne s dekabromdifenyletánom, pentabromtoulénom, pentabrometylbenzénom a bis(2-etylhexyl)-3,4,5,6-tetrabromftalátom patrí medzi takzvané nové brómované spomaľovače horenia (označované ako NBFR⁴⁹), ktoré v dnešnej dobe nahrádzajú brómované spomaľovače horenia prvej generácie (skrátene BFR⁵⁰)[123,3,61]. Napriek tomu, že sú NBFR chemicky odlišné od molekúl svojich starších náprotivkov, väčšina fyzikálno-chemických vlastností (napríklad prítomnosť aromatickej skupiny, substitúcia halogénu či lipofilný charakter) u nich naďalej pretrváva. V dôsledku týchto spoločných znakov je osud oboch skupín BFR v životnom prostredí veľmi podobný[3,63].

Najpoužívanejšie brómované spomaľovače horenia boli predovšetkým tetrabrombisfenol A, hexabromcyklododekán (spoločne s jeho (diastereo)izomérmi) a tri komerčné zmesi polybrómovaných difenyléterov⁵¹[125,123,126,18,127,128,124]. Výrazné uplatnenie mali aj polybrómované bifenyly, ktoré patria medzi vôbec najstaršie a prvé neúmyselne rozšírené BFR (došlo k ich zámene za doplnok do krmiva pre dobytok)[129,99]. Tabuľka so skratkami, ďalšími názvami a sumárnymi vzorcami najbežnejších BFR (spoločne s ich štruktúrnymi vzorcami) je umiestnená v prílohe A.

Najvýraznejší rozdiel medzi novými/alternatívnymi brómovanými spomaľovačmi horenia a staršími/konvenčnými brómovanými spomaľovačmi horenia spočíva v legislatívnych úpravách. Postupné dôkazy o tom, že BFR sú v životnom prostredí perzistentné a vykazujú okrem poškodzovania ekosystému aj napríklad multiorgánovú toxicitu pre zvieratá či ľudí[130,124], viedli v prípade starších BFR ku globálnej implementácii niekoľkých nariadení Štokholmského dohovoru o perzistentných organických látkach. V dôsledku toho došlo od roku 2017[12] k úplnému zákazu alebo aspoň obmedzeniu výroby a používania niektorých starších BFR⁵²[12,123,3,61].

⁴⁹ Z anglického názvu *New/Novel Brominated Flame/Fire Retardants*, pričom je možné sa stretnúť aj so skratkou aBFRs/ABFRs (*alternative/Alternative Brominated Flame/Fire Retardants*)[24,123].

⁵⁰ Z anglického názvu *Brominated Flame/Fire Retardants*.

⁵¹ Konkrétne dekabrom-, pentabrom- a oktabromdifenyyléter[124,125].

⁵² Aj keď v niektorých prípadoch nie nutne Štokholmským dohovorom o perzistentných organických látkach[59], ale v rámci vnútroštátnych alebo medzinárodných právnych predpisov[3], či firemných (certifikačných) opatrení[60].

Požiare patria medzi udalosti, pri ktorých nie je možné vylúčiť (okrem hrozby masívneho poškodenia ľudských majetkov a životného prostredia) ani zranenia alebo úmrtia niekoľko tisíc osôb a zvierat ročne[125]. Priemysel samotný je preto naďalej nútený plniť rôzne požiadavky trhu (bezpečnostné normy a technické nariadenia) súvisiace s protipožiarnou ochranou materiálov[12,129,123]. Brómované spomaľovače horenia v spojení s celou radou polymérov spĺňajú ideálny rozdiel teplôt (50 °C) medzi konkrétnym spomaľovačom a matricou, do ktorej sú inkorporované[125]. Majú taktiež nízku teplotu rozkladu, malý vplyv na mechanické vlastnosti polymérov (s významným potenciálom oneskorenia ich horenia) a k tomu všetkému vyžadujú menšie náklady na produkciu[131]. Všetky tieto vlastnosti prispievajú k pretrvávajúcemu záujmu o BFR pri napĺňaní národných bezpečnostných noriem a technických nariadení.

V dôsledku zákazov a regulácií starších brómovaných spomaľovačov horenia nastal zvýšený dopyt po výrobe a použití tých BFR, ktoré doposiaľ nie sú predpismi regulované⁵³ [63,3]. Nové brómované spomaľovače horenia sa pritom v skutočnosti vyrábajú už niekoľko desaťročí, prívlastok „nové“ sa teda môže skôr vzťahovať k zmyslu „nové na trhu“ alebo „novo (nedávno) pozorované v životnom prostredí“⁵⁴. Niektoré z týchto NBFR je možné tiež považovať za všadeprítomné[132,61,123,3]. Doposiaľ bolo možné ich identifikovať v kaloch, sedimentoch, interiérovom prachu, vodnej biote, voľne žijúcich zvieratách a dokonca aj v ľudskom tele alebo v živočíšnych krmivách[130,61].

7.1 Využitie brómovaných spomaľovačov horenia

Brómované spomaľovače horenia našli uplatnenie vo veľkej miere ako aditíva v množstve spotrebiteľských výrobkov (vrátane rôznych polymérov), pri ktorých horľavosť predstavuje významný faktor ich využiteľnosti. Samotná spotreba BFR sa pritom úmerne zvýšila s nárastom používania plastových výrobkov[133,63,134]. Medzi tieto produkty je možné zaradiť napríklad polyolefínové fólie, polyvinylchlorid alebo polystyrén (predovšetkým v zadných krytoch starších televízorov), ale aj plastové peny a tepelné izolácie používané v stavebníctve. Objavujú sa taktiež aj vo farbách, v rôznych elektrických a elektronických zariadeniach, v obvodoch (v doskách plošných spojov) a taktiež v automobilových, bytových alebo iných textíliách (koberce, poťahy, čalúnenie) vrátane matracov a prípadne bezpečnostných pásov v dopravných prostriedkoch[12,11,124,123,18,125,17,16,135,38].

⁵³ Ako ďalšie náhrady sa používajú aj organofosforové spomaľovače horenia[12].

⁵⁴ Vo všeobecnosti sa o danej skupine hovorí ako o nových/alternatívnych brómovaných spomaľovačoch horenia, no je možné sa stretnúť aj s inými názvami ako napríklad novovznikajúce (*Emerging*), aktuálne používané (*Current-Use*) alebo ne-polybrómované difenylétery (*non-PBDEs*)[123,3,11,61].

Mechanizmus účinku BFR pri spomaľovaní horenia je v zjednodušenej forme bližšie popísaný v prílohe B predkladanej práce.

Najväčšími producentmi brómovaných spomaľovačov horenia boli v minulosti Spojené štáty americké, Spojené kráľovstvo, Izrael, Holandsko, Francúzsko, Belgicko a Japonsko[17]. V súčasnosti dominuje vo výrobe predovšetkým Čína[120]. Na území Českej republiky neboli tieto látky nikdy komerčne vyrábané, akákoľvek detegovaná kontaminácia teda pochádza z transportu týchto látok životným prostredím[18].

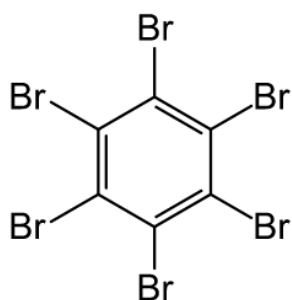
7.2 Doposiaľ známe vlastnosti hexabrombenzénu

Hexabrombenzén patrí medzi doposiaľ neregulované aromatické brómované spomaľovače horenia, aj keď je možné ho detegovať už i vo vzorkách z polárnych oblastí (tento druh transportu na veľkú vzdialenosť v dôsledku jeho vysokej stability a nerozpustnosti predstavuje vlastnosti typické pre perzistentné BFR)[3]. Dôsledkom svojej lipofility vykazuje HBB aj bioakumulatívne a toxické vlastnosti, pričom oproti polybrómovaným difenyléterom je zároveň o niečo prchavejší. Biomagnifikácia HBB v potravinových reťazcoch však môže byť znížená v dôsledku jeho superhydrofóbnej povahy[64,130,9,11,121].

Toxicita hexabrombenzénu bola študovaná len relatívne málo⁵⁵[14]. Vzhľadom na to, že HBB predstavuje brómovaný analóg hexachlórbenzénu, je možné u neho predpokladať podobné účinky (napríklad vplyv na transkripciu génov súvisiacich s reguláciou hormónov štítnej žľazy a/alebo steroidmi). Pri HBB bola tiež preukázaná indukcia porfýrie, pričom pri niektorých druhoch zvierat dochádzalo pri jeho dlhodobom príjme k negatívnym vplyvom na pečeň, krv alebo tkanivá. Pozorovaný bol tiež úbytok na hmotnosti jedincov či inhibícia niektorých enzýmov. Mutagénne účinky HBB doposiaľ neboli preukázané[14,136]. Akútna toxicita brombenzénov narastá so znižujúcim sa počtom atómov brómu na molekule benzénu⁵⁶[137].

⁵⁵ Údaj platný k roku 2019[14], výraznejšie sa štúdiu toxicity hexabrombenzénu venovala práca [3].

⁵⁶ Aj v prípade polybrómovaných difenyléterov sa v živých organizmoch viac akumulovali nižšie brómované kongenéry (mohli skôr prechádzať cez membrány do buniek), pričom viac substituované kongenéry (s vyššou molekulovou hmotnosťou) mali tendenciu sa „odfiltrovať“ akumulovať skôr v životnom prostredí[134].



Obrázok 9: Štruktúrny vzorec molekuly hexabrómbenzénu[138].

Hexabrómbenzén sa používa už od roku 1970[139]. Uplatnenie našiel v drevárskom či textilnom priemysle, v termosetových polyesterových živiciach, emulziách farieb, doskách plošných spojov a taktiež v elektronických, plastových a papierových zariadeniach[17,123,16,12,121]. Odhadované vyprodukované množstvo HBB v čínskom meste Čching-tao sa podľa dostupných informácií odhaduje na približne 600 ton za obdobie rokov 2010/2011[11,61]. Súčasná úroveň výroby nie je známa, uvádza sa však, že v roku 2015 sa používal už len v malom množstve[139,140]. Ako analógy HBB sa začali používať takzvané hexa-mix-chlórované/brómované benzény, hoci pri nich existuje predpoklad, že môžu vykazovať podobné environmentálne riziká a toxicitu ako pôvodný hexabrómbenzén (prípadne hexachlórbenzén). U týchto zmiešaných benzénov sa rozlišuje 11 kongenérovo[9].

7.3 Prenikanie brómovaných spomaľovačov horenia do životného prostredia

Veľkou nevýhodou brómovaných spomaľovačov horenia (nových aj starších) je fakt, že väčšina z nich spadá do skupiny takzvaných aditívnych retardérov horenia. Konkrétne retardujúce látky v danej skupine nie sú chemicky (kovalentne) viazané na svoju maticu (polymér), ale dochádza k ich začleneniu (rozpusteniu alebo zmiešaniu) do systému pred, počas alebo najčastejšie po polymerizačnom procese[125,126,17,3]. V dôsledku toho sa za istých podmienok (akými sú napríklad fyzikálne procesy ako oder, poveternostný vplyv či vylúhovanie), môžu tieto látky z danej matrice uvoľňovať[12,17,141]. K ďalšiemu úniku môže dochádzať počas výroby, používania a taktiež likvidácie či recyklácie produktov obsahujúcich BFR[123,132,131].

Hoci sa niektoré staršie (zakázané/regulované) brómované spomaľovače horenia dnes v tak veľkej miere nepoužívajú, dlhá životnosť výrobkov obsahujúcich staršie typy BFR a ich postupná likvidácia vedie k nepretržitému uvoľňovaniu retardérov do životného prostredia. Brómované spomaľovače horenia sa pritom bežne používali niekoľko

desaťročí (v roku 2005 bolo popísaných zhruba 70 typov). Odhadovaný dopyt v roku 2008 predstavoval okolo 690 000 ton za rok v porovnaní s uvádzanou produkciou 20 000 ton za rok 2000[125,131,61]. Prenikanie BFR do životného prostredia bude pretrvávať ďalšie desaťročia[3,16,18], pričom v plastoch a doskách s plošnými spojmi tieto látky predstavujú zvyčajne 5, 10 až 19 % hmotnosti daných produktov[131]. Ani v prípade kovalentne viazaných spomaľovačov horenia⁵⁷ (občas sa nazývajú aj ako brómované polyméry), nie je zaručená ich stopercentná fixácia na danú matricu. Polymerizácia materiálov nemusí prebehnúť úplne a nezreagovaný retardér môže následne uniknúť[16,17,131].

Uvoľnené brómované spomaľovače horenia sa v životnom prostredí stávajú perzistentnými kontaminantmi, pričom vo všeobecnosti u nich prevláda tendencia roz distribuovať sa medzi látky bohaté na organický uhlík[125,124]. Najčastejšie prebieha ich akumulácia v lipidoch[16] alebo prachu⁵⁸[143,141]. Zhromažďovať sa však môžu aj na iných aerosólových časticách[3], sedimentoch či zemine[126]. Hoci sú BFR vo vode málo rozpustné, ich rozpustnosť v jednotkách nanogramov až desiatok mikrogramov väčšinou výrazne prekračuje zákonom stanovené limity[16]. Vzhľadom na prítomnosť aromatických skupín ich šírenie v životnom prostredí vykazuje paralelu s polychlóvanými bifenyli[144,145].

7.3.1 Problémy spojené so spracovaním kalov obsahujúcich brómované spomaľovače horenia

Za hlavné záchytné body brómovaných spomaľovačov horenia sú uvedené čistiarne odpadových vôd, kde sa stávajú problematickými samotné kaly vrátane ich ďalšieho spracovania. Aplikácia kontaminovaného kalu na poľnohospodársku pôdu má tendenciu zvyšovať expozíciu u ľudí i zvierat po dobu jedného až štyroch rokov od použitia[127,146]. Pri snahe spáliť kaly obsahujúce BFR môže (v prípade nedostatočnej kontroly spaľovania) dochádzať k emisiám problematických produktov ich nedokonalého spaľovania⁵⁹ (polybrómované dibenzodioxíny, furány alebo ďalšie polycyklické aromatické uhľovodíky ako brómované benzény, fenoly a iné aromáty). Dokonalé spaľovanie pritom z princípu komplikuje samotná prítomnosť a podstata fungovania BFR[147,148,131]. Paradoxne sa v dôsledku väčšieho uvoľňovania nedokonalých produktov horenia môže

⁵⁷ Daný typ predstavuje reaktívne retardéry horenia, ktoré sú opakom aditívnych[125].

⁵⁸ Prach je všeobecne (vzhľadom na svoju veľkú špecifickú plochu povrchu a lipofilný charakter) dobrým úložiskom pre poloprchavé organické zlúčeniny, pričom bolo pozorované zvýšené množstvo brómovaných spomaľovačov horenia len po samotnom kontakte prachu s povrchom obsahujúcim dané retardéry[143,141,142].

⁵⁹ Skrátené sa tieto produkty označujú ako BPICs (*Brominated Products of Incomplete Combustion*)[131].

zvýšiť aj toxicita samotných požiarov – vznikajú môže viac oxidu uhoľnatého CO, dráždivých plynov či sadzí. Zvýšené hladiny týchto látok sú v uzavretých priestoroch považované za hlavné faktory vedúce k úmrtiam počas požiarov[3,149].

Odpadové kaly obsahujúce brómované spomaľovače horenia môžu kontaminovať svoje okolie napríklad presakovaním polutantov do spodných vôd. Pri solárnom sušení kalov hrozí tvorba toxickejších brómovaných produktov. Mnohé krajiny pritom zvyčajne nemajú žiadne špecifické kritéria na zneškodňovanie kalov obsahujúcich BFR[127]. Pri hexabrombenzéne sa predpokladá tendencia jeho sorpcie na mikroplasty s nízkou hustotou, v dôsledku čoho nedochádza k znižovaniu jeho prítomnosti v čistiarňach odpadových vôd[139]. Z daných dôvodov by sa mohlo javiť bezpečné odstraňovanie HBB (ako aj iných BFR) z pevného substrátu ako kľúčové.

7.3.2 Expozícia živých organizmov brómovanými spomaľovačmi horenia

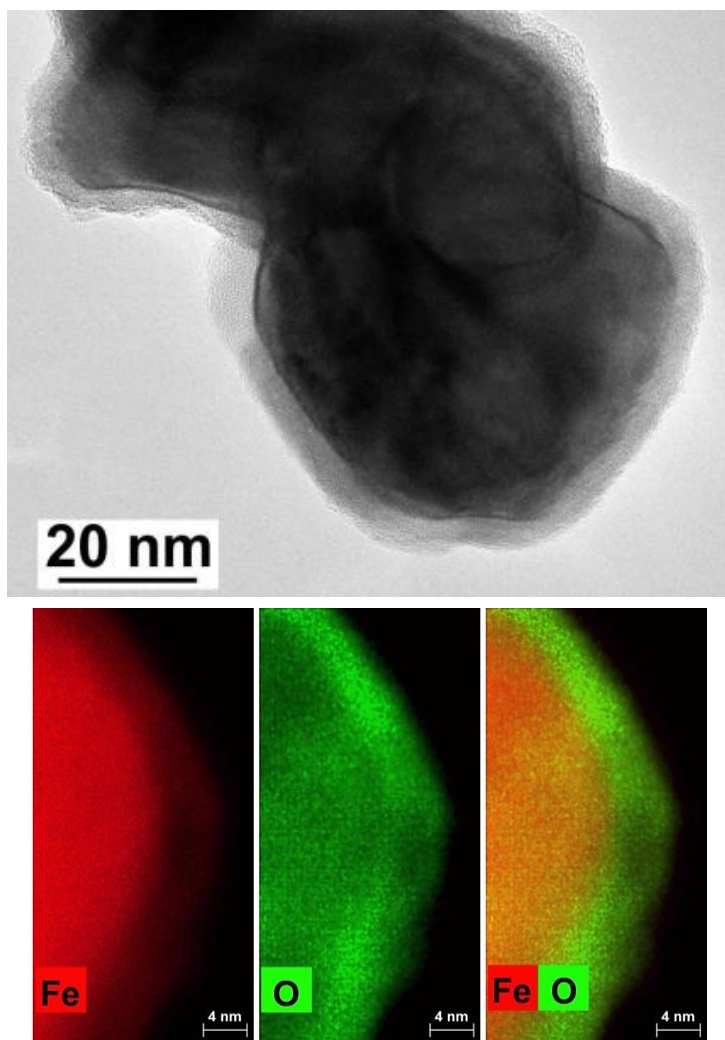
Brómované spomaľovače horenia prechádzajú do organizmov najmä cez dýchacie cesty alebo pokožku. Vzhľadom na ich lipofilný charakter môže byť (v dôsledku bioakumulácie a biomagnifikácie daných látok) ďalším zdrojom kontaminácie aj konzumácia rýb či iných (predovšetkým mastných) výrobkov. Expozícia BFR je spájaná s únavou, bolesťou hlavy, závratmi alebo podráždenosťou, pričom príznaky sú často sprevádzané nechutenstvom, bolesťami brucha, úbytkom telesnej hmotnosti alebo ďalšími gastrointestinálnymi problémami. V ľudskom tele sa BFR hromadia v tukovom tkanive[12,18,3].

Všeobecne sú pri brómovaných spomaľovačoch horenia (nových aj starších) hlásené nízke hodnoty akútnej toxicity s navzájom podobnými chronickými účinkami na zdravie. Medzi tie patrí napríklad interferencia s reprodukčným a endokrinným systémom, narušenie funkcie štítnej žľazy, indukcia alebo zníženie produkcie pečenej enzýmov, indukcia imunotoxicity či neurotoxicity (neurobehaviorálne poruchy) v období rastu mozgu. Neurotoxicita BFR by mohla súhlasiť so závermi, že niektoré spomaľovače horenia súvisia s oneskorením vývoja jedincov[3,11,17,12]. Laboratórne štúdie pri BFR naznačujú tiež ekotoxicitu a genotoxicitu u vodných druhov, ako aj cytotoxické a anti-proliferačné účinky s možnou indukciou apoptózy v niektorých bunkách[133,3].

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

8 Testované nanočastice kovového železa

Vo všetkých experimentoch uvedených v tejto práci boli testované dva druhy komerčne produkovaných nanočastíc kovového železa typu NANOFER s rozdielnym obsahom čistého železa v nanoprášku. Prvým testovaným druhom Fe nanočastíc boli povrchovo modifikované nZVI typu NANOFER STAR (NANO IRON, s.r.o., Česká republika, číslo šarže 586). Povrch týchto nanočastíc je pokrytý tenkou vrstvou z oxidov železa, v dôsledku ktorej sa dané nZVI stávajú stabilnými na vzduchu. Vďaka tejto vlastnosti sa zjednodušuje aj manipulácia s nimi. Obsah čistého železa v nanoprášku sa pri nZVI typu NANOFER STAR pohybuje v rozpätí $\approx 65 - 80 \%$. Kompletná špecifikácia použitého produktu (prevzatá z jeho technického listu) je zhrnutá v tabuľke C1 v prílohe C.



Obrázok 10: Horná časť: Snímka z transmisnej elektrónovej mikroskopie s vysokým rozlíšením zobrazujúca kompaktnú povrchovú oxidačnú vrstvu na nanočasticiach kovového železa typu NANOFER. Stredná hodnota hrúbky vrstvy z oxidov železa bola pri nanočastici na snímke stanovená na 4 nm. Pri nZVI typu NANOFER STAR (NANO IRON, s.r.o., Česká republika, číslo šarže 197) bola stredná hodnota hrúbky obalu

stanovená na 4,8 nm. Dolná časť: Elementárne mapovanie povrchu nZVI preukazujúce prítomnosť obalu na povrchu častice v podobe oxidov železa a zloženie jadra prevažne z atómov železa. Povrchová oxidačná vrstva dodáva nZVI stabilitu na vzduchu[42].

Druhým typom testovaných nanočastíc kovového železa boli komerčne produkované Fe nanočastice bez povrchovej úpravy s označením NANOFER 25P (NANO IRON, s.r.o., Česká republika, číslo šarže 655). V danom prípade ide o vysoko reaktívne nZVI s pyroforickými (samozápalnými) vlastnosťami, v dôsledku ktorých sa častice musia uchovávať v ochrannej atmosfére. Ostatné vlastnosti týchto nanočastíc (napríklad ich špecifická plocha povrchu či morfológia) sú prakticky totožné s nZVI popísanými v predchádzajúcom odseku. Zásadný rozdiel medzi jednotlivými typmi testovaných častíc tak spočíva predovšetkým v obsahu čistého železa v nanoprášku. Ten je v prípade nZVI typu NANOFER 25P $\geq 80\%$. Kompletná špecifikácia použitého produktu (prevzatá z jeho technického listu) je zhrnutá v tabuľke C2 v prílohe C.

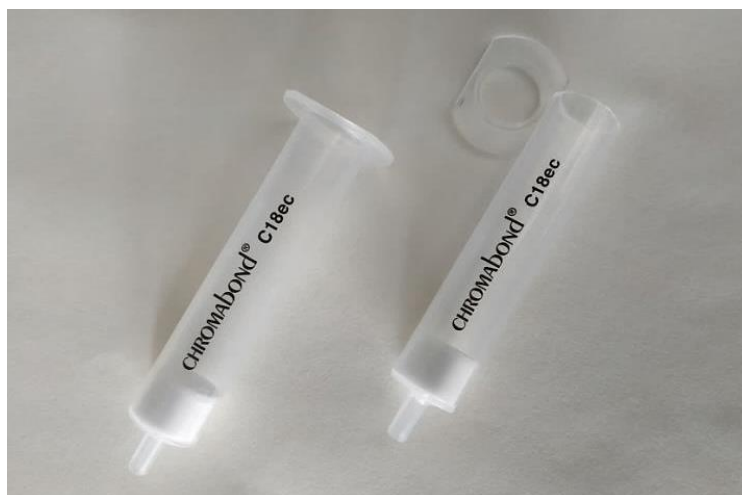
Študovaný reakčný systém obsahoval okrem nanočastíc kovového železa (až na jednu osobitne zmienenú výnimku) aj ohrev-podporujúci materiál v podobe mikročastíc kovového železa od firmy LAC, s.r.o. (Česká republika). Dané mikročastice Fe boli dodané Regionálnemu centru pre pokročilé technológie a materiály v Olomouci v rámci projektu Nanobiowat (projekt zameraný na ekologicky šetrné nanotechnológie a biotechnológie pre čistenie vôd a pôd) a nie sú štandardne dostupným komerčným produktom. Vzhľadom na neexistenciu technických listov k tomuto materiálu bola vykonaná aspoň jeho základná charakterizácia pomocou röntgenovej práškovej difraktometrie (Empyrean, Malvern Panalytical Ltd, Spojené kráľovstvo) a skenovacej elektrónovej mikroskopie (Hitachi SU-6600, Hitachi High-Tech Europe GmbH, Nemecko). Všetky výsledky pochádzajúce z charakterizácie použitých mikročastíc kovového železa sú uvedené vo výsledkovej časti tejto práce v podkapitole 10.1.

9 Popis a príprava experimentálnej sústavy

Za účelom simulácie pevného substrátu, v ktorom bolo možné vykonávať degradačné experimenty, bol do všetkých pokusov uvedených v tejto práci použitý praná morský piesok (Ing. Petr Švec – PENTA s.r.o., Česká republika, číslo šarže 2307230718) s veľkosťou častíc od 0,1 do 0,5 mm. Tento typ piesku (s definovanou veľkosťou častíc) bol preferenčne vybraný z dôvodu zaistenia čo najmenej možnej interferencie nečistôt vo vykonávaných experimentoch, ako aj z dôvodu jeho homogénnych vlastností. Podľa zamerania pokusov bol daný piesok používaný ako čistý (bez umelej kontaminácie) alebo ako kontaminovaný (po umelej kontaminácii) vybranými modelovými halogénovanými perzistentnými látkami (menovite perfluóroktánsulfonátom, 2,4,4'-trichlórbifenylom a hexabrombenzénom). Detailný postup kontaminácie použitého morského piesku je popísaný v podkapitole 9.1.2.

Geometria experimentálnej sústavy bola zvolená so zreteľom na štyri zásadné špecifické požiadavky. Prvou z nich bola možnosť okamžitého uzatvorenia systému bezprostredne po ukončení pokusu. Splnením tejto požiadavky nebola nutná žiadna ďalšia priama manipulácia s kontaminovaným morským pieskom až do momentu jeho analýzy. Účelom tohto kroku bolo predísť možným nežiaducim koncentračným stratám vzhľadom na tendenciu vybraných kontaminantov sorbovať sa na rôzne druhy materiálov. Druhou dôležitou požiadavkou (s ohľadom na prchavosť a toxicitu testovaných látok) bola uzavretosť sústavy počas celej doby experimentu. Jedinú výnimku pritom predstavoval prívod a odvod inertného plynu. Na odvodovej trubici bola za účelom zachytenia a kvantifikácie vyprchaných kontaminantov zo vzorky (na korekciu výsledkov), ako aj za účelom zachytenia potencionálne vznikajúcich degradačných produktov, umiestnená polypropylénová kolónka na extrakciu v tuhej fáze (SPE⁶⁰ kolónka) značky CHROMABOND® C₁₈ec (MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG, Nemecko, hmotnosť sorbentu 500 mg). Je nutné zdôrazniť, že v pokusoch bolo potrebné použiť vždy práve tento typ kolóniek, pretože iné SPE kolónky na totožnom princípe (Supelclean™ LC-18 SPE Tube 57054, Sigma-Aldrich, Inc., Spojené štáty americké, hmotnosť sorbentu 500 mg) vykazovali nedostatočnú priepustnosť pre odvádzané plyny a pri ich použití dochádzalo k nebezpečnému natlakovaniu sústavy. Plastový typ kolóniek (s objemom 6 ml) bol zvolený pre potrebu manuálneho zrezania koncovej časti kolónky tak, aby bolo možné ju umiestniť na odvodovú trubicu z gumovej hadice.

⁶⁰ Z anglického názvu *Solid-Phase Extraction*.



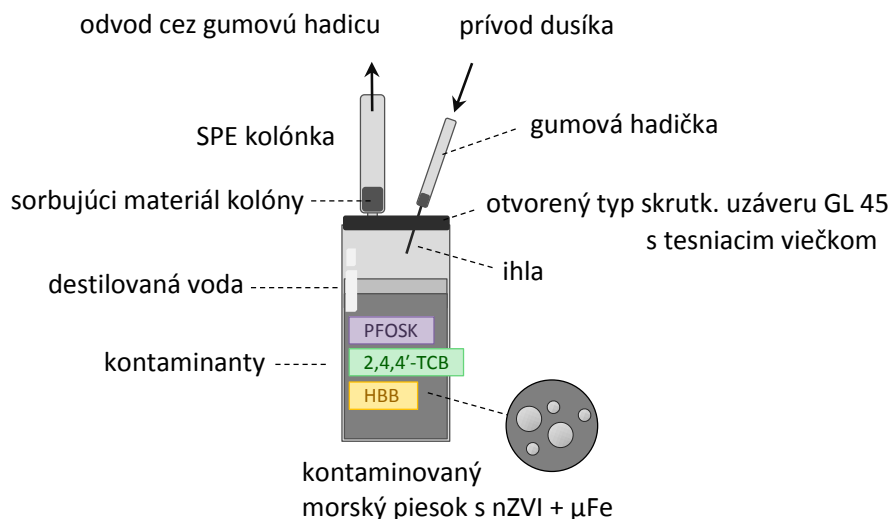
Obrázok 11: Spôsob manuálneho zrezania kolónky na extrakciu v pevnej fáze CHROMABOND® C₁₈ec (MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG, Nemecko) potrebného k umiestneniu kolónky na odvodovú gumovú hadicu.

Tretia požiadavka na geometriu sústavy bola tvorená nutnosťou odolnosti použitej reakčnej nádoby voči širokému intervalu teplôt (k vysokým teplotám dochádzalo počas samotného magneticky indukovaného ohrevu a k nízkym v samotnom závere experimentov pri zmrazovaní vzoriek na $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Poslednou, štvrtou požiadavkou bola snaha o minimalizáciu potrebných navážok morského piesku použitých v jednotlivých pokusoch so zreteľom na vysokú mieru kontaminácie, ktoré so sebou vybrané perzistentné látky prinášajú.

Najvhodnejším reakčným systémom (spĺňajúcim všetky požiadavky uvedené v predchádzajúcom odseku) boli 100-ml sklenené fľaše, ktoré boli vhodné aj vďaka svojim polypropylénovým skrutkovacím uzáverom (závit GL 45) vyrábaných v dvoch rôznych typoch. Typ uzáveru s otvorom bol použitý v priebehu každého experimentu už počas chystania vzoriek. Na odizolovanie sústavy od okolia bolo v skrutkovacom uzávère použité polytetrafluóretylén/silikónové tesniace viečko (BOLA, Bohlender GmbH, Nemecko), cez ktoré bol jednorazovou ihlou do injekčných striekačiek (FINE-JECT®, Henke-Sass, Wolf GmbH, Nemecko, priemer 0,8 mm, dĺžka 40 mm) privádzaný inertný plyn (dusík). Ihla musela byť umiestnená čo najkolmejšie na celý systém, pretože počas experimentov dochádzalo k jej zahrievaniu (čiastočne potlačenému prívodom inertného plynu). Tým nastávalo zmäknutie bezprostredného okolia plastovej hlavice⁶¹, do ktorej bola ihla vsadená. Ak bola ihla pod príliš ostrým uhlom, vytvorila postupne v plaste drážku, pozdĺž ktorej došlo k jej úplnému oddeleniu od hlavice.

⁶¹ Anglický názov pre danú časť ihly je *Needle/Plastic Hub*.

Na odvod inertného plynu zo sústavy boli tesniace viečka v uzáveroch prepichované priamo špičkou kolónky na extrakciu v tuhej fáze (bez nasadenej ihly). K tomuto kroku bolo pristúpené s ohľadom na to, že v prípade použitia ihly na odvod inertného plynu by mohlo prechodom kontaminantov cez jej telo dochádzať k ďalšej tepelnej degradácii modelových polutantov (materiál ihly by bol rozohriaty na vysoké teploty a nebol by ochladzovaný inertným plynom tak ako prívodová ihla). S vysokou pravdepodobnosťou by tak mohlo nastať skreslenie výsledkov.



Obrázok 12: Schéma reakčnej nádoby (100-ml sklenená fľaša, skrutkovací uzáver GL 45 s otvorom a polytetrafluóretylén/silikónovým tesniacim viečkom (BOLA, Bohlender GmbH, Nemecko)) použitej v degradačných experimentoch. Obrázok v jednoduchéj forme ilustruje špecifické usporiadanie systému potrebného na ideálny priebeh pokusov. Prívod inertného plynu (dusíka) bol zabezpečený cez jednorazovú ihlu do injekčných striekačiek (FINE-JECT®, Henke-Sass, Wolf GmbH, Nemecko) s priemerom 0,8 mm a dĺžkou 40 mm. Použitá kolónka na extrakciu v tuhej fáze (na obrázku označená ako SPE kolónka) bola značky CHROMABOND® C₁₈ ec (MACHEREY-NAGEL GmbH & Co. KG, Nemecko, hmotnosť sorbentu 500 mg). Nanočastice kovového železa typu NANOFER boli dodané firmou NANO IRON, s.r.o. (Česká republika) a mikročastice kovového železa firmou LAC, s.r.o. (Česká republika). V zobrazenej konfigurácii boli reakčné nádoby vkladané do špirálovej cievky vytvárajúcej magneticky indukovaný ohrev systému.

9.1 Modelové kontaminanty perzistentných halogénovaných organických látok

Ako modelové kontaminanty boli vybrané dohromady tri rôzne halogénované perzistentné organické látky so zreteľom na to, aby každá z nich zastupovala v experimentoch jeden problematický halogéntyp, respektíve celú halogénskupinu. Vybraný bol vždy jeden polutant pre fluórované, chlórované a brómované perzistentné organické látky. Konkrétne modelové kontaminanty boli vybrané predovšetkým s ohľadom na zavedené metódy ich spracovania a analýzy.

Ako reprezentant fluórovaných (perzistentných) znečisťujúcich zlúčenín bol zo skupiny per- a polyfluór(alkyl)ovaných látok zvolený perfluóroktánsulfonát (draselná soľ PFOSK 77282, obsah PFOSK $\geq 98\%$). Chlórované perzistentné chemikálie boli zastúpené polychlórovanými bifenyli, pričom konkrétne zvolený kongenér bol 2,4,4'-trichlórbifenyľ (analytický štandard PCB NO 28 35601, obsah 2,4,4'-TCB $\geq 98\%$). Brómované zlúčeniny boli reprezentované brómovanými spomaľovačmi horenia, konkrétne hexabrómbenzénom (HBB 107131, obsah HBB 98 %). Všetky chemikálie boli dodané spoločnosťou Sigma-Aldrich, Inc. (Spojené štáty americké).

9.1.1 Príprava zásobných roztokov určených na kontamináciu praného morského piesku

Pred samotnou kontamináciou použitého praného morského piesku modelovými znečisťujúcimi látkami boli nachystané ich zásobné roztoky (pre každý kontaminant zvlášť). Na analytických váhach ABJ 220-4NM (KERN & SOHN GmbH, Nemecko) boli do 20-ml sklenených fľašiek s plastovým skrutkovacím uzáverom (závit ND 24 s otvorom a polytetrafluóretylén/silikónovým tesniacim viečkom (MACHERY-NAGEL GmbH & Co. KG, Nemecko)) navážené konkrétne množstvá jednotlivých kontaminantov popísané v tabuľke 1. V ďalšom kroku bolo ku každému kontaminantu pridané organické rozpúšťadlo tak, aby výsledná koncentrácia zásobných roztokov bola $1\,000\text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ($1\,000\text{ ppm}^{62}$). Druhy pridaných organických rozpúšťadiel (vrátane konkrétnych objemov a výrobcov) sú tiež zhrnuté v tabuľke 1.

⁶² Z anglického názvu *Parts per Million*.

Tabuľka 1: Tabuľka popisujúca konkrétne hodnoty navážok, pridaných objemov a druhov organických rozpúšťadiel (spoločne s výrobcou) použitých na nachystanie zásobných roztokov halogénovaných perzistentných kontaminantov o koncentrácii $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (1000 ppm).

| kontaminant | | organické rozpúšťadlo | | |
|-------------|--------------|-----------------------|--------------|--------------------------------|
| typ | navážka [mg] | pridaný objem [ml] | použitý druh | výrobca |
| PFOSK | 18,2 | 18,2 | acetón | VWR Chemicals BDH [®] |
| 2,4,4'-TCB | 8,6 | 8,6 | acetón | VWR Chemicals BDH [®] |
| HBB | 16,6 | 16,6 | chloroform | AGROP PENTA s.r.o. |

Po prichystaní troch zásobných roztokov halogénovaných perzistentných kontaminantov bol z každého zásobného roztoku odobratý 1 ml, ktorý bol následne umiestnený do samostatnej fľašky s uzáverom. Ďalej bolo ku každému nachystanému 1 ml pridané organické rozpúšťadlo (podľa tabuľky 1) tak, aby finálny objem chystaného roztoku kontaminantu bol 10 ml. Na záver boli všetky pripravené 10-ml roztoky vpravené do jedného kilogramu praného morského piesku postupom popísaným v ďalšej podkapitole. Tým bolo dosiahnuté tisícnásobné zriedenie na požadovanú koncentráciu 1 mg kontaminantu na kilogram morského piesku (1 ppm).

9.1.2 Postup kontaminácie praného morského piesku modelovými kontaminantmi halogénovaných perzistentných organických látok

Kontaminácia praného morského piesku bola vykonávaná po celý čas v digestore. Na dosiahnutie čo najrovnomernejšej možnej kontaminácie piesku na degradačné experimenty bol zvolený nasledujúci postup. Nachystaná bola prázdna plastová nádoba z kilogramového balenia praného morského piesku, v ktorej bola ďalej vykonaná samotná kontaminácia. Následne bolo odsypaných do odmerného valca približne 60 ml praného morského piesku z nepoužitého kilogramového balenia (daný objem zodpovedá zhruba desatine hmotnosti z jedného kilogramu morského piesku). Postup s odmerným valcom bol zvolený vzhľadom na časovú náročnosť samotnej kontaminácie (rozdelením kilogramu morského piesku na desať častí) a relatívne rýchlym odparovaním rozpúšťadla počas samotnej manipulácie s nachystanými 10-ml roztokmi kontaminantov.

Odmeraná desatina z kilogramu čistého praného morského piesku o objeme približne 60 ml bola presypaná do prázdnej nádoby určenej na kontaminovaný morský piesok a bola rozprestretá do rovnomernej vrstvy. Následne bol odpipetovaný 1 ml z 10-ml roztoku prvého kontaminantu a po kvapkách bol rýchlo a čo najrovnomernejšie

rozkvapkaný po prichystanej vrstve piesku. Daný postup sa zopakoval aj so zvyšnými dvoma kontaminantmi v 10-ml roztokoch. Kvapky organického rozpúšťadla sa na kontaminovanom morskom piesku nechali postupne odpariť a po ich odparení sa kontaminovaný piesok mierne premiešal. Na kontaminovanú vrstvu sa následne nasypalo ďalších 60 ml čistého (nekontaminovaného) morského piesku. Postup kontaminácie sa takto opakoval až do chvíle, kým sa nekontaminoval celý jeden kilogram praného morského piesku z nepoužitého balenia.

9.2 Sústava vytvárajúca magneticky indukovaný ohrev systému

Na zaistenie magneticky indukovaného ohrevu testovaných nanočastíc kovového železa bol použitý komerčný generátor indukčného ohrevu značky CX-2015A (Chengdu Jinkezhí Electronic Co., Ltd., Čína) s nastaviteľnou hodnotou sekundárneho prúdu (magnetickej indukcie, respektíve výkonu). Generátor bol dodaný s tromi vymeniteľnými špirálovými cievkami rôznych veľkostí. Ako vyplýva z tabuľky 2, každá špirálová cievka by bola schopná vyvolať pri rovnako nastavenej hodnote sekundárneho prúdu rôzne veľkú magnetickú indukciu s približne rovnakou hodnotou frekvencie[55].

Tabuľka 2: Tabuľka prevzatá z práce [55] popisujúca namerané parametre špirálových cievok použiteľných na magneticky indukovaný ohrev študovaného systému. Tabuľka popisuje počet závitov každej cievky n a fyzikálne parametre pri minimálnych, stredných a maximálnych možných nastavených hodnotách sekundárneho prúdu I prechádzajúceho jednou z troch špirálových cievok. Konkrétnymi nameranými fyzikálnymi parametrami v tabuľke (pri danej hodnote sekundárneho prúdu I) sú napätie na cievke U , magnetická indukcia v strede cievky B a frekvencia striedavého elektrického prúdu f .

| veľkosť cievky | n | I [A] | U [V] | B [mT] | f [kHz] |
|----------------|-----|---------|---------|----------|-----------|
| malá | 10 | 310 | 144 | 12,8 | 53 |
| | | 450 | 194 | 20 | 51 |
| | | 610 | 264 | 50 | 49 |
| stredná | 8 | 310 | 152 | 4,5 | 49 |
| | | 450 | 212 | 10 | 47 |
| | | 610 | 272 | 20 | 46 |
| veľká | 6 | 310 | 158 | 2,4 | 49 |
| | | 450 | 216 | 4,8 | 47 |
| | | 610 | 288 | 10,1 | 46 |

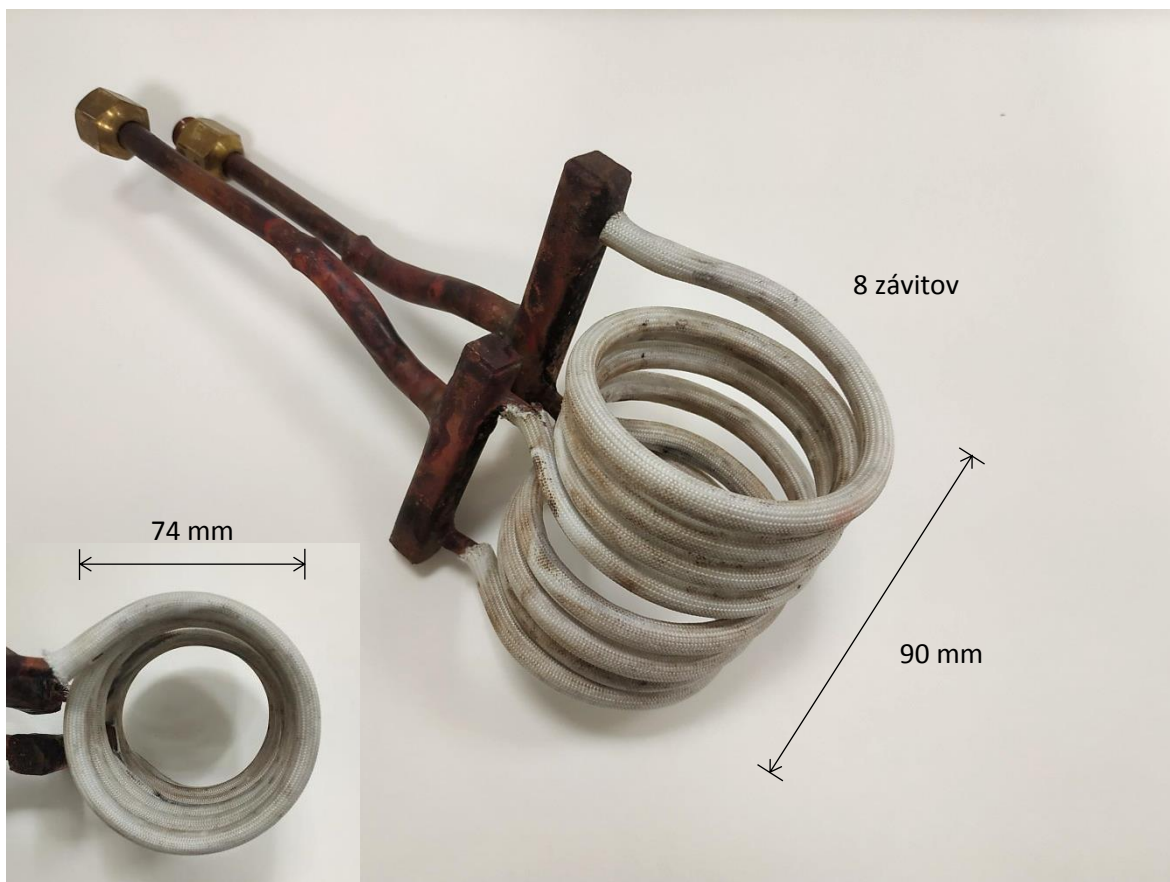
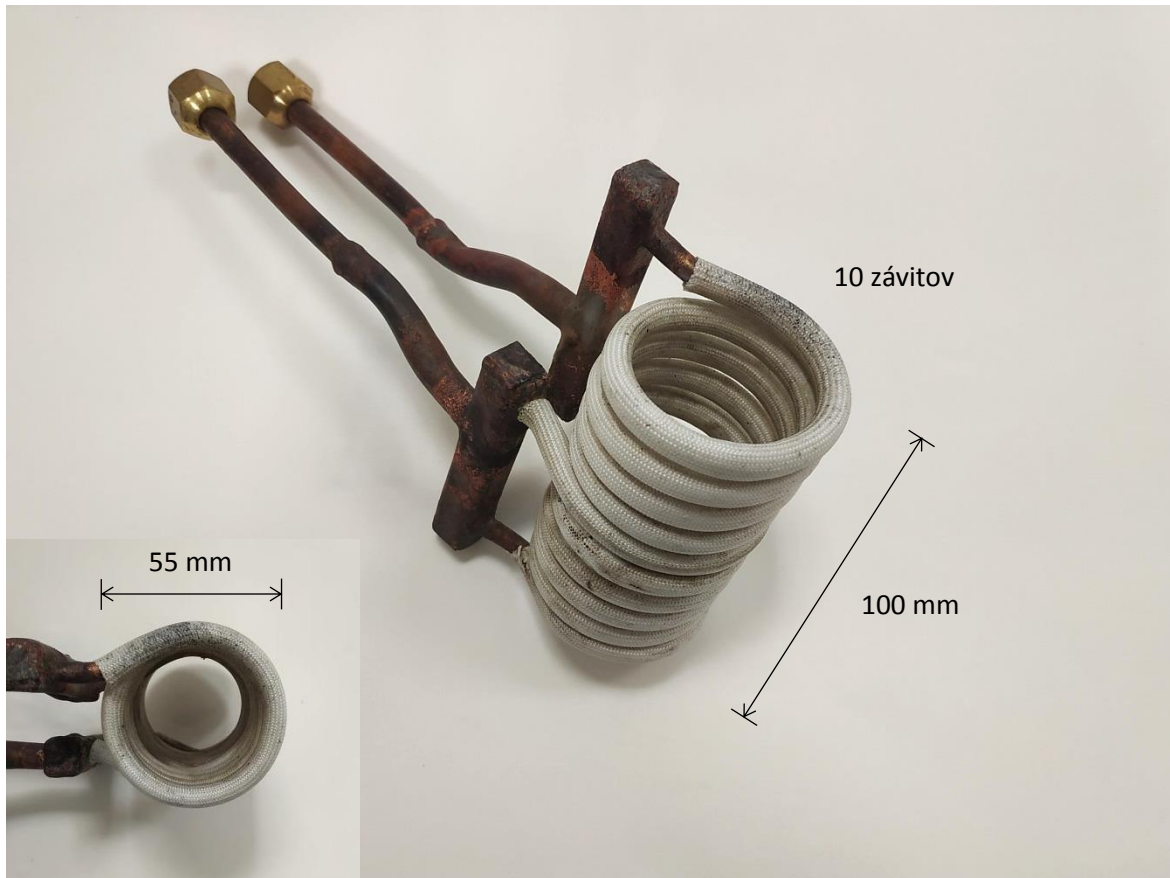
Najmenšia špirálová cievka s veľkým počtom závitov n by bola schopná vyvolať najväčšiu magnetickú indukciu B , čo korešponduje so vzťahom (3.1) popisujúcim

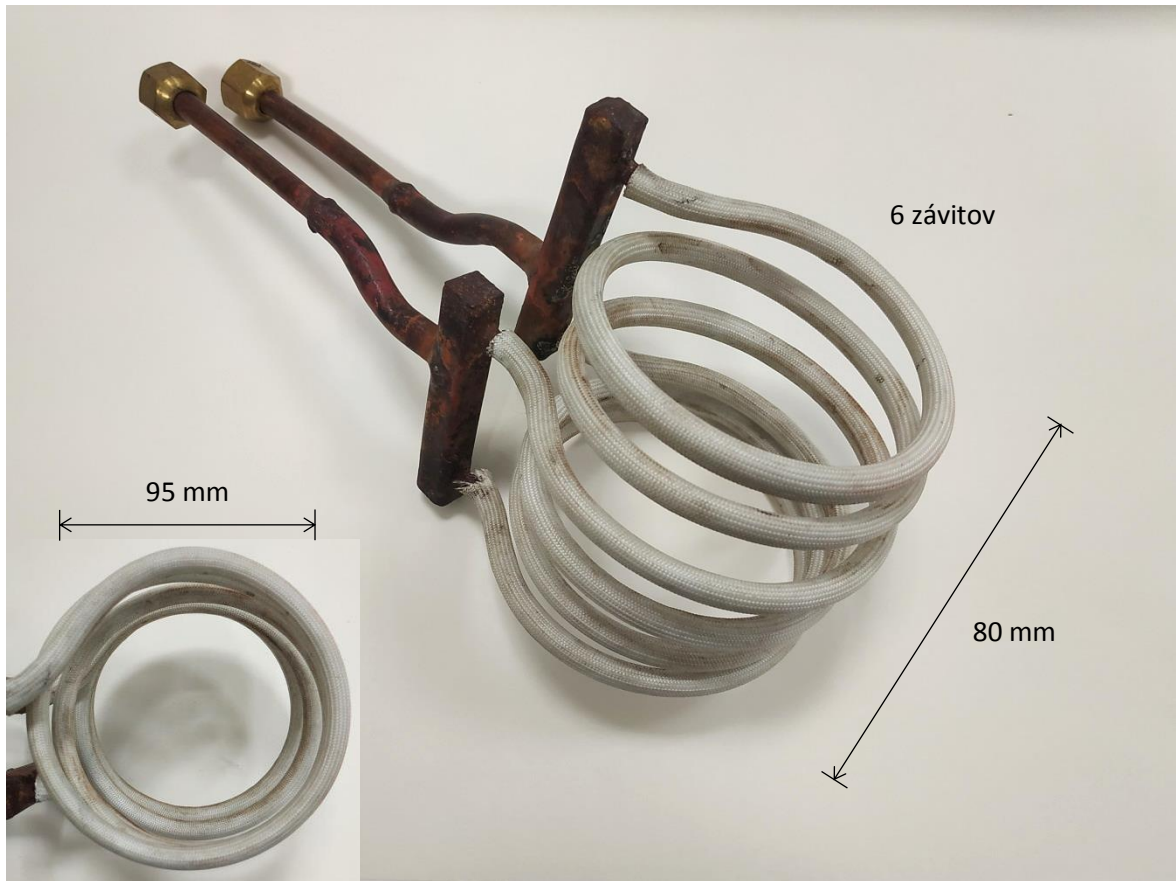
magnetickú indukciu v špirálových sústavách. Príliš veľká (rýchla) magnetická indukcia v látke by však mohla viesť k veľmi vysokým teplotám v pomerne krátkom časovom intervale. Vzhľadom na to, že požadovaná doba magneticky indukovaného ohrevu systému bola od jednej hodiny do troch, bola do experimentov (aj s ohľadom na požadovanú geometriu reakčnej sústavy) zvolená stredne veľká cievka.

Všetky dodané špirálové cievky sú tvorené dutou medenou trubicou, cez ktorú prúdi chladiaca kvapalina. Tá chladí samotnú cievku, ako aj niektoré vnútorné časti generátora. Na účinné chladenie musí mať chladiaca kvapalina teplotu v rozsahu 5 až 45 °C so vstupným tlakom 0,1 až 0,15 MPa. Ako chladiace médium bola v experimentoch zvolená voda z vodovodu, ktorej štandardná teplota sa pohybuje okolo 10 °C[55,150].



Obrázok 13: Fotografie generátora indukčného ohrevu CX-2015A (Chengdu Jinkezhí Electronic Co., Ltd., Čína) s nastaviteľnou hodnotou sekundárneho prúdu. Vľavo bez namontovanej špirálovej cievky. Časťou A je (dutá) špirálová cievka spojená s telom generátora, pričom otvormi vyznačenými bielymi šípkami prúdi do cievky chladiaca kvapalina (chladí samotnú cievku a niektoré časti generátora). Otočným prepínačom B je možné meniť hodnotu sekundárneho prúdu prechádzajúceho špirálovou cievkou. Uvedená hodnota sekundárneho prúdu má priamy vplyv na magnetickú indukciu (respektíve na výkon magneticky indukovaného ohrevu). Vpravo sa nachádza odfotografovaný generátor s namontovanou stredne veľkou špirálovou cievkou.





Obrázok 14: Fotografie troch dodaných vymeniteľných špirálových cievok na vytvorenie magneticky indukovaného ohrevu zvoleného systému. Zhora nadol od najmenej po najväčšiu. Cievky sú tvorené dutou medenou trubicou, cez ktorú prúdi chladiaca kvapalina. Rozmery jednotlivých cievok boli prevzaté z práce [55].



Obrázok 15: Fotografia experimentálnej sústavy (so všetkými používanými komponentmi) zobrazujúca spôsob akým prebiehal magneticky indukovaný ohrev vzoriek v špirálovej cievke strednej veľkosti počas pôsobenia vonkajšieho nízkofrekvenčného magnetického poľa. Bližší popis jednotlivých komponentov na fotografii sa nachádza na obrázku 12.

Ďalší popis použitého generátora indukčného ohrevu (vnútorné časti prístroja, schéma elektronických obvodov) sa nachádza v prílohe 2 práce [55].

9.2.1 Modifikovaná verzia experimentálnej sústavy použitá pri magneticky indukovanom ohreve testovaných systémov

Pred samotným vykonaním experimentov zameraných na degradáciu modelových kontaminantov kombináciou účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa bolo nutné vykonať sériu pokusov zameranú na optimalizáciu reakčných podmienok v testovaných systémoch. Samotná optimalizácia bola rozdelená do dvoch krokov. Prvým krokom bolo určenie maximálnej teploty trojhodinového⁶³ magneticky indukovaného ohrevu testovaných nZVI (bez mikročastíc kovového železa

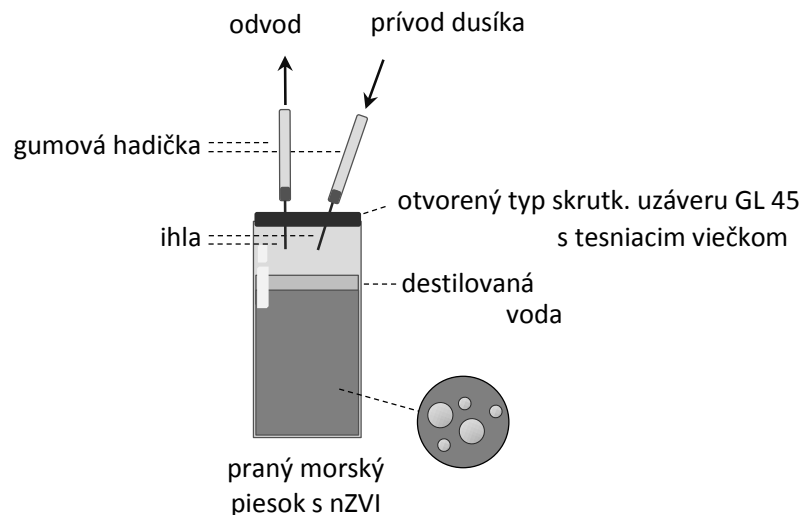
⁶³ Tri hodiny predstavovali maximálnu požadovanú dobu indukčného ohrevu testovanej vzorky.

a bez prítomnosti modelových kontaminantov) počas zvolených fixných parametrov experimentov (ich podrobný popis sa nachádza v podkapitole 9.3.1).

V druhom kroku bolo cieľom nájsť prostredníctvom pridávania alebo odoberania ohrev-podporujúceho materiálu (mikročastíc kovového železa) a/alebo objemu aplikovanej destilovanej vody do systému optimálne podmienky degradačných experimentov. Za optimálne podmienky bolo považované dosiahnutie v relatívne krátkej dobe čo najvyššie možné teploty sústavy tak, aby nedošlo k odpareniu aplikovanej destilovanej vody zo vzorky počas samostatného jedno-, dvoj- a trojhodinového MIH experimentálneho systému. Pokles množstva destilovanej vody v závere pokusov mohol byť aj o niečo výraznejší, vo vzorke však musela byť vždy posledných 10 minút pred koncom experimentu pozorovaná prítomnosť vodnej vrstvy. Všetky experimenty spomenuté v tomto a v predchádzajúcom odseku využívali prácu s nekontaminovaným pránym morským pieskom.

Okrem kontrolovania prítomnosti aplikovanej destilovanej vody vo vzorke bolo nutné počas všetkých experimentov s magneticky indukovaným ohrevom sledovať aj priebežný vývoj teploty systému. Na meranie teploty bol využitý dvojkanálový teplomer C0321 (Omet di Ceresa s.r.l., Taliansko) s vpichujúcim termočlánkom typu K. Počas samotného merania teploty sústavy bol prerušený chod generátora indukčného ohrevu, vzorka bola vybratá zo špirálovej cievky (aby nedochádzalo k jej ochladzovaniu vodou, ktorá preteká cievkou) a následne bola stanovená jej teplota (v polovici výšky sedimentu). S ohľadom na rýchle ochladzovanie vzorky bola teplota meraná čo najrýchlejšie. Hodnoty teplôt uvedené vo výsledkovej časti práce sú preto len orientačné. Dôležitá bola stabilita vzorky v čase (daná prítomnosťou vody v sústave) pri dosiahnutí vysokých teplôt. Hneď ako boli nájdené stabilné podmienky indukčného ohrevu počas jedno-, dvoj- a trojhodinového pôsobenia vonkajšieho nízkofrekvenčného magnetického poľa, mohli byť vykonané samotné degradačné experimenty s kontaminovaným morským pieskom (podľa schémy na obrázku 12). Porovnávané boli pritom krátke (jednohodinové), ale intenzívne ohrevy (s vysokými hodnotami nameraných teplôt) s dlhodobjšími ohrevmi pri nižších teplotách.

Vzhľadom na absenciu práce s kontaminovaným morským pieskom počas experimentov sledujúcich magneticky indukované ohrevy testovaných systémov bola použitá mierna modifikácia experimentálnej sústavy zobrazenej na obrázku 12. Modifikácia spočívala v náhrade obmedzeného množstva kolóniek na extrakciu v pevnej fáze za odvodovú ihlu, ktorá bola totožná s ihlou privádzajúcou do vzorky inertný plyn (dusík). Dané upravené usporiadanie (ktoré predchádzalo degradačným experimentom s kontaminantmi) ilustruje obrázok 16.



Obrázok 16: Schéma modifikovanej reakčnej nádoby (100-ml sklenená fľaša, skrutkovací uzáver GL 45 s otvorom a polytetrafluóretylén/silikónovým tesniacim viečkom (BOLA, Bohlender GmbH, Nemecko)) použitej v experimentoch zameraných na určenie magneticky indukovaného ohrevu testovaných nanočastíc kovového železa typu NANOFER (NANO IRON, s.r.o., Česká republika), ako aj v experimentoch zameraných na určenie optimálnych podmienok degradácie modelových kontaminantov (v danom prípade boli vo vzorkách prítomné aj mikročastice kovového železa (LAC, s.r.o., Česká republika)). Prívod a odvod inertného plynu (dusíka) bol zabezpečený cez jednorazové ihly do injekčných striekačiek (FINE-JECT®, Henke-Sass, Wolf GmbH, Nemecko) s priemerom 0,8 mm a dĺžkou 40 mm. V zobrazenej konfigurácii boli reakčné nádoby vkladané do špirálovej cievky vytvárajúcej MIH. Po nájdení (stanovení) optimálnych podmienok degradácie modelových kontaminantov bola použitá experimentálna sústava zobrazená na obrázku 12.

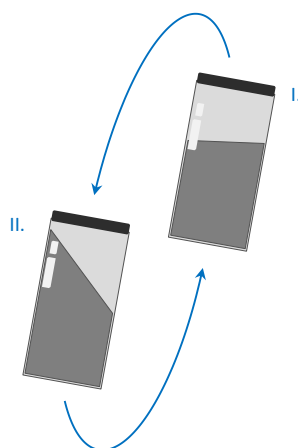
9.3 Príprava vzoriek určených na experimentovanie

Kontaminovaný morský piesok bol vážený na váhach PLJ 360-3 M (KERN & SOHN GmbH, Nemecko) priamo do sklenenej fľaše. Po nachystaní piesku bolo na rovnakých váhach navážené požadované množstvo nanočastíc kovového železa NANOFER STAR a určené množstvo ohrev-podporujúceho materiálu (mikročastice kovového železa). Obe komponenty boli pridané do fľaše s kontaminovaným morským pieskom a po jej uzatvorení (skrutkovacím uzáverom GL 45 s otvorom a tesniacim viečkom) boli vmiešané do systému mechanickým trepaním. Do fľaše bolo aplikované stanovené množstvo destilovanej vody a vzorka bola umiestnená do špirálovej cievky

generátora indukčného ohrevu. Postup premiešania systému mechanickým trepaním bol zvolený na zachovanie identického postupu s pyroforickými časticami.

Vzhľadom na pyroforické vlastnosti nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P bol najprv do fľaše navážený len kontaminovaný morský piesok a mikročastice kovového železa. Sklenená fľaša uzavretá skrutkovacím uzáverom GL 45 s otvorom a tesniacim viečkom bola vložená do rukavicového boxu pre prácu v bezvodom a bezkyslíkatom prostredí (JACOMEX SAS, Francúzsko). Následne bolo na analytických váhach ABT 220-4 M (KERN & SOHN GmbH, Nemecko) navážené požadované množstvo pyroforických nZVI. Po ich pridaní do kontaminovaného morského piesku s mikročasticami kovového železa bola fľaša znovu uzavretá a vybraná z boxu von. Jednotlivé komponenty boli premiešané mechanickým pretrepaním z dôvodu čo najrýchlejšieho spracovania vzorky bez možnosti otvorenia skrutkovacieho uzáveru až do momentu pridaní destilovanej vody do systému (v opačnom prípade by došlo k okamžitej oxidácii prítomných nZVI). Miešaním systému mimo rukavicový box sa malo minimalizovať riziko kontaminácie jeho priestoru napríklad neúmyselným rozsypaním použitého piesku pri sťaženej manipulácii so vzorkami.

Počas mechanického vmiešania nanočastíc kovového železa do sústavy bolo nutné (pri oboch typoch nZVI) dbať na čo najlepšie roz distribuovanie použitých Fe nanočastíc do kontaminovaného morského piesku. Dostatočná homogenizácia sústavy bola dosiahnutá zvolením vhodného spôsobu mechanického pretrepávania vzorky, pri ktorom bolo minimalizované typické správanie sa sypkých materiálov. Pretrepávaním vzorky predovšetkým v horizontálnom smere sa ľahšie častice (nZVI) majú tendenciu presúvať smerom na povrch sypkého materiálu (na rozdiel od ťažších častíc kontaminovaného morského piesku). Uvedené správanie je možné čiastočne obísť pri pretrepávaní vzorky spôsobom zobrazeným na obrázku 17.



Obrázok 17: Jeden z možných spôsobov manuálneho miešania vzorky kontaminovaného morského piesku s nanočasticami kovového železa pred aplikáciou destilovanej vody do sústavy. Pri zobrazenom spôsobe miešania experimentálnej vzorky nedochádza k tak výraznému prestupovaniu nZVI na povrch piesku ako pri horizontálnom spôsobe pretrepávania. Na dosiahnutie čo najefektívnejšej homogenizácie systému je však vhodné použiť (pri pravidelnom striedaní) oba spomenuté spôsoby.

Po premiešaní systému (mechanickým pretrepávaním) obsahujúceho pyroforické nanočastice kovového železa bolo cez tesniace viečko injekčnou striekačkou aplikované stanovené množstvo destilovanej vody⁶⁴ a vzorka bola umiestnená do špirálovej cievky generátora indukčného ohrevu.

Všetky vzorky do experimentov, ktoré sa zaoberali magneticky indukovaným ohrevom testovaných nanočastíc kovového železa a stanovením optimálnych podmienok degradačných experimentov, boli prichystané identickým spôsobom (s tým rozdielom, že pri pokusoch s nimi bol využívaný nekontaminovaný práný morský piesok).

9.3.1 Fixné parametre experimentov

Vzhľadom na vysoký počet stupňov voľnosti v použítom reakčnom systéme (množstvo kontaminovaného morského piesku, typ nanočastíc kovového železa, navážka nZVI, navážka (prípadne typ) ohrev-podporujúceho materiálu, hodnota sekundárneho prúdu prechádzajúceho cez indukčnú cievku, prítomnosť inertného plynu v sústave, tlak inertného plynu v sústave, množstvo aplikovanej destilovanej vody a dĺžka experimentu) bolo nutné si na porovnanie účinnosti jednotlivých pokusov zvoliť niekoľko fixných parametrov, ktoré budú pre každý vykonaný experiment totožné.

⁶⁴ Pre zachovanie nepriepustnosti sústavy je vhodné viečko prepichovať vždy na rovnakom mieste, do ktorého sa potom umiestni kolónka na extrakciu v pevnej fáze (viď. obrázok 12).

Za fixné podmienky v každom vykonanom experimente bolo zvolené množstvo kontaminovaného morského piesku v sústave (100 g⁶⁵), navážka nanočastíc kovového železa (5 g pre obidva typy testovaných nZVI), typ ohrev-podporujúceho materiálu (mikročastice kovového železa) a hodnota sekundárneho prúdu prechádzajúceho stredne veľkou špirálovou cievkou (450 A⁶⁶, pri ktorom je $f = 47$ kHz). Každý testovaný systém obsahoval taktiež prívod a odvod inertného plynu (dusíka), pričom jeho tlak nebolo možné vzhľadom na chýbajúci regulátor zakaždým nastaviť na absolútne rovnaké hodnoty. Používal sa vždy najmenší možný tlak po otvorení ventilu (≈ 10 kPa). Meniteľné hodnoty – typ nanočastíc kovového železa, navážka ohrev-podporujúceho materiálu (mikročastice kovového železa) a množstvo aplikovanej destilovanej vody – mali priamy vplyv na teplotu vzorky. Konkrétne hodnoty týchto premenných boli vyberané v snahe dosiahnuť v systéme po určenu dobu (jednu, dve a tri hodiny) najvyššie možné teploty magneticky indukovaného ohrevu pri stabilných podmienkach.

Tabuľka 3: Tabuľka sumarizujúca všetky parametre v použitom reakčnom systéme vrátane ich statusu (fixný/meniteľný) a hodnotami.

| parameter | status | hodnota |
|--|-----------|------------------|
| množstvo použitého morského piesku | fixný | 100 g |
| typ nanočastíc kovového železa | meniteľný | 5 g |
| typ mikročastíc kovového železa (ohrev-podporujúci materiál) | fixný | rôzne navážky |
| sekundárny prúd a jeho frekvencia | fixný | 450 A 47 kHz |
| inertný plyn v sústave (dusík) | fixný | ≈ 10 kPa |
| množstvo aplikovanej destilovanej vody | meniteľný | rôzne objemy |
| trvanie experimentu | meniteľný | 1 – 3 hod |

Na zachovanie čo najtotožnejších podmienok boli všetky navážky v experimentoch vážené na presné množstvá. Odchýlka smerom nad presnú hodnotu navážky bola maximálne $4 \cdot 10^{-3}$ g. Iba v prípade pyroforických nanočastíc kovového železa bola (v minimálnom množstve prípadov) odchýlka aj smerom pod presnú hodnotu, ale vždy len o $1 \cdot 10^{-3}$ g. Navážky pyroforických nZVI sa tak ako jediné (vzhľadom na náročnejšiu prácu v rukavicovom boxe) pohybovali v uzavretom intervale od 4,999 g po 5,004 g.

⁶⁵ Menšie množstvá testovaného morského piesku sa ukázali byť ako nevhodné.

⁶⁶ Daná hodnota sekundárneho prúdu bola vybraná na základe výsledkov uvedených v práci [55], kde predstavovala ideálny priebeh indukčného ohrevu pre väčšinu typov testovaných materiálov obsahujúcich železo.

9.4 Spracovanie vzoriek po ukončení degradačných experimentov

Po skončení degradačného experimentu bol skrutkovací uzáver na fľaši vymenený za typ bez otvoru a každá experimentálna vzorka bola ponechaná 20-minútovému ochladeniu sa pri laboratórnej teplote. Následne bola vzorka premiestnená na ďalších 20 minút do mraziaceho boxu s teplotou $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ a nakoniec bola umiestnená do hlbokomraziaceho boxu (Arctiko A/S, Dánsko), v ktorom bola ponechaná pri teplote $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$ až do momentu svojej prepravy do analytického laboratória. Kolónky na extrakciu v pevnej fáze boli umiestnené do 60-ml sklenených fľašiek s plastovým skrutkovacím uzáverom a boli uschované do uzatvárateľnej polystyrénovej nádoby.

Každá vzorka z degradačných experimentov mala na zhodnotenie účinnosti degradácie modelových kontaminantov pri kombinácii účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa aj svoj vlastný slepý pokus. Slepé vzorky z týchto pokusov boli podrobené úplne rovnakej procedúre ako každá (ostrá) vzorka pred nimi, avšak vždy s vypnutým indukčným ohrevom (vypnutým magnetickým poľom). Simulovaný bol aj proces ich 20-minútového chladnutia pri laboratórnej teplote pred ich umiestnením do mraziaceho a hlbokomraziaceho boxu.

Po nachystaní série vzoriek boli všetky vzorky transportované v chladiacom boxe z polystyrénu do pražského Laboratória environmentálnej biotechnológie na Mikrobiologickom ústave Akadémie vied Českej republiky, v.v.i., kde prebiehalo ich ďalšie spracovanie (extrakcia kontaminantov z morského piesku a kolóniek) a samotná analýza. Dopravené experimentálne vzorky kontaminovaného morského piesku sa nechali sušiť niekoľko dní v lyofilizátore (Labio, Česká republika) a po ich kompletnom vysušení (zvyčajne do 4 – 5 dní) bola vykonaná extrakcia kontaminantov do rozpúšťadla. Bližšie informácie o jednotlivých použitých metódach spracovania vzoriek sú uvedené v príslušných podkapitolách.

9.4.1 Spracovanie vzoriek kontaminovaného morského piesku

Na pozorovanie koncentrácií modelových kontaminantov bolo nutné ich izolovanie z matrice (morského piesku) do kvapalného roztoku vhodného na chromatografickú analýzu. K tomuto účelu bola použitá zrýchlená extrakcia rozpúšťadlom (ASE⁶⁷) prostredníctvom prístroja Dionex ASE 200 (Thermo Fisher Scientific Inc., Spojené štáty americké, 11-ml patróny z nehrdzavejúcej ocele). Na extrakciu kontaminantov

⁶⁷ Z anglického názvu *Accelerated Solvent Extraction*, existujú však aj iné skratky pochádzajúce z anglických názvov ako napríklad PLE (*Pressurized Liquid Extraction*) alebo PFE (*Pressurized Fluid Extraction*).

do rozpúšťadla boli využité zavedené metódy Laboratória environmentálnej biotechnológie, ktoré v prípade perfluóroktánsulfonátu vychádzajú (v upravenej podobe) z práce [151]. V prípade 2,4,4'-trichlórbifenyly s hexabrombenzénom metódy extrakcie vychádzajú z práce [152]. Parametre oboch použitých metód sú zhrnuté v tabuľke 4.

Tabuľka 4: Tabuľka s parametrami jednotlivých metód zrýchlenej extrakcie rozpúšťadlom použitých pri extrahovaní kontaminantov z matrice (kontaminovaného morského piesku).

| kontaminant: | PFOS | 2,4,4'-TCB | HBB |
|--------------------------|---------|--------------------|-----|
| rozpúšťadlo: | metanol | hexán:acetón (1:1) | |
| teplota [°C]: | 80,0 | 100,0 | |
| tlak [MPa]: | 10,3 | 13,8 | |
| predohrev [min]: | 5,0 | 0,0 | |
| ohrev [min]: | 5,0 | 5,0 | |
| statický čas [min]: | 5,0 | 5,0 | |
| preplachovací objem [%]: | 80,0 | 60,0 | |
| čistenie [sek]: | 60,0 | 60,0 | |
| počet cyklov: | 3,0 | 3,0 | |

Na overenie účinnosti metódy kontaminácie použitého morského piesku a poklesov koncentrácie boli vždy z každej experimentálnej vzorky vykonané dva odbery (dve extrakcie do rozpúšťadla). V grafických výsledkoch sú uvedené ich spriemerované hodnoty vrátane smerodajných odchýlok vyplývajúcich z jednotlivých odberov kontaminovaného morského piesku.

9.4.2 Spracovanie kolóniek na extrakciu v pevnej fáze

Kolónky na extrakciu v pevnej fáze boli použité na zachytenie a kvantifikáciu vyprchaných kontaminantov zo vzorky za účelom korekcie výsledkov z extrakcie použitého morského piesku. Sekundárne boli SPE kolónky využité na potvrdenie alebo vyvrátenie potencionálnych dehalogenačných (degradačných) procesov, ku ktorým mohlo dôjsť počas magneticky indukovaného ohrevu experimentálneho systému. Samotný proces prípravy SPE kolóniek na chromatografickú analýzu spočíval v ich trojnásobnom prepláchnutí 2,5 ml organického rozpúšťadla (pre každý kontaminant bolo použité organické rozpúšťadlo podľa tabuľky 4). Získaný výluh sa skoncentroval odparením zvyšného rozpúšťadla pomocou prúdu dusíka na približný objem 1 ml.

9.5 Chromatografická analýza

Analýza všetkých vzoriek bola vykonaná prostredníctvom chromatografie s hmotnostným spektrometrom. Perfluóroktánsulfonát bol kvantitatívne stanovovaný pomocou kvapalinovej chromatografie (Nexera X2, Shimadzu, Japonsko) metódou gradientovej elúcie s hmotnostným spektrometrom (QTRAP 4500, AB Sciex Pte. Ltd., Singapur) s trojitým kvadrupólom a poskytujúcim sken v móde MRM⁶⁸. Na separáciu bola použitá kolóna s reverznou stacionárnou fázou XSelect CSH⁶⁹ C18 (oktadecyl, Waters Corporation, Spojené štáty americké, veľkosť častíc 2,5 μm , vnútorný priemer 2,1 mm, dĺžka 75 mm) pričom mobilnou fázou bol metanol (VWR Chemicals BDH[®], VWR International s.r.o, Česká republika, trieda HPLC).

2,4,4'-trichlórbifenyl a hexabrómbenzén boli kvantitatívne stanovované pomocou plynovej chromatografie so SSL⁷⁰ injektorom udržiavaným pri 240 °C s hmotnostným spektrometrom s iónovou pascou (450-GC, 240-MS, Varian, Inc., Spojené štáty americké). Na separáciu bola použitá kolóna DB-5MS (Agilent Technologies, Inc., Česká republika, hrúbka filmu 0,25 mm, vnútorný priemer 0,25 mm, dĺžka 30 m) pričom nosným plynom bolo hélium. Teplotný program začal pri 60 °C a udržiaval sa po dobu 2 minút v režime bez delenia. Po uplynutí tohto času bol rozdeľovač otvorený v pomere 1:50, ohrev bol nastavený na 300 °C behom 15 minút, pričom teplota sa udržiavala po dobu 8,4 minút.

Všetky kvantifikované hodnoty koncentrácií halogénovaných kontaminantov v práci sú uvedené v miligramoch polutantu na kilogram použitého morského piesku. Pri určovaní množstva 2,4,4'-trichlórbifenyly bolo nutné pri oboch typoch testovaných nanočastíc kovového železa vykonať korekciu kvantifikovanej hodnoty koncentrácie daného polutantu o zložku vyprchanú zo vzorky. Vyprchaná časť 2,4,4'-TCB bola zachytená v kolónke na extrakciu v pevnej fáze a po kvantifikácii [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] bola pripočítaná k priemernej hodnote koncentrácie stanovovaného kontaminantu.

Bližšie (neuvedené) informácie spojené s metódami chromatografickej analýzy vybraných perzistentných halogénovaných organických látok je nutné konzultovať s pražskými Laboratóriami environmentálnej biotechnológie na Mikrobiologickom ústave Akadémie vied Českej republiky, v.v.i.

⁶⁸ Z anglického názvu *Multiple Reaction Monitoring*.

⁶⁹ Z anglického názvu *Charged Surface Hybrid*.

⁷⁰ Z anglického názvu *Split/Splitless*.

10 Výsledky a diskusia

Výsledky uvedené v predkladanej práci je možné rozdeliť podľa konkrétneho zamerania experimentov do štyroch hlavných skupín (podkapitol). Prvá skupina je tvorená relatívne samostatným celkom obsahujúcim výsledky z charakterizácie použitých mikročastíc kovového železa (podkapitola 10.1). Ďalšiu skupinu tvoria výsledky z magneticky indukovaného ohrevu testovaných nanočastíc kovového železa spoločne s optimalizáciou reakčných podmienok (podkapitola 10.2). Cieľom tejto skupiny pokusov bolo nájsť vhodné zloženie zmiešaných⁷¹ systémov, ktoré je potrebné na stabilný priebeh vysokoteplotných MIH (podrobnejší popis tejto časti práce sa nachádza v podkapitole 9.2.1).

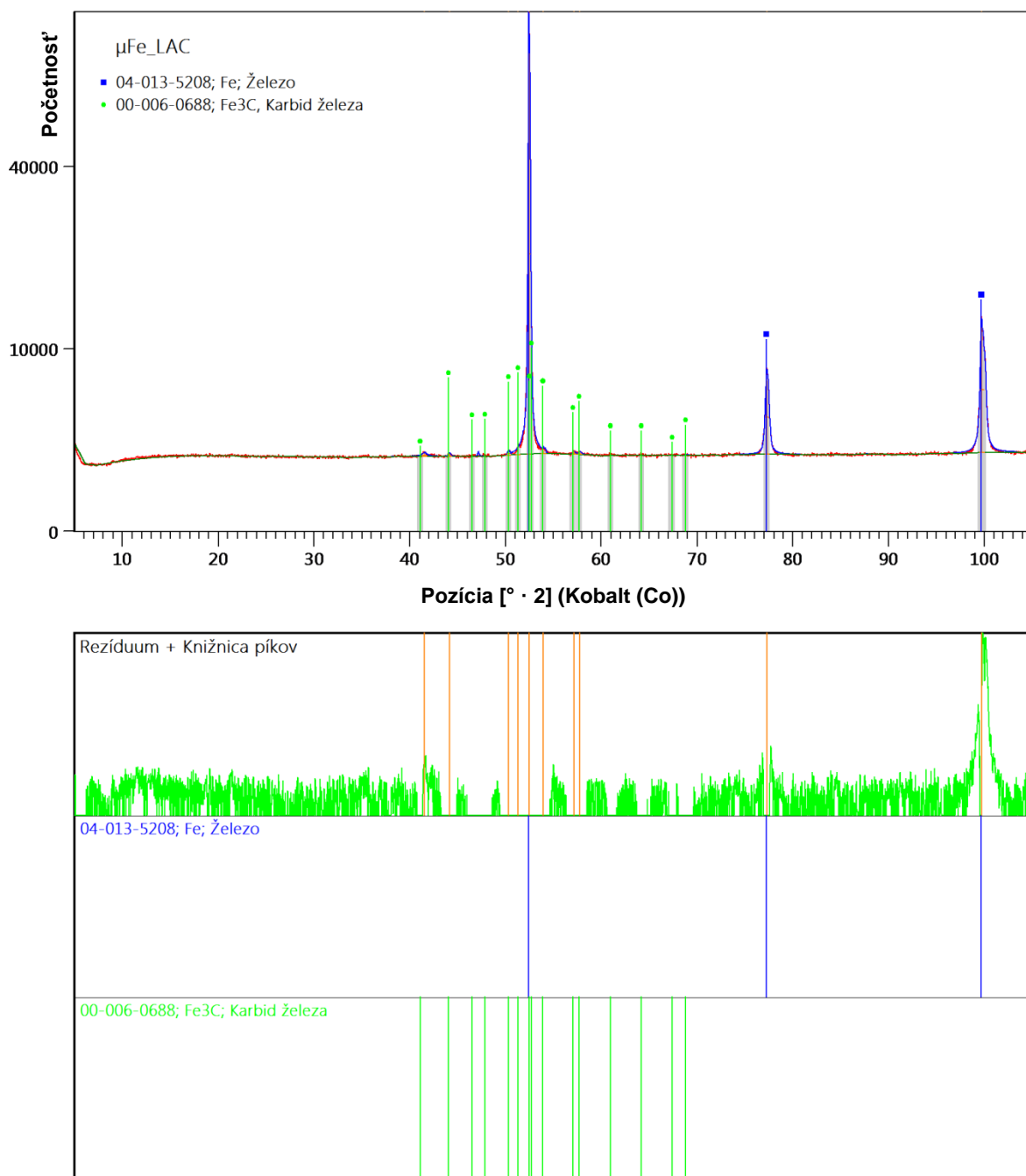
Po stanovení optimálnych podmienok degradačných experimentov pre zmiešané systémy (ohrievané v nízkofrekvenčnom magnetickom poli) boli vykonané ostré pokusy s umelo kontaminovaným morským pieskom (podkapitola 10.3). Po vyhodnotení výsledkov z týchto experimentov bola vytvorená posledná skupina výsledkov, ktorá popisuje kinetický priebeh eliminácie modelových polutantov v systéme s najlepšimi výsledkami (podkapitola 10.4).

Každý z testovaných systémov uvedený v podkapitolách 10.2 až 10.4 obsahoval vždy rovnakú navážku použitého morského piesku (100 g), ako aj rovnakú navážku aplikovaných nanočastíc kovového železa (5 g). Bližší popis fixných parametrov experimentov sa nachádza v podkapitole 9.3.1.

10.1 Výsledky z charakterizácie mikročastíc kovového železa

Mikročastice kovového železa boli charakterizované pomocou röntgenovej práškovej difraktometrie a skenovacej elektrónovej mikroskopie. Prášková difraktometria bola využitá za účelom určenia štruktúry a zloženia použitých mikročastíc kovového železa. Získaný difrakčný záznam, vyhotovený pomocou softwaru HighScore Plus (Malvern Panalytical Ltd, Spojené kráľovstvo), sa nachádza na obrázku 18.

⁷¹ Zmiešané systémy/vzorky obsahovali nanočastice i mikročastice kovového železa.

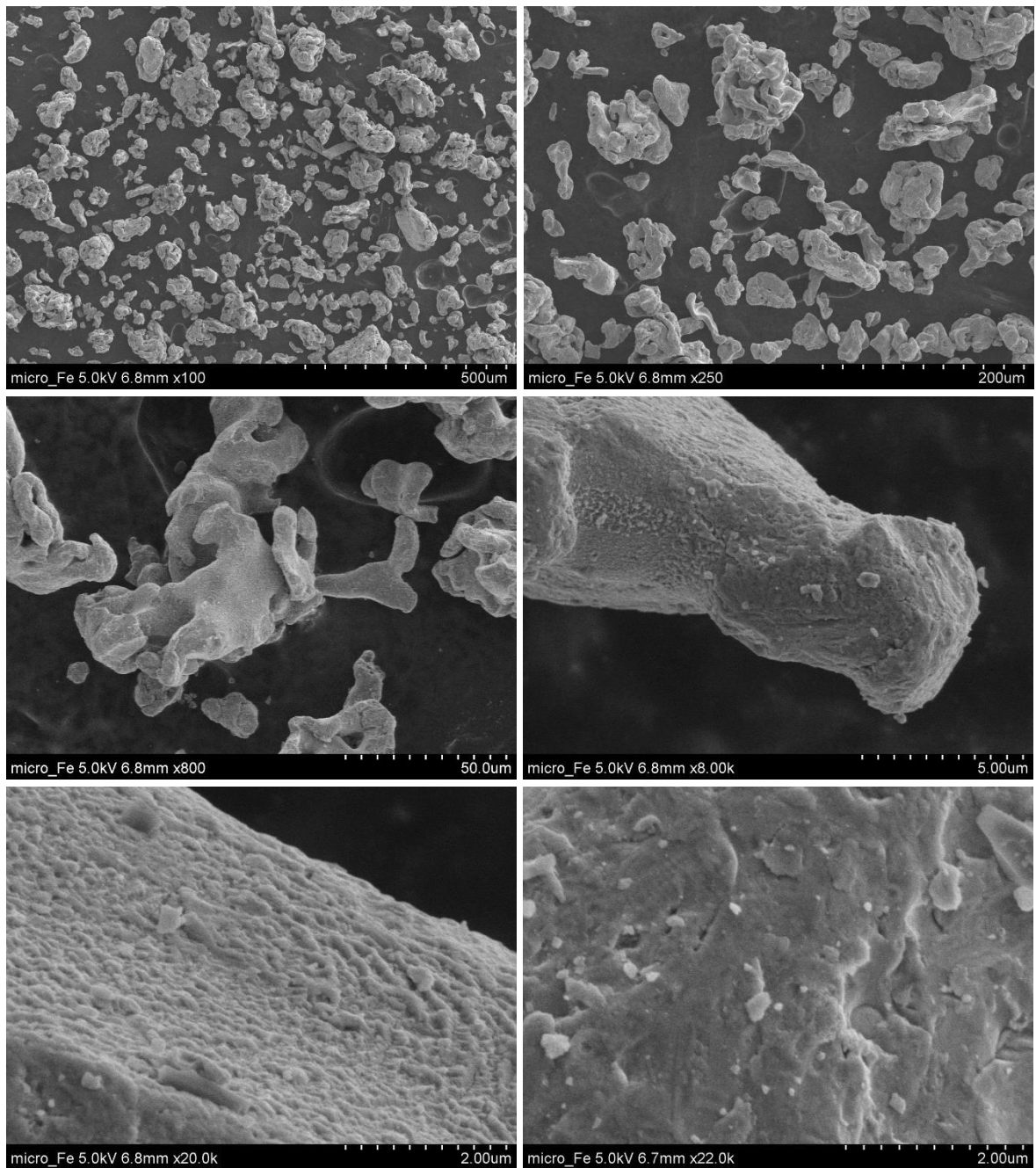


Obrázok 18: Horná časť: Práškový röntgenový difraktogram (závislosť meranej difraktovanej intenzity v pulzoch za jednotku času na dvojnásobnej hodnote difrakčného uhla) použitých mikročastíc kovového železa. Zobrazený záznam pochádza z röntgenovej práškovej difraktometrie využívajúcej kobaltové žiarenie. Dolná časť: Namerané rezíduá, ku ktorým boli z knižnice polôh difrakčných pík vybrané záznamy s najväčšou mierou zhody s nameranými difrakčnými píkmi. Röntgenový difraktogram na obrázku bol spracovaný pomocou softwaru HighScore Plus, pričom do vyhodnotenia výsledkov boli zahrnuté všetky anorganické látky.

Z polôh difrakčných píkov zobrazených na obrázku 18 bolo za využitia knižnice v softwari HighScore Plus zistené, že použité mikročastice kovového železa sú tvorené predovšetkým čistým železom v α alotropickej modifikácii ⁷² s kubicky priestorovo centrovanou štruktúrou, respektíve mriežkou. Vo vzorke boli prítomné aj karbidy, s najväčšou mierou pravdepodobnosti predovšetkým karbid železa Fe₃C (cementit). Zdrojom výskytu tohto karbidu vo vzorke mohli byť redukčné procesy, ktoré boli vykonané pri samotnej výrobe použitých mikročastíc. Študované mikročastice kovového železa mali rovnakú kryštalickú štruktúru ako oba typy testovaných nanočastíc kovového železa (vid'. príloha C).

Skenovacia elektrónová mikroskopia bola využitá za účelom zistenia približnej veľkosti použitých mikročastíc kovového železa. Získané snímky pochádzajúce zo 100 až 22 000-násobného priblíženia vzorky sa nachádzajú na obrázku 19.

⁷² α forma železa býva často označovaná ako jeho vysokoteplotná modifikácia a patrí medzi feromagnetické látky.



Obrázok 19: Snímky použitých mikročastíc kovového železa vytvorené pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie pri 100 až 22 000-násobnom priblížení vzorky.

Podľa snímok vyhotovených skenovacou elektrónovou mikroskopiou na obrázku 19 je veľkosť a morfológia použitých mikročastíc kovového železa relatívne variabilná. Veľkosť samotných častíc sa pohybuje v hodnotách pod 10 mikrometrov až po hodnoty niekoľko prvých 100 mikrometrov. Z morfologického hľadiska vytvárajú pritom použité mikročastice kovového železa rôzne štrukturálne zložité útvary. Snímky pochádzajúce z 8 000 a 22 000-násobného priblíženia poukazujú na relatívne drsný povrch mikročastíc, pričom na týchto snímkach je evidentná tiež prítomnosť Fe častíc v rozmeroch niekoľko desiatok nanometrov.

10.2 Výsledky magneticky indukovaného ohrevu testovaných nanočastíc kovového železa a stanovené optimálne podmienky degradačných experimentov

V nasledujúcich podkapitolách sa nachádzajú výsledky z magneticky indukovaného ohrevu testovaných nanočastíc kovového železa spoločne so stanovenými optimálnymi podmienkami degradačných experimentov. V experimentoch zameraných na MIH testovaných nZVI (bez mikročastíc kovového železa) boli testované rôzne množstvá aplikovanej destilovanej vody do sústavy. Magneticky indukovaný ohrev praného morského piesku (bez nZVI) nebol testovaný s ohľadom na to, že v prípade čistého sedimentu nebol pri aplikácii vonkajšieho nízkofrekvenčného magnetického poľa pozorovaný žiaden nárast teploty systému[55].

Pri optimalizačných experimentoch boli stanovené vhodné podmienky pre stabilný jedno-, dvoj- a trojhodinový magneticky indukovaný ohrev vzoriek, do ktorých bol aplikovaný minimálny⁷³ objem destilovanej vody potrebný na dostatočné zavodenie sústavy. Následne boli stanovené stabilné podmienky pre trojhodinový ohrev vzorky, ktorá obsahovala väčšie množstvo aplikovanej destilovanej vody za účelom dosiahnutia vyšších teplôt MIH. Uvedené optimálne (stabilné) podmienky experimentov pre jednotlivé typy testovaných nanočastíc kovového železa boli vyhodnotené na základe série optimalizačných pokusov. Kompletný popis týchto experimentov sa nachádza v prílohe D (pre nZVI typu NANOFER STAR) a prílohe E (pre nZVI typu NANOFER 25P).

Vo všetkých tabuľkách uvedených v rámci tejto podkapitoly označuje zvýraznená hodnota predpokladanú teplotnú saturáciu vzoriek (približný čas, pri ktorom už nedochádza k ďalšiemu nárastu teploty v sústave). Od tejto hodnoty je následne vypočítaná priemerná teplota konkrétnych testovaných systémov vrátane smerodajnej odchýlky. Symbol „x“ v niektorých tabuľkách značí, že experiment bolo nutné predčasne ukončiť z dôvodu neprítomnosti vodnej vrstvy nad sedimentom.

10.2.1 Výsledky magneticky indukovaného ohrevu nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR

Pri určovaní magneticky indukovaného ohrevu nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR boli otestované celkovo tri rôzne množstvá aplikovanej destilovanej vody do sústavy. Pri každej z nich bol sledovaný vplyv na zmenu indukovanej teploty

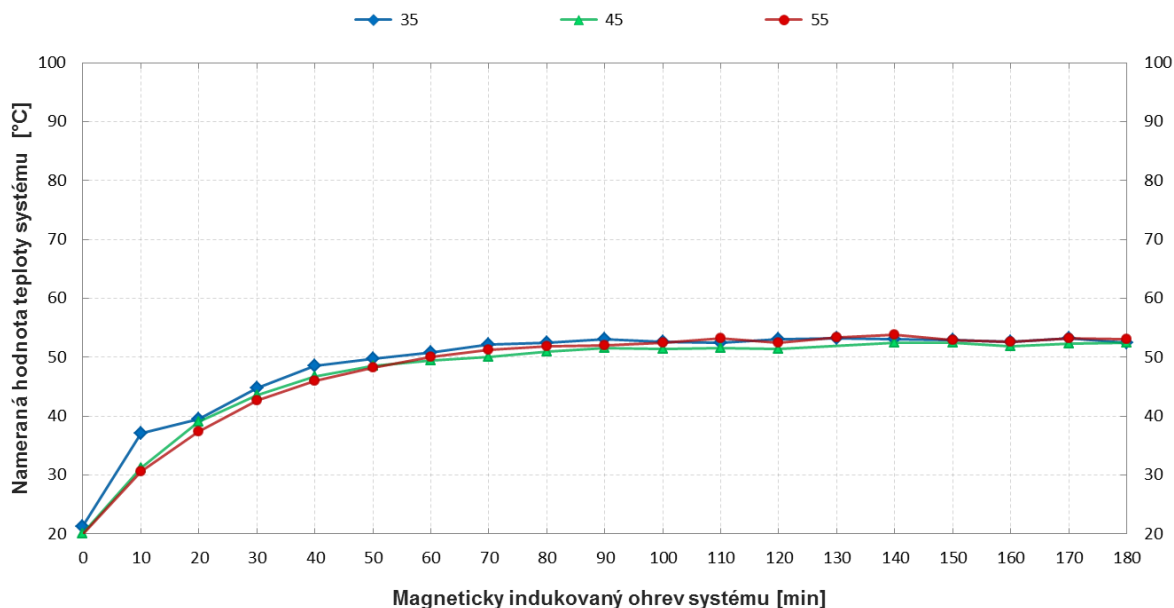
⁷³ Konkrétne minimálne aplikované objemy destilovanej vody sa odlišovali podľa typu použitých nanočastíc kovového železa.

vo vzorke počas pôsobenia vonkajšieho nízkofrekvenčného magnetického poľa. Otestovaná bola aplikácia 35 ml destilovanej vody (minimálne množstvo potrebné na dostatočné zavodenie vzorky), ako aj aplikácia väčšieho množstva (45 ml a 55 ml).

V nasledujúcej tabuľke 5 s obrázkom 20 sa nachádza popis nameraných indukovaných teplôt v testovaných systémoch, ktoré obsahovali na vzduchu stabilné nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR, v závislosti na časovej dĺžke ich magneticky indukovaného ohrevu.

Tabuľka 5: Tabuľka indukovaných teplôt pri magneticky indukovanom ohreve systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR. Tabuľka popisuje nárast teploty vyvolaný nízkofrekvenčným magnetickým poľom (pri zmene množstva aplikovanej destilovanej vody) v závislosti na časovej dĺžke MIH.

| objem aplikovanej destilovanej vody [ml]: | 35,0 | 45,0 | 55,0 |
|---|---------------------------------------|-------------|-------------|
| magneticky indukovaný ohrev systému [min] | nameraná hodnota teploty systému [°C] | | |
| 0 | 21,3 | 20,0 | 19,9 |
| 10 | 37,1 | 31,2 | 30,6 |
| 20 | 39,5 | 39,0 | 37,4 |
| 30 | 44,8 | 43,5 | 42,7 |
| 40 | 48,5 | 46,7 | 46,0 |
| 50 | 49,7 | 48,6 | 48,3 |
| 60 | 50,8 | 49,4 | 50,0 |
| 70 | 52,1 | 50,0 | 51,2 |
| 80 | 52,4 | 50,9 | 51,8 |
| 90 | 53,0 | 51,5 | 52,0 |
| 100 | 52,6 | 51,4 | 52,5 |
| 110 | 52,5 | 51,5 | 53,2 |
| 120 | 53,1 | 51,4 | 52,5 |
| 130 | 53,2 | – | 53,3 |
| 140 | 53,0 | 52,4 | 53,8 |
| 150 | 52,9 | 52,4 | 52,9 |
| 160 | 52,6 | 51,9 | 52,6 |
| 170 | 53,2 | 52,3 | 53,2 |
| 180 | 52,5 | 52,4 | 53,0 |
| maximálna teplota [°C]: | 53,2 | 52,4 | 53,8 |
| priemerná teplota po saturácii [°C]: | 52,9 | 51,9 | 53,1 |
| smerodajná odchýlka [°C]: | ± 0,3 | ± 0,4 | ± 0,4 |
| relatívna smerodajná odchýlka [%]: | 0,5 | 0,8 | 0,7 |



Obrázok 20: Grafické vyjadrenie vývoja teplotnej závislosti na časovej dĺžke magneticky indukovaného ohrevu individuálnych systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR. Každý systém zobrazený v grafe obsahoval vždy rôzny objem aplikovanej destilovanej vody do sústavy. Konkrétnu hodnotu aplikovaného objemu vody popisuje legenda nad grafom [ml].

Priemerné teploty nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR vykazovali vzájomne veľmi blízke hodnoty nezávisle na množstve aplikovanej destilovanej vody do sústavy. Vzhľadom na to, že maximálny rozdiel medzi hodnotami priemerných teplôt vzoriek predstavoval len 1,2 °C, je možné považovať tieto teploty za prakticky totožné.

10.2.1.1 Stanovené optimálne podmienky degradačných experimentov pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR

Pri experimentoch s nanočasticami kovového železa typu NANOFER STAR bolo zvolených 35 ml destilovanej vody ako minimálny objem potrebný na dostatočné zavodenie študovaných vzoriek. Zmenami navážok mikročastíc kovového železa boli postupne s daným objemom vody v sústave stanovené optimálne podmienky pre stabilný jedno-, dvoj- a trojhodinový magneticky indukovaný ohrev systému. Experiment, ktorý bol zameraný na dosiahnutie vyšších teplôt počas trojhodinového MIH, využíval aplikáciu 55 ml destilovanej vody.

V nasledujúcej tabuľke 6 sa nachádza presný popis stanovených optimálnych podmienok degradačných experimentov pre vzorky obsahujúce na vzduchu stabilné nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR (S-séria vzoriek). Tabuľka obsahuje

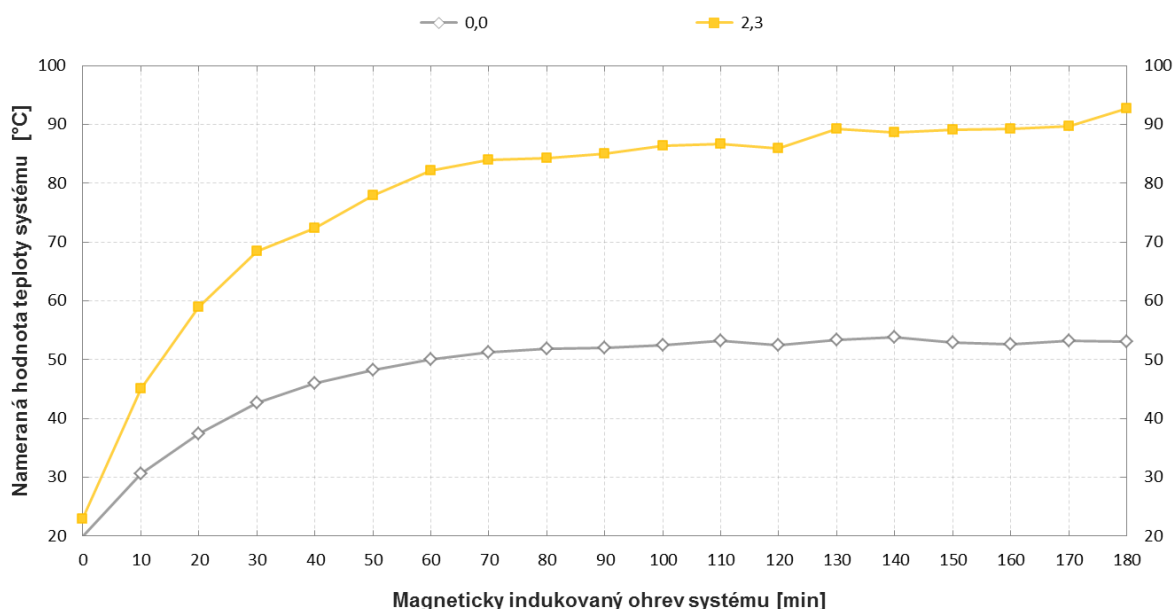
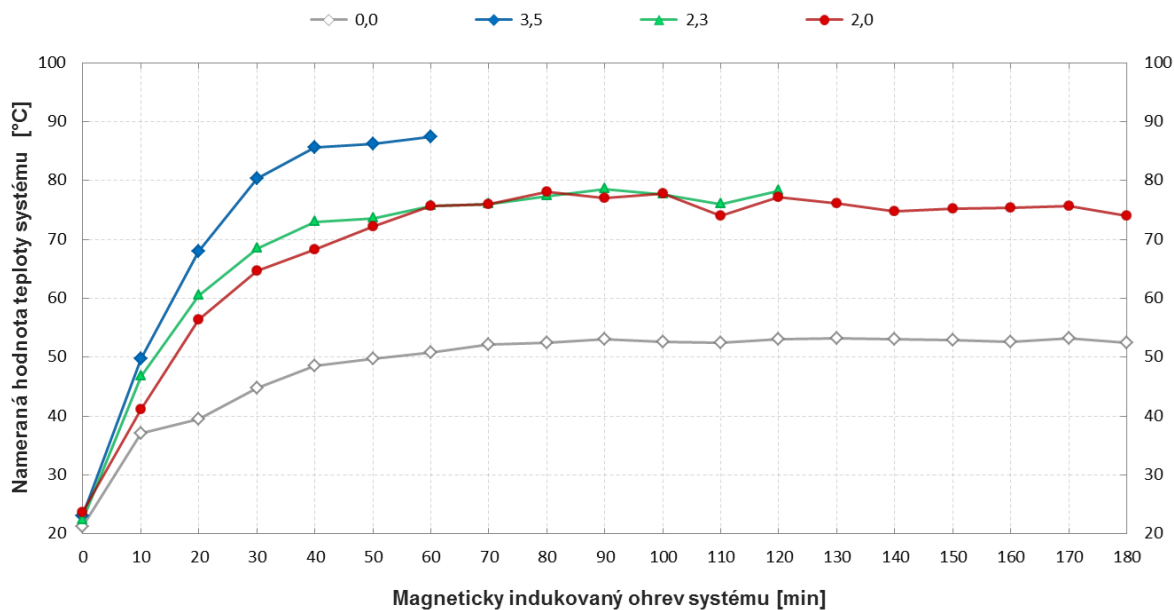
tiež skráteneý popis nameranej teplotnej odozvy uvedených systémov v závislosti na časovej dĺžke ich magneticky indukovaného ohrevu. Neskrátenu teplotnú odozvu popisuje obrázok 21.

Tabuľka 6: Tabuľka so stanovenými optimálnymi podmienkami degradačných experimentov pri magneticky indukovanom ohreve zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR. Tabuľka popisuje konkrétne parametre sústav/vzoriek (vrátane dosiahnutých teplôt), ktoré sú potrebné na stabilné vysokoteplotné MIH.

| označenie systému v grafoch | | | | | | |
|---|--------|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| S-séria ⁷⁴ | | S1_A | S2_A | S3_A | S3_C | |
| stanovené parametre systémov | | konkrétna hodnota | | | | |
| navážka praného morského piesku | [g]: | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | |
| navážka pridaných Fe nanočastíc | [g]: | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | |
| navážka pridaných Fe mikročastíc | [g]: | 3,5 | 2,3 | 2,0 | 2,3 | |
| objem aplikovanej destilovanej vody | [ml]: | 35,0 | 35,0 | 35,0 | 55,0 | |
| magneticky indukovaný ohrev systému | [hod]: | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 3,0 | |
| DOSIAHNUTÉ TEPLoty V SYSTÉMOCH | | | | | | |
| magneticky indukovaný ohrev systému [min] | | nameraná hodnota teploty systému [°C] | | | | |
| 0 | | 23,1 | 22,3 | 23,6 | 22,9 | |
| 60 | | 87,4 | 75,7 | 75,7 | 82,1 | |
| 120 | | – | 78,2 | 77,2 | 86,0 | |
| 180 | | – | – | 74,0 | 92,7 | |
| maximálna teplota | | [°C]: | 87,4 | 78,6 | 78,1 | 92,7 |
| priemerná teplota po saturácii | | [°C]: | – | 77,6 | 75,9 | – |
| smerodajná odchýlka | | [°C]: | – | ± 1,0 | ± 1,4 | – |
| relatívna smerodajná odchýlka ⁷⁵ | | [%]: | – | – | 1,8 | – |

⁷⁴ Sériá obsahujúca na vzduchu stabilné nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR.

⁷⁵ Relatívna smerodajná odchýlka systému po teplotnej saturácii je v tabuľke uvedená len pokiaľ priemerná teplota a jej smerodajná odchýlka boli vypočítané z minimálne 5 nameraných hodnôt.



Obrázok 21: Grafické vyjadrenie vývoja teplotnej závislosti na časovej dĺžke magneticky indukovaného ohrevu vybraných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR. Každý systém zobrazený v grafe obsahoval vždy rôzne navážky mikročastíc kovového železa. Konkrétnu hodnotu navážky mikročastíc kovového železa vo vzorke popisuje legenda nad grafom [mg]. Pri systémoch v hornej časti obrázka bol aplikovaný objem destilovanej vody 35 ml a pri systémoch v dolnej časti obrázka bol tento objem rovný 55 ml. Za účelom porovnania účinnosti ohrevov je v grafickom vyjadrení šedou krivkou zahrnutý aj MIH samotných nZVI (bez mikročastíc kovového železa).

Výsledky magneticky indukovaného ohrevu vybraných systémov uvedených v tabuľke 6 a na obrázku 21 poukazujú na to, že pri zvolených podmienkach experimentovania bolo nutné na dlhodobjší ohrev vzoriek znížiť priemernú teplotu sústavy (znížením navážok mikročastíc kovového železa). V opačnom prípade dochádzalo k odpareniu aplikovanej destilovanej vody zo vzorky, čo znamenalo nekontrolovateľný nárast teploty systému.

Magneticky indukované ohrevy systémov uvedených v tabuľke 6 vykazovali počas ostrých degradačných experimentov dostatočnú zhodu v stabilite vzoriek. Jediný pokus s kontaminovaným morským pieskom, pri ktorom bolo pozorované malé odchylenie sa od jeho modelového správania (ohrevu), bol experiment s označením S3_C. Rozdiel spočíval vo vare aplikovanej destilovanej vody, ktorý bol v sústave pozorovaný zhruba 10 až 15 minút pred plánovaným ukončením pokusu. Var kvapaliny mohol byť spôsobený zmenou použitých komponentov (odvodová ihla bola nahradená kolónkou na extrakciu v pevnej fáze) a predovšetkým tiež kombináciou neprerušovaného trojhodinového ohrevu uzavretého systému s prítomnosťou mierneho prúdu dusíka nad vodnou vrstvou zahrievaného piesku. Mierny prúd dusíka mohol mať napríklad svojou cirkuláciou vplyv na celkový tlak nad kvapalinou vo fľaši, čím mohol znížiť jej teplotu varu.

Napriek varu aplikovanej kvapaliny v závere ostrého experimentu s označením S3_C zostalo v danej sústave prítomné dostatočné množstvo destilovanej vody a predčasné ukončenie pokusu nebolo nutné. Pri nanočasticách kovového železa typu NANOFER STAR tak bolo možné pracovať so všetkými stanovenými optimálnymi podmienkami degradačných experimentov uvedenými v tabuľke 6.

10.2.2 Výsledky magneticky indukovaného ohrevu nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P

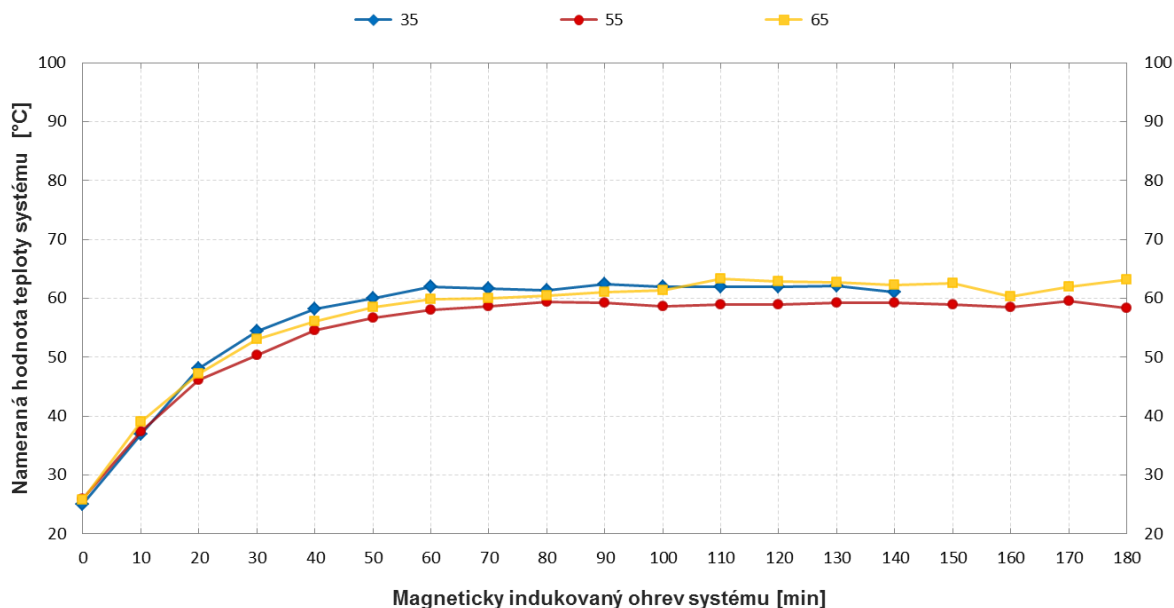
Pri určovaní magneticky indukovaného ohrevu pyroforických nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P boli otestované tiež tri rôzne množstvá aplikovanej destilovanej vody do sústavy. Pri pyroforickom type nZVI však nebolo možné dokončiť experiment s 35 ml destilovanej vody – vo vzorke nastalo už po 100 minútach MIH jej úplné vyparenie. S ohľadom na nutnosť udržať po celý čas pokusu stabilnú vodnú vrstvu v systéme, bolo pri pyroforickom type nZVI ďalej prejdené priamo k testom s väčším objemom aplikovanej destilovanej vody do sústavy (55 a 65 ml).

V nasledujúcej tabuľke 7 s obrázkom 22 sa nachádza popis nameraných indukovaných teplôt v testovaných systémoch, ktoré obsahovali pyroforické nanočastice

kovového železa typu NANOFER 25P, v závislosti na časovej dĺžke ich magneticky indukovaného ohrevu.

Tabuľka 7: Tabuľka indukovaných teplôt pri magneticky indukovanom ohreve systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P. Tabuľka popisuje nárast teploty vyvolaný nízkofrekvenčným magnetickým poľom (pri zmene množstva aplikovanej destilovanej vody) v závislosti na časovej dĺžke MIH.

| objem aplikovanej destilovanej vody [ml]: | 35,0 | 55,0 | 65,0 |
|---|---------------------------------------|-------------|-------------|
| magneticky indukovaný ohrev systému [min] | nameraná hodnota teploty systému [°C] | | |
| 0 | 25,0 | 25,9 | 25,8 |
| 10 | 36,9 | 37,4 | 39,1 |
| 20 | 48,0 | 46,1 | 47,1 |
| 30 | 54,4 | 50,4 | 53,0 |
| 40 | 58,2 | 54,5 | 56,1 |
| 50 | 60,0 | 56,6 | 58,5 |
| 60 | 61,9 | 58,1 | 59,9 |
| 70 | 61,7 | 58,7 | 60,0 |
| 80 | 61,3 | 59,4 | 60,4 |
| 90 | 62,4 | 59,3 | 61,1 |
| 100 | 62,0 | 58,7 | 61,3 |
| 110 | 62,0 | 59,0 | 63,3 |
| 120 | 61,9 | 58,9 | 62,9 |
| 130 | 62,1 | 59,2 | 62,7 |
| 140 | 61,1 | 59,3 | 62,3 |
| 150 | | 58,9 | 62,5 |
| 160 | | 58,5 | 60,3 |
| 170 | x | 59,5 | 62,0 |
| 180 | | 58,3 | 63,1 |
| maximálna teplota [°C]: | 62,4 | 59,5 | 63,3 |
| priemerná teplota po saturácii [°C]: | 61,8 | 59,0 | 62,4 |
| smerodajná odchýlka [°C]: | ± 0,4 | ± 0,4 | ± 0,9 |
| relatívna smerodajná odchýlka [%]: | 0,6 | 0,6 | 1,4 |



Obrázok 22: Grafické vyjadrenie vývoja teplotnej závislosti na časovej dĺžke magnetickej indukovaného ohrevu individuálnych systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P. Každý systém zobrazený v grafe obsahoval vždy rôzny objem aplikovanej destilovanej vody do sústavy. Konkrétnu hodnotu aplikovaného objemu vody popisuje legenda nad grafom [ml].

Teploty nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P vykazovali vyššiu mieru závislosti na množstve aplikovanej destilovanej vody do sústavy. Rozdiel medzi priemernými teplotami vzoriek pri aplikácii 55 a 65 ml destilovanej vody predstavoval 3,4 °C. Zároveň boli pri magnetickej indukovanom ohreve pyroforických nZVI namerané vyššie priemerné teploty systémov (oproti povrchovo upraveným nanočasticiam typu NANOFER STAR). Pravdepodobné dôvody existencie rozdielnej teplotnej odozvy testovaných nZVI sú diskutované v podkapitole 10.2.3.1.

10.2.2.1 Stanovené optimálne podmienky degračných experimentov pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P

Z výsledkov magnetickej indukovaného ohrevu pyroforických nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P vyplynulo, že pri experimentoch s týmto typom nZVI bolo možné dosiahnuť dlhodobu stabilnú MIH len pri aplikácii väčších množstiev destilovanej vody do sústavy. Z uvedeného dôvodu bol pri pyroforickom type nZVI zvolených 55 ml destilovanej vody ako minimálny objem potrebný na dostatočné zavodenie študovaných vzoriek. Zmenami navážok mikročastíc kovového železa boli postupne s daným objemom vody vo vzorke stanovené optimálne podmienky pre stabilný jedno-, dvoj- a trojhodinový

magneticky indukovaný ohrev systému. Experiment, ktorý bol zameraný na dosiahnutie vyšších teplôt počas trojhodinového MIH, využíval aplikáciu 65 ml destilovanej vody.

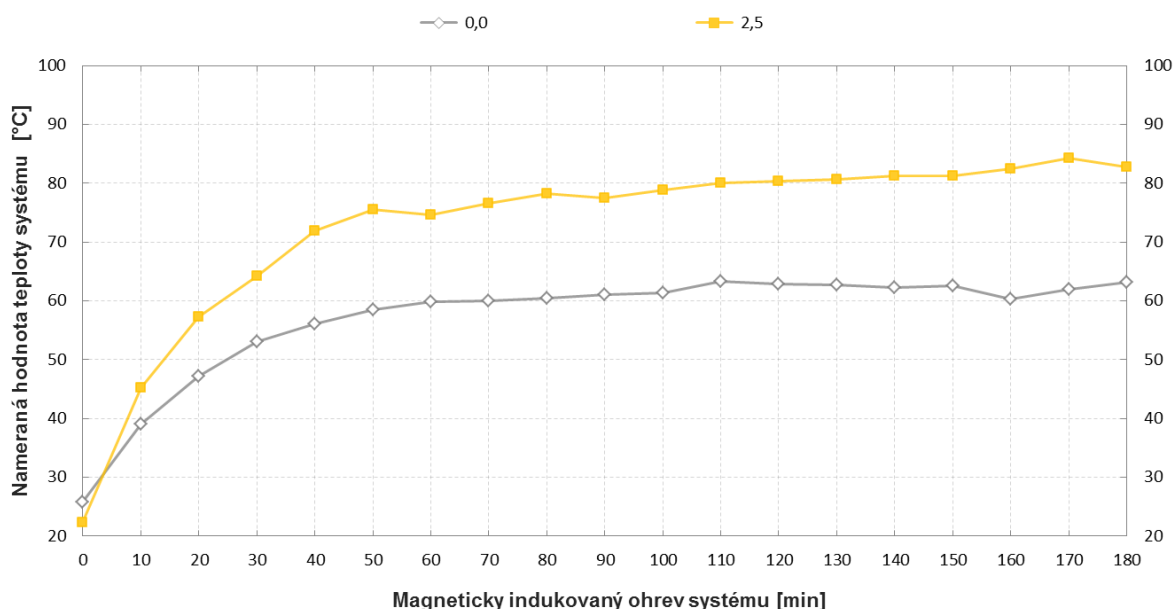
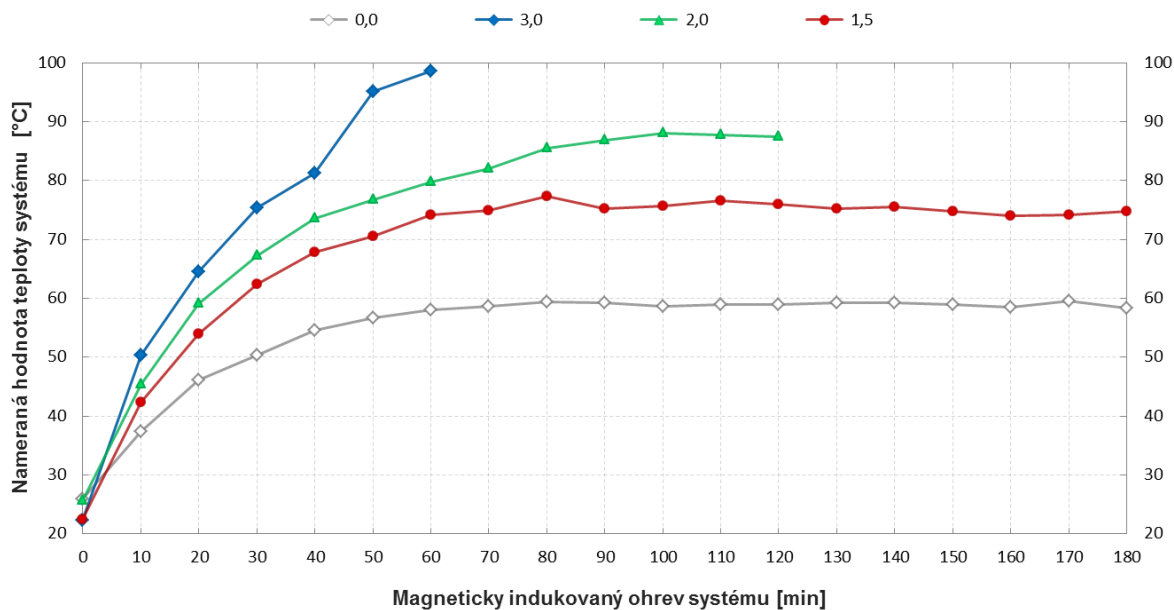
V nasledujúcej tabuľke 8 sa nachádza presný popis stanovených optimálnych podmienok degradačných experimentov pre vzorky obsahujúce pyroforické nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P (P-séria vzoriek). Tabuľka obsahuje tiež skrátenejší popis nameranej teplotnej odozvy uvedených systémov v závislosti na časovej dĺžke ich magneticky indukovaného ohrevu. Neskrátenu teplotnú odozvu popisuje obrázok 23.

Tabuľka 8: Tabuľka so stanovenými optimálnymi podmienkami degradačných experimentov pri magneticky indukovanom ohreve zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P. Tabuľka popisuje konkrétne parametre sústav/vzoriek (vrátane dosiahnutých teplôt), ktoré sú potrebné na stabilné vysokoteplotné MIH.

| označenie systému v grafoch | | | | | | |
|---|--------|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------|
| P-séria ⁷⁶ | | P1_C | – | – | – | |
| stanovené parametre systémov | | konkrétna hodnota | | | | |
| navážka praneého morského piesku | [g]: | 100,0 | 100,0 | 100,0 | 100,0 | |
| navážka pridaných Fe nanočastíc | [g]: | 5,0 | 5,0 | 5,0 | 5,0 | |
| navážka pridaných Fe mikročastíc | [g]: | 3,0 | 2,0 | 1,5 | 2,5 | |
| objem aplikovanej destilovanej vody | [ml]: | 55,0 | 55,0 | 55,0 | 65,0 | |
| magneticky indukovaný ohrev systému | [hod]: | 1,0 | 2,0 | 3,0 | 3,0 | |
| DOSIAHNUTÉ TEPLoty V SYSTÉME | | | | | | |
| magneticky indukovaný ohrev systému [min] | | nameraná hodnota teploty systému [°C] | | | | |
| 0 | | 22,3 | 25,6 | 22,5 | 22,3 | |
| 60 | | 98,6 | 79,8 | 74,2 | 74,6 | |
| 120 | | – | 87,4 | 75,9 | 80,4 | |
| 180 | | – | – | 74,8 | 82,7 | |
| maximálna teplota | | [°C]: 98,6 | 88,1 | 77,4 | 84,3 | |
| priemerná teplota po saturácii | | [°C]: | – | 87,8 | 75,4 | 83,5 |
| smerodajná odchýlka | | [°C]: | – | ± 0,3 | ± 1,0 | ± 0,8 |
| relatívna smerodajná odchýlka ⁷⁷ | | [%]: | – | – | 1,3 | – |

⁷⁶ Séria obsahujúca pyroforické nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P.

⁷⁷ Relatívna smerodajná odchýlka systému po teplotnej saturácii je v tabuľke uvedená len pokiaľ priemerná teplota a jej smerodajná odchýlka boli vypočítané z minimálne 5 nameraných hodnôt.



Obrázok 23: Grafické vyjadrenie vývoja teplotnej závislosti na časovej dĺžke magnetickej indukovaného ohrevu vybraných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P. Každý systém zobrazený v grafe obsahoval vždy rôzne navážky mikročastíc kovového železa. Konkrétnu hodnotu navážky mikročastíc kovového železa vo vzorke popisuje legenda nad grafom [mg]. Pri systémoch v hornej časti obrázka bol aplikovaný objem destilovanej vody 55 ml a pri systémoch v dolnej časti obrázka bol tento objem rovný 65 ml. Za účelom porovnania účinnosti ohrevov je v grafickom vyjadrení šedou krivkou zahrnutý aj MIH samotných nZVI (bez mikročastíc kovového železa).

10.2.2.2 Úprava optimálnych podmienok degradačných experimentov pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P

Magneticky indukované ohrevy systémov uvedených v tabuľke 8 nevykazovali počas ostrých degradačných experimentov dostatočnú zhodu v stabilite vzoriek. Najvýraznejšie nezhody s modelovými ohrevmi pri použití pyroforických nanočastíc kovového železa boli pozorované počas dvoj- a trojhodinového MIH ostrých (kontaminovaných) vzoriek. Napríklad pri sústave s naplánovaným trojhodinovým MIH bolo nutné degradačný experiment predčasne ukončiť už po 1,5 hodine samotného ohrevu (vo vzorke nebola prítomná žiadna destilovaná voda). Na základe uvedených zistení bola pri danom type nZVI vykonaná nová séria experimentov (so zmiešanými systémami), ktoré obsahovali upravené (znížené) navážky mikročastíc kovového železa. Účelom tohto kroku bolo stanoviť nové optimálne podmienky degradačných experimentov počas neprerušovaného dvoj- a trojhodinového MIH sústavy.

V nových experimentoch bola teplota systému meraná výhradne až po plánovanom ukončení pokusu (v polovici výšky sedimentu), pričom vhodnosť systému bola naďalej posudzovaná na základe prítomnosti dostatočnej vodnej vrstvy vo vzorke. Z praktických dôvodov bol pri týchto pokusoch vypustený systém, do ktorého mal byť aplikovaný väčší objem destilovanej vody (s cieľom dosiahnuť vyššie teploty magneticky indukovaného ohrevu).

V nasledujúcej tabuľke 9 sa nachádza presný popis nových (upravených) optimálnych podmienok pre dvoj- a trojhodinový magneticky indukovaný ohrev systémov obsahujúcich pyroforické nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P (P-séria vzoriek). Tabuľka obsahuje tiež nameranú hodnotu teplotnej odozvy uvedených systémov stanovenú po plánovanom ukončení experimentu. Jednohodinový MIH systému nebol upravovaný s ohľadom na to, že ostrý experiment s označením P1_C nebolo nutné predčasne ukončiť. Optimálne podmienky pre tento ohrev sú preto uvedené v tabuľke 8.

Tabuľka 9: Tabuľka s upravenými optimálnymi podmienkami degradačných experimentov pri dvoj- a trojhodinovom magneticky indukovanom ohreve zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P. Tabuľka popisuje konkrétne parametre sústav/vzoriek (vrátane dosiahnutých teplôt), ktoré sú potrebné na stabilné neprerušované vysokoteplotné MIH.

| označenie systému v grafoch | | | |
|-------------------------------------|--------------|-------------------|-------------|
| P-séria ⁷⁸ | | P2_C | P3_C |
| upravené parametre systémov | | konkrétna hodnota | |
| navážka praneého morského piesku | [g]: | 100,0 | 100,0 |
| navážka pridaných Fe nanočastíc | [g]: | 5,0 | 5,0 |
| navážka pridaných Fe mikročastíc | [g]: | 1,0 | 0,0 |
| objem aplikovanej destilovanej vody | [ml]: | 55,0 | 55,0 |
| magneticky indukovaný ohrev systému | [hod]: | 2,0 | 3,0 |
| teplota v závere experimentu | [°C]: | 87,5 | 79,2 |

Z tabuľky 9 vyplýva, že v prípade dvojhodinového magneticky indukovaného ohrevu systému bolo nutné (na získanie stabilného neprerušovaného ohrevu) znížiť navážku mikročastíc kovového železa oproti pôvodnej hodnote (uvedenej v tabuľke 8) o 1 gram. V prípade trojhodinového MIH systému bolo potrebné (za rovnakým účelom) úplne vylúčiť navážku Fe mikročastíc zo vzorky. Následkom toho systém s označením P3_C ako jediný zo všetkých ostrých vzoriek neobsahoval navážku mikročastíc kovového železa.

Pri oboch nových (upravených) systémoch boli teploty namerané v závere pokusov relatívne blízke priemerným teplotám modelových sústav uvedených v tabuľke 8. V prípade dvojhodinového magneticky indukovaného ohrevu predstavoval rozdiel medzi týmito dvoma hodnotami 0,3 °C (0,6 °C pri porovnaní s maximálnou nameranou teplotou v modelovej sústave) a pri trojhodinovom ohreve bol tento rozdiel rovný 3,8 °C (respektíve 1,8 °C pri porovnaní s maximálnou nameranou teplotou). Teplotný rozdiel medzi neprerušovaným trojhodinovým MIH vzorky P3_C a (modelovým) trojhodinovým ohrevom samotných nZVI typu NANOFER 25P (bez Fe mikročastíc, vid'. tabuľka 7), bol však omnoho vyšší (približne 20 °C).

⁷⁸ Séria obsahujúca pyroforické nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P.

10.2.3 Diskusia výsledkov z magneticky indukovaného ohrevu testovaných nanočastíc kovového železa

Všetky testované systémy vykazovali počas aplikácie vonkajšieho nízkofrekvenčného magnetického poľa (v zvolených podmienkach experimentov) postupný nárast teploty až do momentu ich teplotnej saturácie (kedy už ďalší teplotný nárast nebol pozorovaný). S ohľadom na nutnosť rýchleho zmerania teploty vo vzorke však namerané indukované teploty predstavujú len orientačné hodnoty. Teploty sa v experimentálnej sústave mohli mierne líšiť aj v rámci samotnej vzorky, napríklad v dôsledku náročnejšieho homogénneho vmiešania nanočastíc kovového železa vo forme prášku do pevného substrátu ⁷⁹. Homogenizácia sústavy môže byť tiež sťažená typickým správaním sa práškových materiálov – počas pretrepávania majú ľahšie častice tendenciu sa presúvať smerom na povrch sypkého materiálu. Napriek maximálnej snahe vyhnúť sa tomuto správaniu (viď. obrázok 17), nie je úplne možné v danej geometrii sústavy zaistiť ideálne rovnomerné rozšírenie aplikovaných nZVI. Následkom toho zostávajú v niektorých oblastiach vzorky nanočastice bližšie pri sebe (alebo naopak ďalej od seba). Väčšie lokálne zhluky nZVI môžu následne vytvárať lokálne vyššie teploty. Rozdiely teplôt v rámci samotnej vzorky môžu spočívať aj vo vyšších teplotách horných vrstiev piesku oproti nižším vrstvám.

Každá nerovnomernosť vo vzorke popísaná v predchádzajúcom odseku môže indukovať počas aplikácie vonkajšieho nízkofrekvenčného magnetického poľa v systéme rozdielne teploty. Dôležité je preto pred aplikáciou destilovanej vody do sústavy čo najlepšie možné manuálne premiešanie vzorky na zaistenie čo najväčšej miery homogenizácie systému. Napriek popísanej nehomogenite sústavy je možné predpokladať, že k teplotnej saturácii vzoriek nedochádza skôr než po jednej hodine magneticky indukovaného ohrevu (pri zvolených podmienkach experimentov).

Vo všeobecnosti bolo možné (na základe veľkosti plochy hysteréznej slučky pre malé častice, viď. obrázok 5) počas magneticky indukovaného ohrevu systémov, ktoré obsahovali len samotné nanočastice kovového železa, predpokladať dosiahnutie vyšších teplôt v sústave. Predpoklad vyšších teplôt MIH je podporený aj prácou [55]. Uvedená práca obsahuje merania hysteréznych slučiek nZVI typu NANOFER STAR (s rovnakým číslom šarže, aké bolo použité v experimentoch uvedených v tejto práci), na základe ktorých boli vypočítané hodnoty ich stratového výkonu. Hodnota stratového

⁷⁹ Oproti aplikácii nanočastíc kovového železa do kontaminovaného vodného média.

výkonu nZVI typu NANOFER STAR bola v porovnaní s ostatnými testovanými vzorkami železa⁸⁰ v spomenutej práci najvyššia ($757 \text{ kW} \cdot \text{kg}^{-1}$ [55]).

Výsledky z magneticky indukovaného ohrevu testovaných nanočastíc kovového železa však poukázali na to, že na dosiahnutie čo najvyšších možných teplôt v sústave by samotné nZVI neboli dostačujúce (počas určenej časovej dĺžky MIH). Podobné rozpory medzi teoretickými hodnotami stratového výkonu častíc (spojené s väčšou plochou hysteréznej slučky) a reálne pozorovanou teplotou v sústave obsahovala aj práca [55]. Príčiny tohto javu by mohli súvisieť napríklad s účinnosťou prenosu tepla vyprodukovaného magneticky zahrievanými časticami do svojho okolia (u väčších častíc je predpokladaná vyššia miera účinnosti teplotného prenosu) [55], ale aj s magnetickými vlastnosťami reálnych systémov.

Predkladaná diplomová práca za účelom istého zjednodušenia v teoretickej časti popisuje len ideálny jednodoménový stav nanočastíc kovového železa. Zámerne pritom nespomína povrchové javy súťažiace s magnetickým usporiadaním jadra, ako ani ďalšie vplyvy súvisiace s magnetickými vlastnosťami látok (napríklad vplyv defektov či vplyv substitúcií magnetických i nemagnetických chemických prvkov). Kompletný popis všetkých faktorov prispievajúcich k magnetickej nehomogénosti častíc (respektíve ich jadier, ale aj povrchu), ktoré obvykle vedú k zníženiu magnetizácie malých častíc a k odklonu od jednoduchého jednodoménového popisu magnetických vlastností, presahuje svojou komplexnosťou vyhradený priestor a kvalifikačné možnosti tejto práce. Je však možné zmieniť, že podľa teoretických výpočtov (uvažujúcich len o prítomnosti magnetokryštálovej anizotropie v látke) sa železné častice stávajú jednodoménovými pod kritickým priemerom 14 nm (hodnota je daná maximálnou teoretickou šírkou doménovej steny⁸¹). Uvedený odhad je však platný len pre sférické a magneticky neinteragujúce častice so slabou magnetokryštálovou anizotropiou (ostatné magnetickej anizotropie sa pritom zanedbávajú) [40]. Pokiaľ je v látke prítomný aj iný druh magnetickej anizotropie (napríklad tvarová, indukovaná alebo výmenná), môže byť hodnota kritického priemeru magnetickej častice o niečo väčšia, ale rádovo len v jednotkách. V dôsledku uvedených informácií je pri nZVI typu NANOFER možné uvažovať o ich jednodoménovom stave približne niekde pod strednými veľkosťami 20 nm.

Podľa technických listov majú oba typy testovaných nanočastíc kovového železa priemernú veľkosť pod 50 nm. Pri Fe nanočasticách s veľkosťou v priemere 50 nm

⁸⁰ Merané boli okrem nanočastíc kovového železa tiež mikro- a makročastice kovového železa spoločne s nano- a mikročasticami magnetitu [55].

⁸¹ Doménová stena vo viacdoménových systémoch oddeľuje od seba jednotlivé domény.

je možné teoreticky očakávať existenciu nanajvýš troch doménových stien, ktoré však nemusia byť dokonalo vyvinuté.

S ohľadom na problematické stanovenie kritickej veľkosti reálnych magnetických systémov (s viacerými druhmi magnetickej anizotropie) a pravdepodobnú prítomnosť malého počtu nedokonalých doménových stien, je možné pri oboch typoch testovaných nanočastíc kovového železa hovoriť skôr o ich pseudo-jednodoménovom stave. Takéto pseudo-jednodoménové chovanie bolo experimentálne pozorované aj pri nZVI typu RNIP⁸² s priemernou veľkosťou častíc 40 nm[153].

Na zvýšenie teploty magneticky indukovaného ohrevu bol preto do systémov neskôr pridávaný aj ohrev-podporujúci materiál vo forme mikročastíc kovového železa.

10.2.3.1 Rozdiely v dosiahnutých teplotách a stabilite vzoriek počas magneticky indukovaného ohrevu testovaných nanočastíc kovového železa

Ako bolo zmienené v závere podkapitoly 10.2.2, počas magneticky indukovaného ohrevu nanočastíc kovového železa existovali medzi jednotlivými testovanými typmi rozdiely v priemerných teplotách (pyroforické nZVI vykazovali vyššie teploty MIH). Rozdielna bola pritom aj stabilita vzoriek. Systémy so samotnými nZVI typu NANOFER STAR vykazovali dostatočnú stabilitu počas celej časovej dĺžky MIH vo všetkých experimentoch, čo však neplatilo v prípade použitia pyroforických častíc typu NANOFER 25P (ktoré neboli stabilné pri aplikácii menšieho objemu destilovanej vody do sústavy).

Rozdiel v teplotách a stabilite vzoriek by mohol byť spôsobený dosiahnutím vyšších teplôt pri použití pyroforického typu nanočastíc kovového železa v spojení s ich teoreticky vyššou mierou reaktivity s vodou (typ NANOFER 25P obsahuje väčšie množstvo čistého železa ($\geq 80\%$) oproti povrchovo upraveným nanočasticiam typu NANOFER STAR, ktoré obsahujú $\approx 65 - 80\%$ čistého železa). Vplyv na teplotu sústavy by okrem obsahu čistého železa v použitých nZVI mohol súvisieť aj s vlastnosťami prítomného (alebo postupne vznikajúceho) obalu týchto častíc.

Pri reakcii nanočastíc kovového železa s vodou dochádza v rámci nanočastíc k vytváraniu relatívne zložitej dynamickej štruktúry kovového železného jadra s obalom, ktorý obsahuje prevažne rôzne oxidy a hydroxidy železa (viď. obrázok 1)[27]. Ako je viac popísané v podkapitole 2.2, zloženie vznikajúceho obalu sa odlišuje na základe podmienok korózie[19], pričom jednotlivé zložky v tejto dynamickej štruktúre sa môžu odlišovať hodnotami ich kritickej veľkosti (potrebnej na dosiahnutie jednodoménového

⁸² Podobne ako nanočastice kovového železa typu NANOFER, aj nanočastice RNIP (*Reactive Nanoscale Iron Particles*) patria medzi jedny z troch najčastejšie používaných nZVI v praxi[26].

stavu)[153]. Komplikuje sa tiež popis magnetických vlastností študovaných nZVI v spojení s ich hysteréznymi slučkami (respektíve stratami). V prípade, že sa na povrchu častice nachádza tenká röntgenoamorfná oxidačná vrstva, môže dôjsť k rozšíreniu hysteréznej slučky, čím nastane tiež zvýšenie hysteréznych strát samotných nZVI (oxidačná vrstva bude zväčšovať hodnoty koercivity a remanentnej magnetizácie).

Spoločne s narastajúcou hrúbkou obalu na povrchu nanočastice kovového železa môže narastať aj jeho kryštalinita[42]. Kryštalinita obalu nZVI sa môže zväčšovať najmä počas dlhodobého kontaktu častíc s vodou, kedy obal postupne preniká hlbšie do jadra častice a zväčšuje sa tak jeho hrúbka[27,51]. Stredná hodnota hrúbky obalu bola v prípade stabilizovaných nanočastíc typu NANOFER STAR stanovená na 4,8 nm, pričom nZVI bez povrchovej úpravy (pyroforické častice) nemali na svojom povrchu prítomný žiaden ochranný obal[42]. Na základe týchto informácií je možné predpokladať, že pyroforické nZVI typu NANOFER 25P môžu po kontakte s vodou vytvoriť spočiatku veľmi tenkú vrstvu oxidov/hydroxidov železa s nízkymi hodnotami kryštalinity, ktorá môže počas pôsobenia vonkajšieho nízkofrekvenčného magnetického poľa zväčšiť plochu ich hysteréznej slučky a viesť tak k vyšším pozorovaným teplotám experimentálnej sústavy.

Pokles (hmotnostnej⁸³) saturačnej magnetizácie M_s v spojení s rastúcou hrúbkou obalu nanočastíc kovového železa bol predpokladaný a aj experimentálne pozorovaný v práci [42]. Najvyššia hodnota M_s sa podľa očakávania pozorovala práve pri komerčnom produkte nZVI bez povrchovej úpravy ($189,4 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ pre NANOFER 25P s číslom šarže 655), pričom ostatné Fe nanočastice s ochrannými obalmi vykazovali už menšie hodnoty. Rovnako aj pri nZVI typu NANOFER STAR (číslo šarže 586) bola nameraná menšia hodnota (hmotnostnej) saturačnej magnetizácie M_s ($177,4 \text{ A} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$)[55].

10.2.3.2 Magneticky indukovaný ohrev zmiešaných systémov

Pri experimentoch so systémami, ktoré obsahovali identické navážky mikročastíc kovového železa, boli prítomné náznaky závislosti medzi teplotou sústavy a objemom aplikovanej destilovanej vody. Táto závislosť bola napríklad pozorovaná medzi vzorkami S2_A a S3_C po dvoch hodinách magneticky indukovaného ohrevu, kde vzorka s väčším objemom aplikovanej destilovanej vody do sústavy (S3_C) vykazovala vyššie teploty MIH (viď. tabuľka 6). Podobný efekt bol dosiahnutý aj pri aplikácii 45 ml destilovanej vody do sústavy, avšak v danom prípade bol nárast teploty príliš prudký a vzorka nebola považovaná za stabilnú (viď. tabuľka D4 v prílohe D).

⁸³ Saturačná magnetizácia M_s je bežne používaná pri popise viacdoménových systémov, pričom pri jednodoménových systémoch je možné ju nahradiť spontánnou magnetizáciou materiálu M_s (viď. podkapitola 2.3.1 a obrázok 5).

Popísané správanie bolo v menšej miere pozorované aj pri iných experimentoch (predovšetkým s nanočasticami kovového železa typu NANOFER STAR, vid' príloha D). Presný dôvod uvedeného javu momentálne nie je dostatočne dobre pochopený. Jedným z možných vysvetlení by mohlo byť, že pri aplikácii väčšieho objemu destilovanej vody do sústavy (väčšieho než 35 ml) sa vytvorí nad morským pieskom hrubšia vodná vrstva, ktorá odoberá teplo zo zahrievaného piesku pomalšie než tenšia vrstva. Určitý podiel by mohla mať aj cirkulácia dusíka nad kvapalinou, ktorá môže odvádzať časť vyprodukovaného tepla zo sústavy (vodná hladina sa nachádza bližšie k prívodu dusíka). Kombináciu spomenutých vplyvov by teoreticky mohlo v študovanom systéme dochádzať pod vodnou vrstvou k väčšiemu prehrievaniu samotného morského piesku, následkom čoho bolo možné pozorovať vyššie teploty magneticky indukovaného ohrevu. Presné určenie závislosti teploty na množstve aplikovanej destilovanej vody do sústavy však zostáva nedefinované.

10.3 Výsledky experimentov zameraných na degradáciu modelových kontaminantov kombináciou účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa

Stanovené optimálne podmienky degradačných experimentov uvedené v rámci predchádzajúcej podkapitoly 10.3 boli aplikované počas ostrých experimentov pracujúcich s kontaminovaným morským pieskom za účelom degradácie študovaných perzistentných polutantov. V nasledujúcich podkapitolách sa nachádzajú výsledky z týchto pokusov rozdelené podľa použitého typu nanočastíc kovového železa. Podkapitola 10.3.1 obsahuje výsledky pre typ NANOFER STAR a podkapitola 10.3.2 pre typ NANOFER 25P.

Analyzovaná bola výhradne len koncentrácia polutantov v kontaminovanom morskom piesku (vždy v porovnaní so slepou vzorkou), teplota vzoriek nebola meraná. Bližší popis spracovania vzoriek po skončení pokusov sa nachádza v podkapitole 9.4. a 9.5. Stanovené koncentrácie kontaminantov sú uvedené v miligramoch na kilogram použitého morského piesku.

10.3.1 Výsledky eliminácie modelových kontaminantov pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR

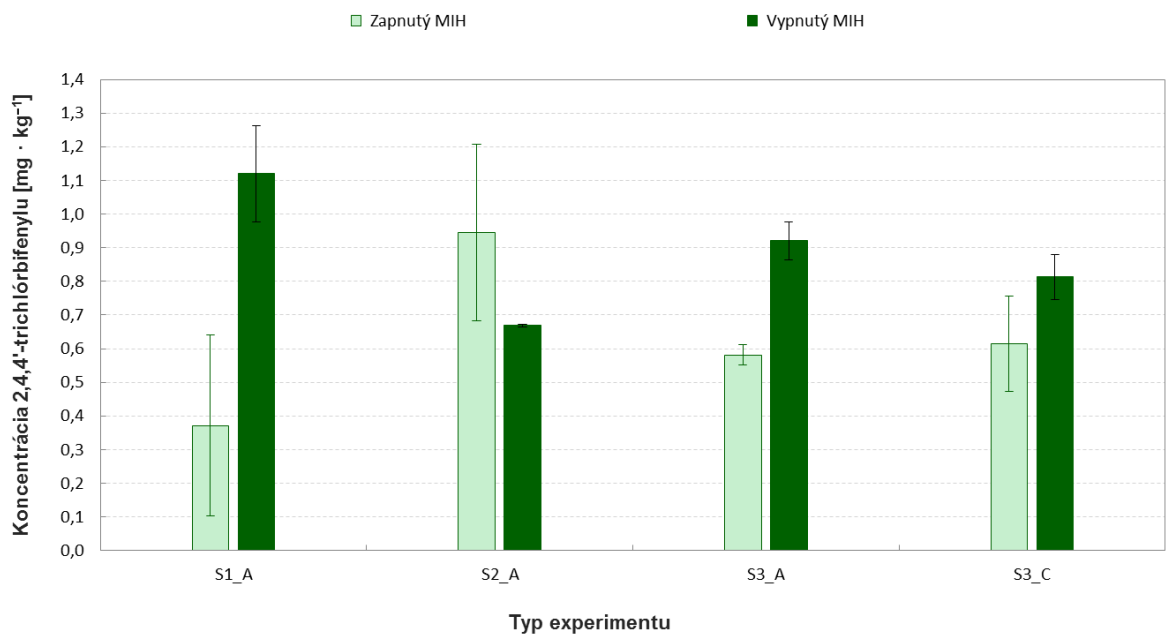
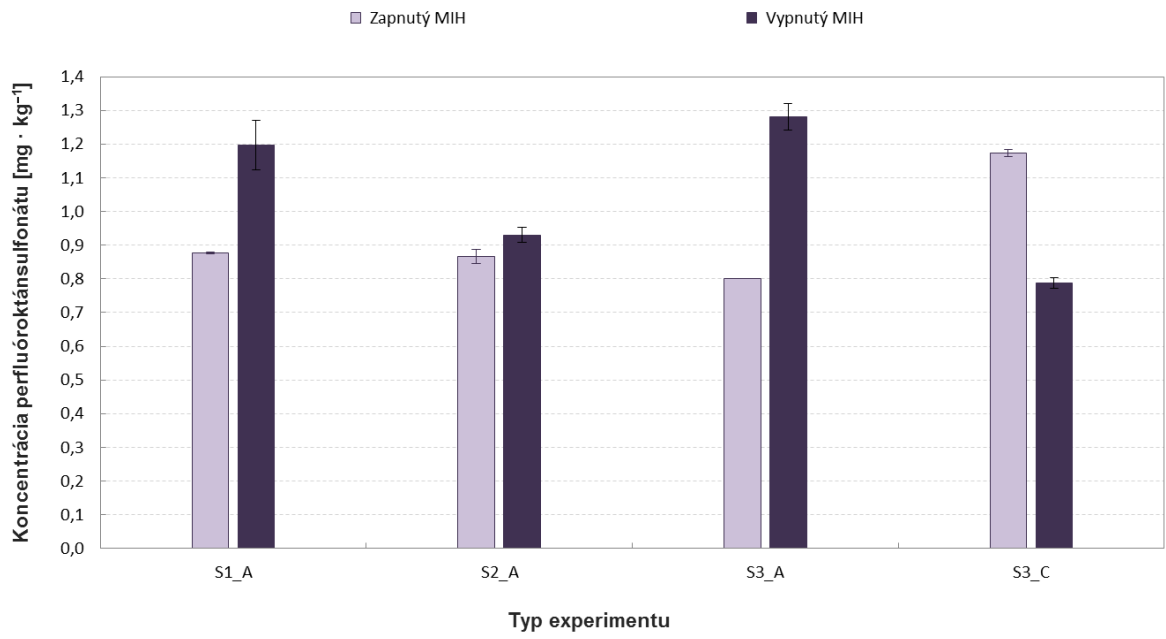
Pri všetkých degradačných experimentoch s nanočasticami kovového železa typu NANOFER STAR boli použité stanovené optimálne podmienky degradačných pokusov uvedené v tabuľke 6. Otestovaný tak bol jednohodinový magneticky indukovaný ohrev

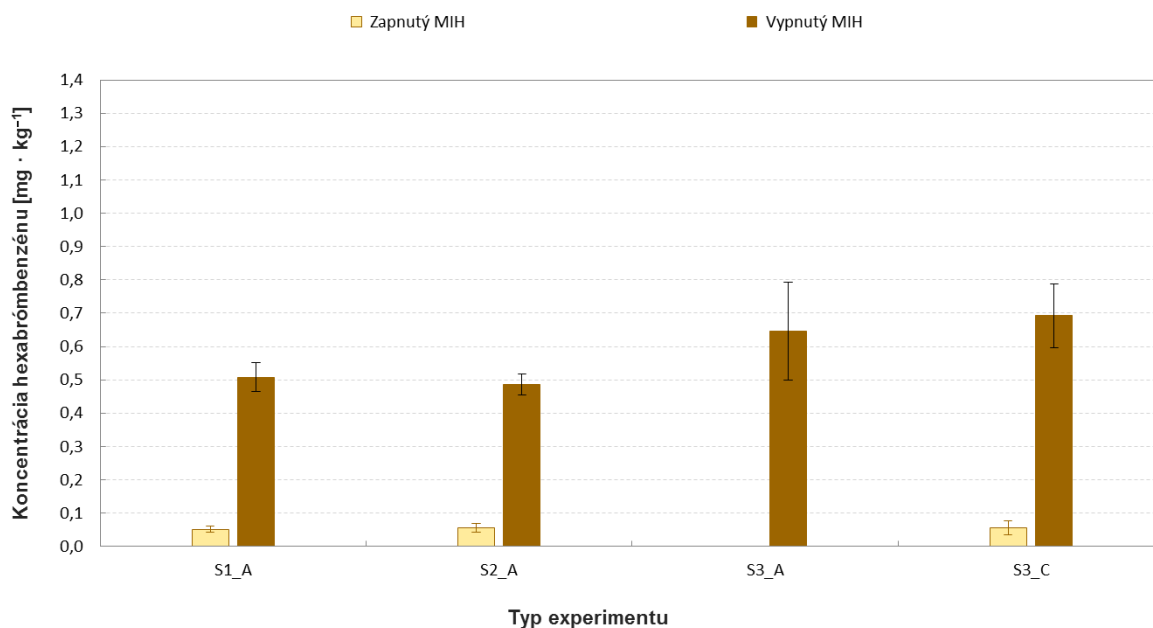
systemu pri intenzívnejších teplotách (vzorka S1_A) spoločne s dvoj- a trojhodinovým MIH pri menej intenzívnych teplotách (vzorka S2_A a S3_A). Následne bol otestovaný systém s trojhodinovým MIH pri vyšších teplotách (vzorka S3_C).

Všetky experimenty využívajúce nZVI typu NANOFER STAR boli uskutočnené bez náznakov komplikácií. Stanovené výsledky sú uvedené v tabuľke 10 a v grafickom spracovaní na obrázku 24.

Tabuľka 10: Tabuľka s výsledkami eliminácie modelových kontaminantov pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR v nízkofrekvenčnom magnetickom poli. Tabuľka popisuje stanovené kvantifikované hodnoty koncentrácií halogénovaných polutantov z vykonaných odberov (extrakcií) pri jednotlivých vzorkách z danej série experimentov (vždy v porovnaní so slepou vzorkou).

| OZNAČENIE SYSTÉMU / TYPU EXPERIMENTU V GRAFOCH | | | | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--|
| | S1_A | | S2_A | | S3_A | | S3_C | | |
| EXTERNÉ NÍZKOFREKVENČNÉ MAGNETICKÉ POLE | | | | | | | | | |
| | ZAP. | VYP. | ZAP. | VYP. | ZAP. | VYP. | ZAP. | VYP. | |
| KONCENTRÁCIA PFOS V EXTRAKTE [mg · kg ⁻¹] | | | | | | | | | |
| odber I | 0,88 | 1,27 | 0,85 | 0,95 | 0,80 | 1,32 | 1,18 | 0,80 | |
| odber II | 0,87 | 1,12 | 0,89 | 0,91 | 0,80 | 1,24 | 1,16 | 0,77 | |
| priemerná hodnota | 0,88 | 1,20 | 0,87 | 0,93 | 0,80 | 1,28 | 1,17 | 0,79 | |
| smerodajná odchýlka | ± 0,00 | ± 0,07 | ± 0,02 | ± 0,02 | ± 0,00 | ± 0,04 | ± 0,01 | ± 0,02 | |
| KONCENTRÁCIA 2,4,4'-TCB V EXTRAKTE [mg · kg ⁻¹] | | | | | | | | | |
| odber I | 0,61 | 0,98 | 0,57 | 0,67 | 0,06 | 0,98 | 0,28 | 0,75 | |
| odber II | 0,07 | 1,26 | 0,04 | 0,67 | 0,00 | 0,86 | 0,56 | 0,88 | |
| priemerná hodnota | 0,34 | 1,12 | 0,30 | 0,67 | 0,03 | 0,92 | 0,42 | 0,81 | |
| smerodajná odchýlka | ± 0,27 | ± 0,14 | ± 0,26 | ± 0,00 | ± 0,03 | ± 0,06 | ± 0,14 | ± 0,07 | |
| vyrchané množstvo | 0,03 | 0,00 | 0,64 | 0,00 | 0,55 | 0,00 | 0,20 | 0,00 | |
| korigovaná hodnota | 0,37 | 1,12 | 0,95 | 0,67 | 0,58 | 0,92 | 0,62 | 0,81 | |
| KONCENTRÁCIA HBB V EXTRAKTE [mg · kg ⁻¹] | | | | | | | | | |
| odber I | 0,06 | 0,55 | 0,07 | 0,52 | 0,00 | 0,79 | 0,03 | 0,60 | |
| odber II | 0,04 | 0,46 | 0,04 | 0,45 | 0,00 | 0,50 | 0,08 | 0,79 | |
| priemerná hodnota | 0,05 | 0,51 | 0,06 | 0,49 | 0,00 | 0,65 | 0,06 | 0,69 | |
| smerodajná odchýlka | ± 0,01 | ± 0,04 | ± 0,01 | ± 0,03 | ± 0,00 | ± 0,15 | ± 0,02 | ± 0,10 | |





Obrázok 24: Grafické vyjadrenie výsledkov eliminácie modelových kontaminantov pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR v nízkofrekvenčnom magnetickom poli. Hore pre perfluóroktánsulfonát, uprostred pre 2,4,4'-trichlór-bifenyľ a dole pre hexabrombenzén. Zobrazené grafy popisujú priemernú hodnotu kvantifikovanej koncentrácie polutantov [mg · kg⁻¹] v závislosti na type vykonaného experimentu. Tmavšie stĺpce v grafe predstavujú vždy slepú vzorku k danému pokusu. Konkrétne parametre experimentov (systémov) v grafe sú uvedené v tabuľke 6.

10.3.2 Výsledky eliminácie modelových kontaminantov pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P

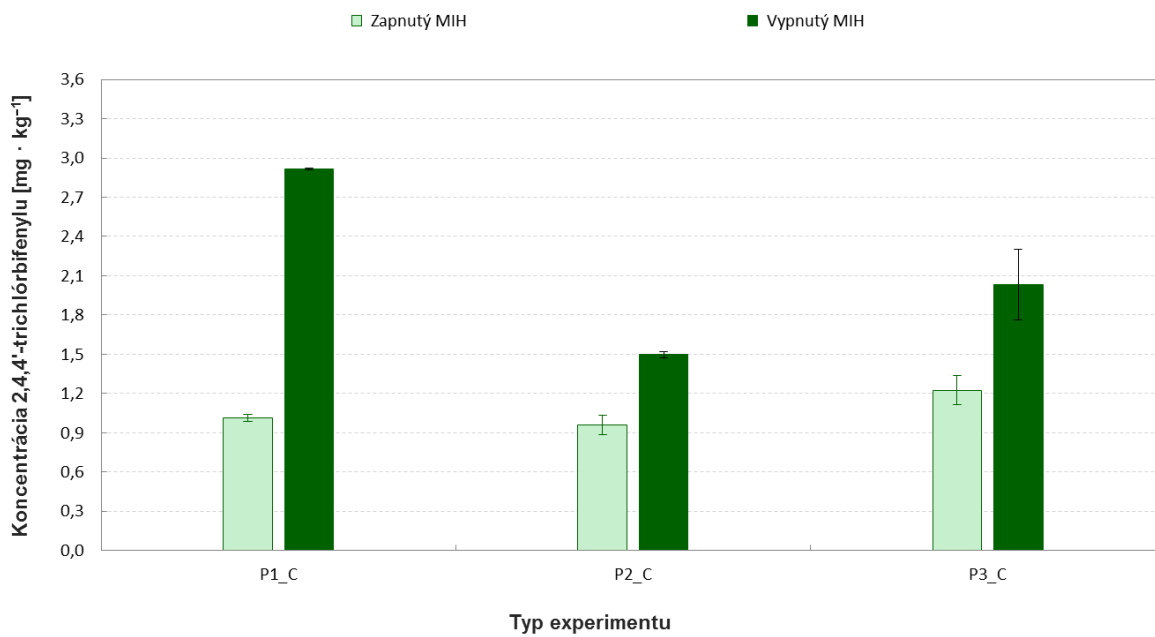
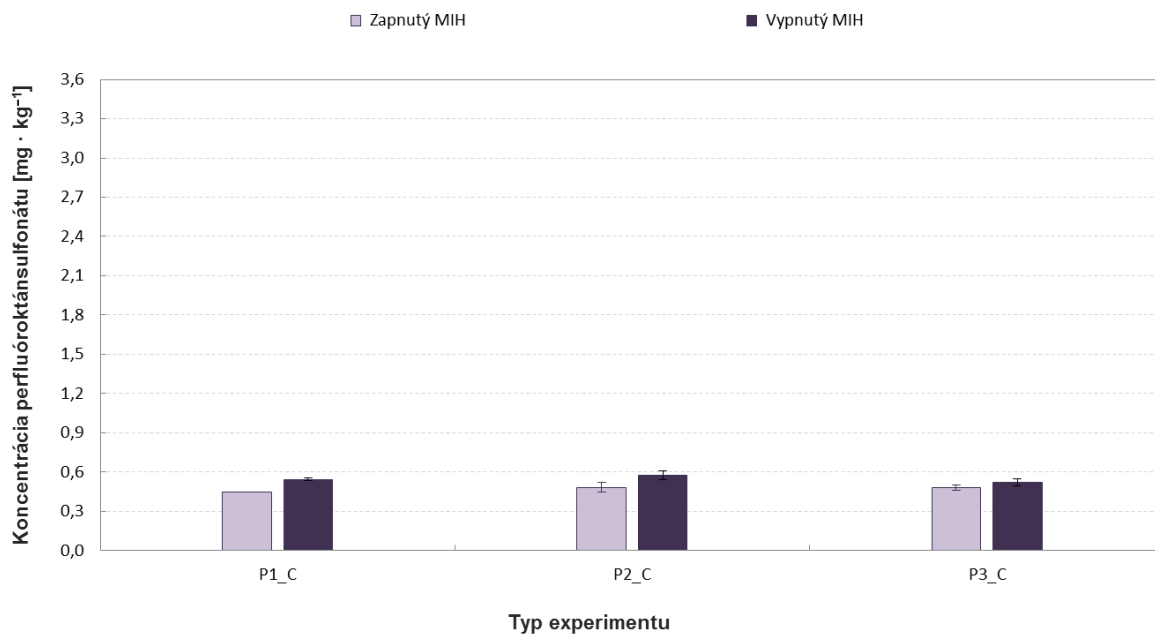
Pri jednoodinovom degradačnom experimente s nanočasticami kovového železa typu NANOFER 25P (vzorka P1_C) boli použité stanovené optimálne podmienky pokusov uvedené v tabuľke 8. Na experimenty s dvoj- a trojhodinovým magneticky indukovaným ohrevom systému (vzorka P2_C a P3_C) boli použité upravené podmienky pokusov popísané v tabuľke 9. Otestovaný tak bol jednoodinový ohrev systému pri veľmi intenzívnejších teplotách (vzorka P1_C) spoločne s dvoj- a trojhodinovým MIH pri menej intenzívnych teplotách (vzorka P2_C a P3_C).

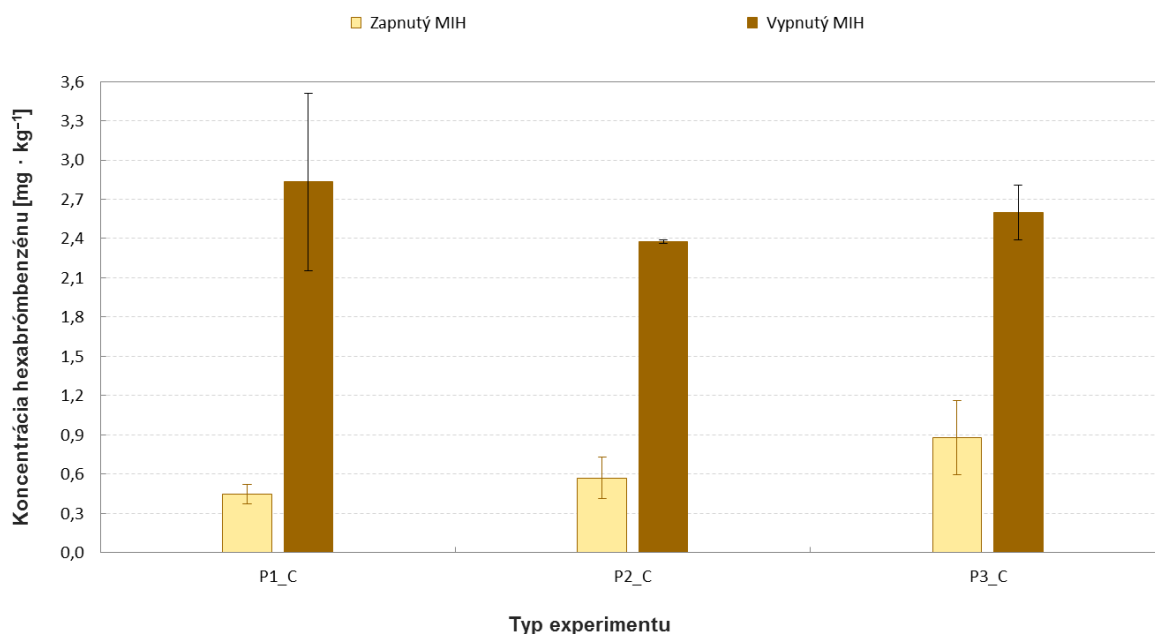
Ako viac popisuje podkapitola 10.2.2.2, pri dlhšie trvajúcich experimentoch s pyroforickými nanočasticami nastal nesúlad medzi modelovou a reálnou stabilitou experimentálnych systémov. Istú formu komplikácii bolo možné pozorovať aj po upravení pôvodne stanovených parametrov degradačných pokusov (menovite bol prítomný

problém s tlakom pár pri trojhodinovom magneticky indukovanom ohreve vzorky P3_C), avšak všetky experimenty boli nakoniec úspešne dokončené. Stanovené výsledky sú uvedené v tabuľke 11 a v grafickom spracovaní na obrázku 25.

Tabuľka 11: Tabuľka s výsledkami eliminácie modelových kontaminantov pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P v nízkofrekvenčnom magnetickom poli. Tabuľka popisuje stanovené kvantifikované hodnoty koncentrácií halogénovaných polutantov z vykonaných odberov (extrakcií) pri jednotlivých vzorkách z danej série experimentov (vždy v porovnaní so slepou vzorkou).

| OZNAČENIE SYSTÉMU / TYPU EXPERIMENTU V GRAFOCH | | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | P1_C | | P2_C | | P3_C | |
| EXTERNÉ STRIEDAVÉ NÍZKOFREKVENČNÉ MAGNETICKÉ POLE | | | | | | |
| | ZAP. | VYP. | ZAP. | VYP. | ZAP. | VYP. |
| KONCENTRÁCIA PFOS V EXTRAKTE [mg · kg⁻¹] | | | | | | |
| odber I | 0,45 | 0,53 | 0,44 | 0,61 | 0,50 | 0,49 |
| odber II | 0,45 | 0,55 | 0,52 | 0,54 | 0,46 | 0,55 |
| priemerná hodnota | 0,45 | 0,54 | 0,48 | 0,58 | 0,48 | 0,52 |
| smerodajná odchýlka | ± 0,00 | ± 0,01 | ± 0,04 | ± 0,03 | ± 0,02 | ± 0,03 |
| KONCENTRÁCIA 2,4,4'-TCB V EXTRAKTE [mg · kg⁻¹] | | | | | | |
| odber I | 0,70 | 2,92 | 0,80 | 1,47 | 1,10 | 1,76 |
| odber II | 0,64 | 2,91 | 0,95 | 1,52 | 1,32 | 2,30 |
| priemerná hodnota | 0,67 | 2,91 | 0,88 | 1,50 | 1,21 | 2,03 |
| smerodajná odchýlka | ± 0,03 | ± 0,01 | ± 0,07 | ± 0,02 | ± 0,11 | ± 0,27 |
| vyrchané množstvo | 0,34 | 0,00 | 0,08 | 0,00 | 0,02 | 0,00 |
| korigovaná hodnota | 1,01 | 2,91 | 0,96 | 1,50 | 1,23 | 2,03 |
| KONCENTRÁCIA HBB V EXTRAKTE [mg · kg⁻¹] | | | | | | |
| odber I | 0,52 | 2,15 | 0,73 | 2,39 | 1,16 | 2,81 |
| odber II | 0,38 | 3,51 | 0,41 | 2,36 | 0,59 | 2,39 |
| priemerná hodnota | 0,45 | 2,83 | 0,57 | 2,38 | 0,88 | 2,60 |
| smerodajná odchýlka | ± 0,07 | ± 0,68 | ± 0,16 | ± 0,01 | ± 0,28 | ± 0,21 |





Obrázok 25: Grafické vyjadrenie výsledkov eliminácie modelových kontaminantov pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P v nízkofrekvenčnom magnetickom poli. Hore pre perfluóroktánsulfonát, uprostred pre 2,4,4'-trichlórbifenyl a dole pre hexabromobenzén. Zobrazené grafy popisujú priemernú hodnotu kvantifikovanej koncentrácie polutantov [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] v závislosti na type vykonaného experimentu. Tmavšie stĺpce v grafe predstavujú vždy slepú vzorku k danému pokusu. Konkrétne parametre experimentov (systémov) v grafe sú uvedené v tabuľke 8 a 9.

10.3.3 Diskusia účinnosti kombinácie účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa pri eliminácii modelových kontaminantov

Na základe výsledkov degradačných experimentov uvedených v tabuľke 10 a 11 bol za účelom vyhodnotenia účinnosti kombinácie účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa vypočítaný pokles koncentrácie modelového kontaminantu pri použití magneticky indukovaného ohrevu systému η [%]. Výpočet danej účinnosti eliminácie polutantov popisuje vzťah

$$\eta = 100 - \left(\frac{c_{KONT}}{c_{BL}} \cdot 100 \right) \quad (10.1)$$

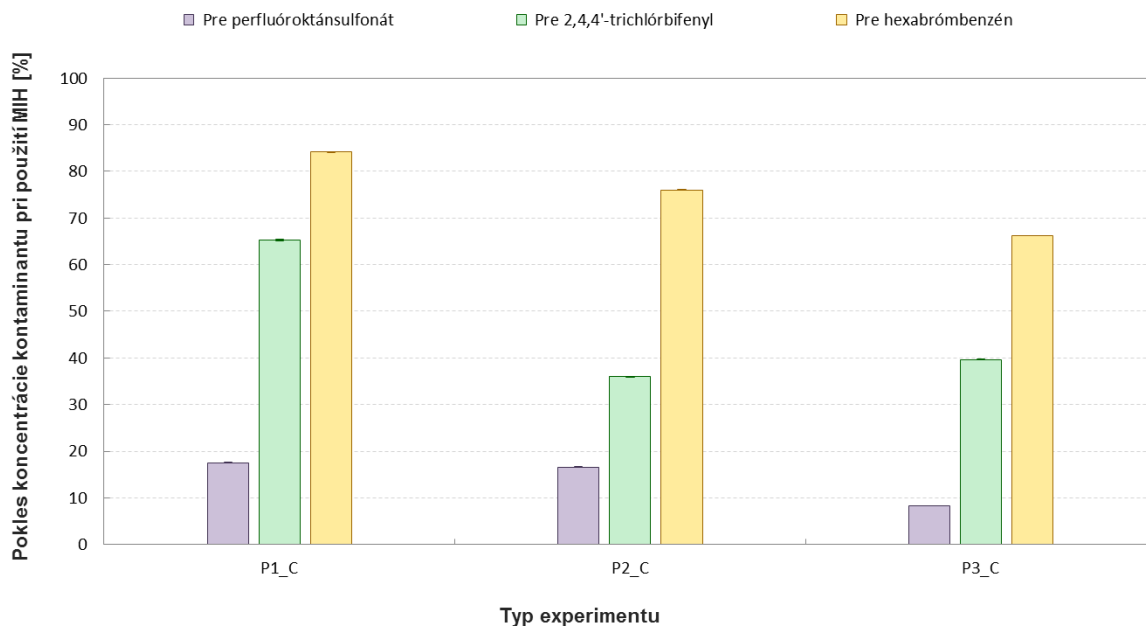
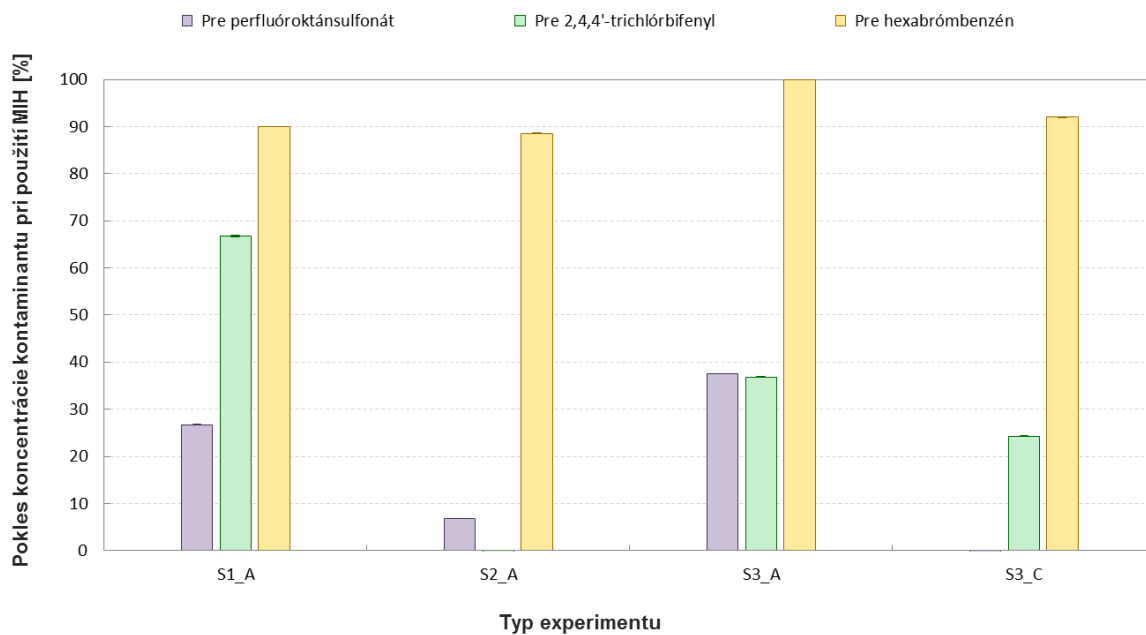
kde c_{KONT} predstavuje priemernú koncentráciu halogénovaného kontaminantu v ostrej (zahrievanej) vzorke [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] a c_{BL} je priemerná koncentrácia halogénovaného kontaminantu v slepej (nezahrievanej) vzorke [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$]. Výsledky získané na základe

uvedeného vzťahu (10.1) sa nachádzajú v nasledujúcej tabuľke 12 a v grafickom spracovaní na obrázku 26.

Tabuľka 12: Tabuľka s vypočítanými hodnotami percentuálneho poklesu koncentrácie modelových kontaminantov η pri použití magneticky indukovaného ohrevu systému. Tabuľka popisuje výsledky pre všetky typy vykonaných experimentov.

| typ použitých nanočastíc kovového železa: | | NANOFER STAR | | | |
|---|------------|--------------|------------|------------|-------|
| séria: | | S | | | |
| typ experimentu / systém / vzorka: | | S1_A | S2_A | S3_A | S3_C |
| magneticky indukovaný ohrev vzorky [hod]: | | 1 | 2 | 3 | 3 |
| nameraná teplota vzorky [°C]: | | 87,4 | 77,6 ± 1,0 | 75,9 ± 1,4 | 92,7 |
| η [%] | PFOS | 26,74 | 6,79 | 37,52 | – |
| | 2,4,4'-TCB | 66,82 | – | 36,86 | 24,30 |
| | HBB | 89,93 | 88,57 | 100,00 | 91,98 |

| typ použitých nanočastíc kovového železa: | | NANOFER 25P | | |
|---|------------|-------------|-------|-------|
| séria: | | P | | |
| typ experimentu / systém / vzorka: | | P1_C | P2_C | P3_C |
| magneticky indukovaný ohrev vzorky [hod]: | | 1 | 2 | 3 |
| nameraná teplota vzorky [°C]: | | 98,6 | 87,5 | 79,2 |
| η [%] | PFOS | 17,54 | 16,61 | 8,27 |
| | 2,4,4'-TCB | 65,22 | 35,94 | 39,66 |
| | HBB | 84,11 | 76,01 | 66,21 |



Obrázok 26: Grafické vyjadrenie poklesov koncentrácií modelových kontaminantov počas magneticky indukovaného ohreву vzorky pre každý testovaný systém (typ experimentu) v zvolených podmienkach pokusov. Zobrazené grafy popisujú mieru účinnosti eliminácie polutantov vo vzorke (v závislosti na type vykonaného experimentu) pri kombinácii účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa. Systémy v hornej časti obrázka používali nZVI typu NANOFER STAR a systémy v dolnej časti obrázka používali typ NANOFER 25P. Smerodajné odchýľky v grafoch boli vybrané na základe

vypočítanej priemernej smerodajnej odchýlky jednotlivých systémov uvedených v tabuľke 10 (pre typ NANOFER STAR) a 11 (pre typ NANOFER 25P).

Z výsledkov účinnosti degradačných experimentov v tabuľke 12 vyplynulo, že miera eliminácie halogénovaných kontaminantov pri použití magneticky indukovaného ohrevu vzorky závisí na type vykonaného experimentu (respektíve na dosiahnutej teplote a časovej dĺžke MIH), konkrétnom type halogénovaného polutantu a tiež na type použitých nanočastíc kovového železa.

Z celkového hľadiska mali lepšie výsledky nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR (S-séria vzoriek). Najmenšiu mieru poklesu koncentrácie modelových kontaminantov (v porovnaní s ostatnými vzorkami z danej série) pri aplikácii magneticky indukovaného ohrevu sústavy vykazoval systém s označením S2_A. Tento systém bol indukčne zahrievaný dve hodiny nízkofrekvenčným magnetickým poľom, pričom pri ohreve samotnom boli dosiahnuté stredne vysoké teploty (priemerne $\approx 77,6 \pm 1,0$ °C). V prípade trojhodinových MIH vykazoval lepšie výsledky trojhodinový ohrev s nižšími teplotami (vzorka S3_A, priemerná teplota MIH $\approx 75,9 \pm 1,4$ °C), ako trojhodinový ohrev s vyššími teplotami (vzorka S3_C, posledná nameraná teplota MIH 92,7 °C). Tieto výsledky pravdepodobne súvisia s aplikovaným objemom destilovanej vody do sústavy. Uvedený aplikovaný objem bol v prípade vzorky S3_A menší (35 ml) než pri vzorke S3_C (55 ml), následkom čoho bolo veľmi pravdepodobne v závere experimentu dosiahnuté vyššie (avšak menej kontrolované) prehriatie/presušenie kontaminovaného morského piesku. Najlepšie výsledky tak vykazoval krátky (jednohodinový) MIH pri intenzívnych teplotách (vzorka S1_A, posledná nameraná teplota MIH 87,4 °C) a trojhodinový ohrev pri nižších teplotách (vzorka S3_A, priemerná teplota MIH $\approx 75,9 \pm 1,4$ °C).

Pri nanočasticiach kovového železa NANOFER 25P (P-séria vzoriek) bolo možné pozorovať výraznejšiu závislosť miery poklesu koncentrácie modelových kontaminantov na dosiahnutej teplote a časovej dĺžke magneticky indukovaného ohrevu sústavy. Okrem výnimky v účinnosti eliminácie 2,4,4'-trichlórbifenyly (počas dvoj- a trojhodinového MIH) vykazovali dlhšie ohrevy pri nižších teplotách postupne nižšiu mieru odstránenia modelových kontaminantov. Najlepšiu mieru eliminácie (v porovnaní s ostatnými vzorkami z danej série) vykazoval systém s označením P1_C. Tento systém bol indukčne zahrievaný jednu hodinu nízkofrekvenčným magnetickým poľom, pričom pri ohreve samotnom boli dosiahnuté veľmi vysoké teploty (posledná nameraná teplota MIH bola 98,6 °C).

Vo vzorkách bola detegovaná aj prítomnosť niektorých degradačných produktov, pričom miera degradácie vybraných kontaminantov v testovaných systémoch bola odlišná pre každú z modelových látok. Degradáčne produkty uvedené v práci predstavujú len istý

pravdepodobnostný odhad a vo vzorkách boli objavené aj ďalšie produkty, ktoré neboli zahrnuté v použitej knižnici (NIST 2017). Na kompletne overenie, identifikovanie a kvantifikovanie degradačných produktov je nutné zaobstarať sériu analytických štandardov (ideálne všetkých kongenéroov každého možného degradačného produktu), väčšmi zakoncentrovať získané extrakty a prípadne použiť na chromatografickú analýzu citlivejšie prístroje s väčšou medzou detekcie. Prítomnosť týchto produktov však znamená úspech v eliminácii modelových polutantov a značí dosiahnutie plánovanej degradácie.

10.3.3.1 Eliminácia perfluóroktánsulfonátu a identifikované degradačné produkty

Celkovo najmenšie poklesy koncentrácií prítomných polutantov (pri použití magneticky indukovaného ohrevu experimentálneho systému) oproti slepým vzorkám bolo možné pozorovať pri eliminácii perfluóroktánsulfonátu (v každom type vykonaného experimentu, pričom pri vzorke S3_C nebol pokles koncentrácie PFOS pozorovaný dokonca vôbec).

Najlepšie výsledky eliminácie perfluóroktánsulfonátu v S-sérii experimentov vykazoval systém s označením S3_A, pri ktorom bol pokles koncentrácie PFOS vo vzorke až približne 37,5 %-ný (najväčší pokles zo všetkých testovaných vzoriek). Z P-série experimentov vykazoval najlepšie výsledky systém s označením P1_C, pri ktorom bol však pokles koncentrácie PFOS o viac než polovicu menší⁸⁴ (17,5 %).

Ani jedna vzorka či kolónka na extrakciu v pevnej fáze neobsahovala degradačné produkty perfluóroktánsulfonátu (pri oboch typoch testovaných nanočastíc kovového železa). V kontexte vlastností a využitia PFOS pri hasení (a prípadne prevencii) požiarov palív na báze ropy (požiarov kategórie B)[73], je účinnosť degradácie tohto kontaminantu pomocou nanočastíc kovového železa v prostredí s vysokou teplotou pomerne málo pravdepodobná. Dôvodom sú práve jedinečné chemické vlastnosti organických molekúl obsahujúcich vo svojej štruktúre fluór. V porovnaní s ostatnými halogénmi je atóm fluóru veľmi malý (jeho van der Waalsov polomer má hodnotu 147 pm), pričom je zároveň mimoriadne elektronegatívny (jeho elektronegativita má hodnotu 3,98). V dôsledku týchto vlastností je chemická väzba medzi atómami fluóru a uhlíka veľmi polárna, pričom táto väzba má aj jednu z najväčších väzbových energií v prírode[70]. Jediná molekula PFOS pritom obsahuje dohromady 17 takýchto chemických väzieb.

Vysoká perzistencia perfluóroktánsulfonátu (ako i mnoho ďalších umelo vytvorených fluórovaných organických uhľovodíkov) je pravdepodobne spojená tiež so skutočnosťou, že jeho molekulárna štruktúra je odlišná od všetkých súčasne známych fluórovaných

⁸⁴ Oproti vzorke S3_A (37,5 %).

štruktúr v prírode⁸⁵. Redukčná defluorácia FOC bola pritom doposiaľ pozorovaná len zriedkavo pri mono-, di- a maximálne trifluórovaných organických zlúčeninách. V dôsledku malej veľkosti atómu fluóru sú perfluórované reťazce tiež rigidnejšie než menej fluórované organické látky alebo ich nefluórované analógy. Následkom spomenutej tuhosti sú tieto zlúčeniny všeobecne odolné voči biologickým a defluoračným procesom a atakované sú iba na nefluórovaných častiach svojich reťazcov⁸⁶[70].

Napriek absencii degradačných produktov bolo možné v takmer všetkých vzorkách, ktoré prešli magneticky indukovaným ohrevom, pozorovať istý pokles koncentrácie perfluóroktánsulfonátu. Počas experimentov s nanočasticami kovového železa bez povrchovej stabilizácie (P-séria) bolo možné pozorovať, že všetky vzorky (vrátane slepých vzoriek) obsahovali oproti vzorkám so stabilizovanými Fe nanočasticami (S-séria) takmer o polovicu menšie hodnoty stanovených koncentrácií PFOS (viď. tabuľka 10 a 11 alebo obrázok 24 a 25). Uvedený rozdiel v stanovených koncentráciách PFOS medzi testovanými typmi nZVI by teoreticky bolo možné vysvetliť sorpciou PFOS na povrch aplikovaných nanočastíc. Sorpcia PFOS (spoločne s inými perfluór(alkyl)ovanými kyselinami) na povrch nZVI bola pozorovaná a potvrdená napríklad v štúdiu [51]. V danej štúdiu bol pozorovaný (malý⁸⁷) rozdiel v sorpcii medzi čerstvo pripravenými a zostarnutými nZVI. Na základe uvedených informácií je možné predpokladať, že pri povrchovo neupravenej forme nanočastíc (P-séria) dochádzalo k väčšej sorpcii PFOS na samotné častice (než pri S-sérii, ktorá využívala povrchovo upravený typ NANOFER STAR).

Tento rozdiel však nemusí byť tak výrazný, ako naznačujú hodnoty uvedené v tabuľke 10 a 11 (alebo obrázkoch 24 a 25). Výraznejší pokles koncentrácie perfluóroktánsulfonátu vo vzorkách nastal aj v experimentoch uvedených v ďalšej podkapitole 10.4, pri ktorých boli využívané nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR. Hoci oproti povrchovo neupraveným nZVI bol pokles koncentrácie PFOS skutočne menší, nebol tak výrazný ako pri porovnaní P- a S-série experimentov v rámci súčasnej podkapitoly. Čiastočne možným vysvetlením výrazného poklesu koncentrácie PFOS v P-sérii vzoriek by tak mohla byť aj sorpcia daného kontaminantu na sklo nádoby zásobného roztoku.

Vzhľadom na časovú náročnosť experimentov pri stanovovaní optimálnych podmienok degradačných experimentov (podporenú nesúlalom modelových ohrevov

⁸⁵ V prírode vznikajú aj prirodzené organofluoríny, napríklad niektoré druhy rastlín produkujú monofluóracetát, ktorý je sám o sebe mimoriadne stabilnou zlúčeninou[70].

⁸⁶ Všetky tieto vlastnosti prispievajú k inherentnej stabilite PFOS v prostrediach s vysokou teplotou[73].

⁸⁷ Pokles Freundlichovho sorpčného koeficientu bol menší než 0,45 logaritmickej jednotiek[51].

s ostrými vzorkami pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P) – a predovšetkým v dôsledku vládných protipandemických opatrení voči novému koronavírusu začiatkom roka 2020 – bol medzi oboma typmi testovaných nZVI relatívne veľký časový odstup. Perfluóroktánsulfonát má pritom relatívne málo preskúmanú tendenciu sorbovať sa na sklenené materiály (sorpciou PFOS na rôzne druhy laboratórnych materiálov sa bližšie zaoberala len štúdia [154], pričom štúdia [155] sa zaoberala sorpciou štruktúrne podobného perfluóroktánoátu). Napriek vysokej koncentrácii PFOS v zásobnom roztoku je možné, že pri dostatočnom množstve času dochádzalo v zásobnom roztoku k jeho postupnému sorbovaniu na sklo nádoby, následkom čoho bola jeho koncentrácia po kontaminácii nového kilogramu praneho morského piesku (pozorovateľne) nižšia.

Menšie stanovené koncentrácie perfluóroktánsulfonátu vo vzorkách, ktoré prešli magneticky indukovaným ohrevom, by bolo možné teoreticky vysvetliť zrýchlenou kinetikou chemickej reakcie (3.4) pri vyšších teplotách (po dosiahnutí anaeróbných podmienok reakcie, tak ako je popísané v práci [19]). V prípade, že počas MIH systému nastalo zrýchlenie kinetiky anaeróbnej korózie železa (a vysoké teploty pritom nemali vplyv na chovanie/sorpciu, inherentnú stabilitu a rigiditu prítomného PFOS) je možné zvážiť, či nemohlo dôjsť k čiastočne väčšej imobilizácii (zafixovaniu) nasorbovaného PFOS do rýchlejšie vznikajúcich vrstiev oxidov/hydroxidov železa⁸⁸. Uvedený predpoklad však nedokáže vysvetliť presný dôvod, prečo pri S-sérii vzoriek nevykazovali výsledky s najvyššími teplotami MIH najväčšiu mieru poklesu koncentrácie PFOS. Možným dôvodom by mohol byť istý ideálny teplotný rozsah a/alebo tiež samotná dĺžka pôsobenia MIH. Záverom i tak zostáva, že kombináciou účinku nZVI a nízkofrekvenčného magnetického poľa bolo možné (okrem jediného experimentu s označením S3_C) znížiť množstvo PFOS vo vzorkách a to na približne rovnakú hodnotu koncentrácie pre každú testovanú sériu vzoriek ($0,85 \pm 0,03 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ pri S-sérii vzoriek a $0,47 \pm 0,02 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ pri P-sérii vzoriek).

10.3.3.2 Eliminácia 2,4,4'-trichlórbifenyly a identifikované degradačné produkty

Výraznejšie poklesy koncentrácií vybraných kontaminantov (pri použití magneticky indukovaného ohrevu experimentálneho systému) oproti slepým vzorkám bolo možné pozorovať pri eliminácii 2,4,4'-trichlórbifenyly (v každom type vykonaného experimentu

⁸⁸ Pri teplotách potrebných k Schikorrovej reakcii ($70 \text{ }^\circ\text{C}$ [58]) mohlo začať dochádzať aj k ďalšej oxidácii vznikajúcich oxidov/hydroxidov železa[19] (viď. podkapitola 3.2).

okrem vzorky S2_A, pri ktorej nebol pokles koncentrácie 2,4,4'-TCB pozorovaný zdanlivo⁸⁹ vôbec).

Najlepšie výsledky eliminácie 2,4,4'-trichlórbifenyly v S-sérii experimentov vykazoval systém s označením S1_A, pri ktorom bol pokles koncentrácie 2,4,4'-TCB vo vzorke až približne 66,8 %-ný (najväčší pokles zo všetkých testovaných vzoriek). Z P-série experimentov vykazoval najlepšie výsledky systém s označením P1_C, pri ktorom bol však pokles koncentrácie 2,4,4'-TCB mierne menší⁹⁰ (65,2 %).

V dôsledku vyššieho tlaku pár menej chlórovaných bifenylov (do 13,3 Pa[91]) dochádzalo počas všetkých magneticky indukovaných ohrevoch systémov k vyprchávaniu 2,4,4'-trichlórbifenyly zo vzorky. Po kvantifikácii vyprchaného množstva 2,4,4'-TCB (zachyteného v kolónkach na extrakciu v pevnej fáze) bolo zistené, že konkrétne vyprchané množstvá kontaminantu boli odlišné pri každom experimente (viď. tabuľka 10 a 11). Uvedené vyprchávanie 2,4,4'-TCB zo vzorky (počas pôsobenia nízkofrekvenčného magnetického poľa) znižuje efektivitu možnej degradácie polutantu. Napríklad najväčšie množstvo 2,4,4'-TCB vyprchalo zo systému s označením S2_A, následkom čoho nebol pri danej vzorke pozorovaný žiaden pokles koncentrácie polutantu (oproti slepej vzorke). Vo vzorke však boli pozorované degradačné produkty, čo značí, že aspoň čiastočná degradácia kontaminantu musela byť prítomná.

Najmenšie vyprchávanie 2,4,4'-trichlórbifenyly v S-sérii experimentov bolo pozorované pri vyšších teplotách magneticky indukovaného ohrevu (vzorka S1_A a S3_C, viď. tabuľka 10). Pri P-sérii experimentov bol tento trend presne opačný (najmenšie vyprchávanie bolo pozorované pri nižších teplotách MIH, viď. tabuľka 11). Spoločným znakom oboch typov testovaných nanočastíc kovového železa však bolo, že najvyššia miera eliminácie 2,4,4'-TCB bola pozorovaná počas krátkych a intenzívnych ohrevoch sústavy (s vysokými teplotami MIH), v závere ktorých zostával vo vzorke suchší (vysušenejší) morský piesok⁹¹.

Napriek vyprchávaniu 2,4,4'-trichlórbifenyly zo systému (počas jeho magneticky indukovaného ohrevu) bolo možné vo vzorkách a kolónkach na extrakciu v pevnej fáze pozorovať degradačné produkty daného kontaminantu (pri oboch typoch testovaných nanočastíc kovového železa, vrátane vzorky S2_A). V kontexte vlastností 2,4,4'-TCB (ako i ostatných polychlórovaných bifenylov) je účinnosť degradácie tohto polutantu pomocou nZVI pri vysokých teplotách pravdepodobnejšia (oproti predchádzajúcemu

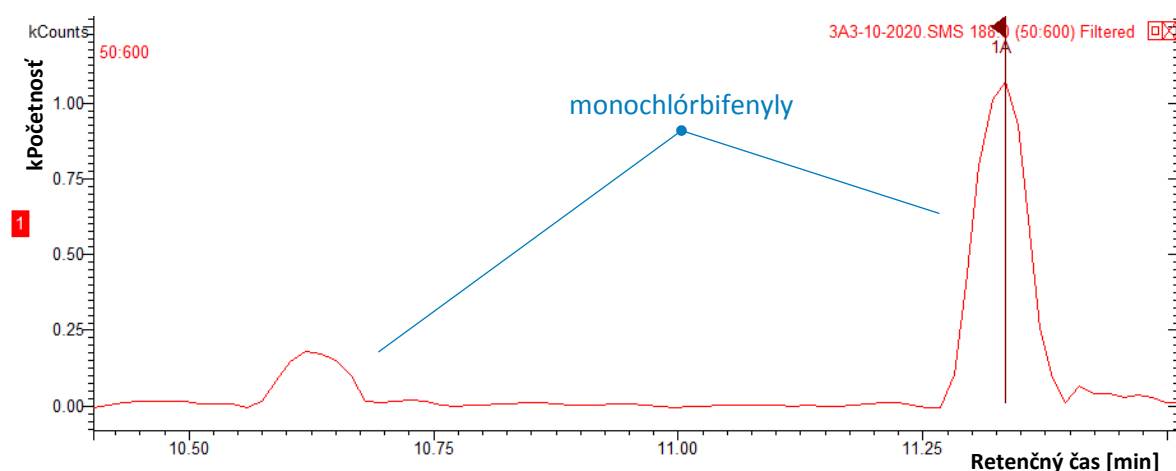
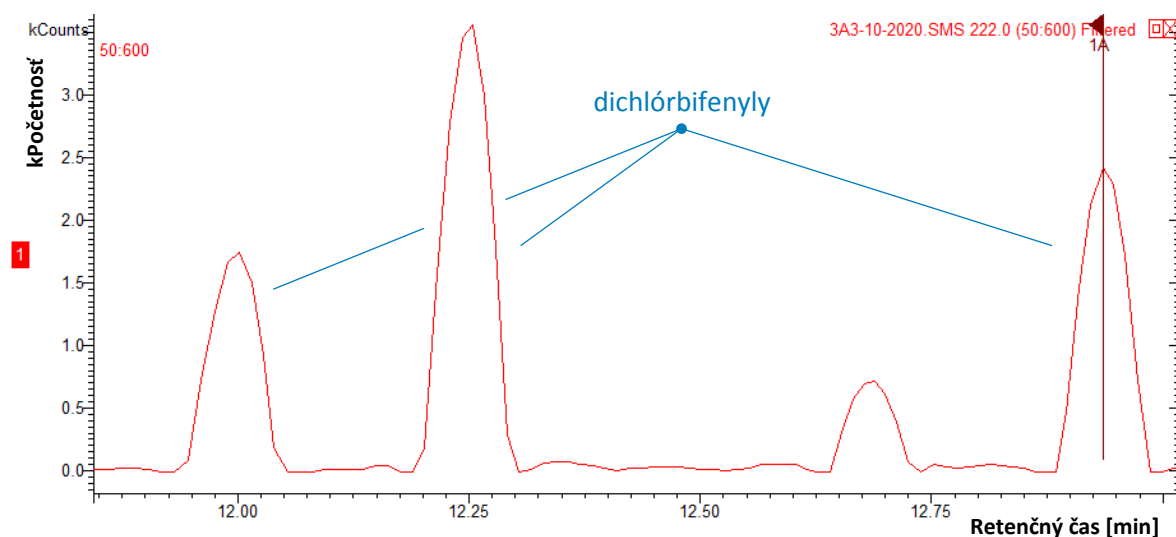
⁸⁹ Vo vzorke boli pozorované degradačné produkty.

⁹⁰ Oproti vzorke S1_A (66,8 %).

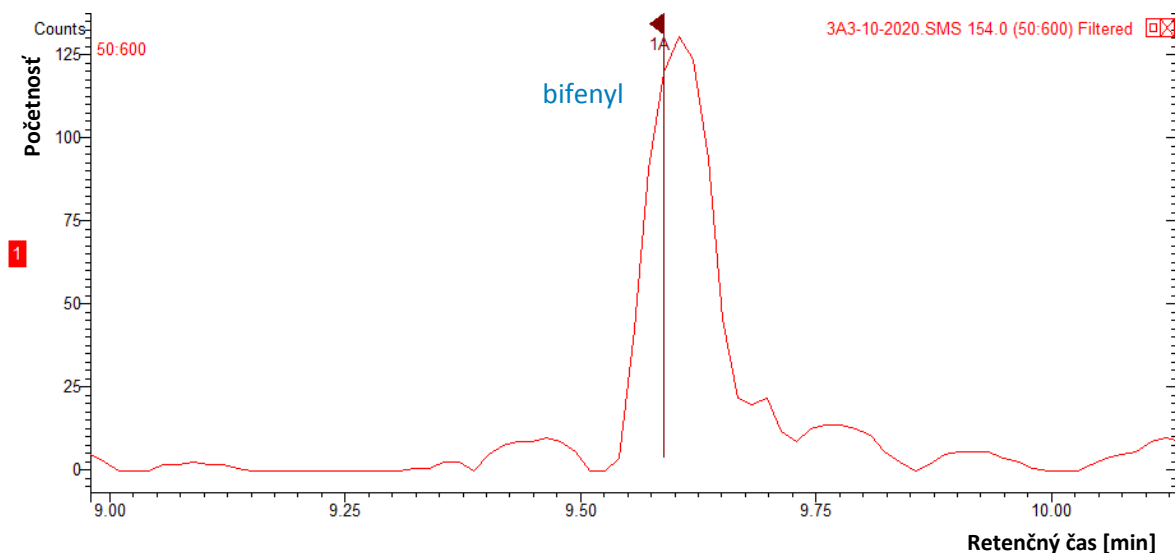
⁹¹ Vzorky S1_A (66,8 %) a P1_C (65,2 %).

perfluóroktánsulfonátu). Dôvodom sú práve chemické vlastnosti organických molekúl obsahujúcich vo svojej štruktúre chlór. V porovnaní s fluórom je atóm chlóru väčší (jeho van der Waalsov polomer má hodnotu 180 pm) a zároveň má väčšiu hodnotu elektronegativity (3,16). V dôsledku uvedených vlastností nie je chemická väzba medzi atómami chlóru a uhlíka tak veľmi polárna (ako v prípade atómu fluóru) a chlór je lepšie odstupujúcim halogénom[70].

Pri S-sérii experimentov boli vo všetkých vzorkách v rôznych kvantitách veľmi pravdepodobne identifikované tri rôzne kongenéry dichlórovaných bifenylov⁹² a dva rôzne kongenéry monochlórovaných bifenylov. Vo vzorke S3_A bola pravdepodobne pozorovaná aj prítomnosť kompletne dechlórovaného bifenyly (v malej koncentrácii).



⁹² Prítomnosť troch rôznych dichlórovaných bifenylov by znamenala, že došlo k odstúpeniu halogénu z každej pozície na pôvodnom 2,4,4'-trichlórbifenyly.



Obrázok 27: Chromatografický záznam identifikovaných degradačných produktov 2,4,4'-trichlórbifenyly získaný pri analýze koncentrovaného výluhu z kolónky na extrakciu v pevnej fáze vzorky S3_A. Záznam na obrázku pochádza z plynovej chromatografie.

V P-sérii experimentov bolo možné vo všetkých vzorkách identifikovať v rôznych kvantitách rovnaké produkty degradácie 2,4,4'-trichlórbifenyly ako aj pri S-sérii experimentov s tým rozdielom, že bifenyly bol pravdepodobne prítomný vo všetkých vzorkách. V prípade dichlórovaných bifenylov v P-sérii experimentov bolo možné vykonať aj približný odhad ich množstva vo vzorkách. Na základe tohto odhadu bolo zistené, že kvantita dichlórovaných bifenylov kopíruje výsledky účinnosti eliminácie 2,4,4'-TCB uvedené v tabuľke 12. Najväčšie množstvo dichlórovaných bifenylov sa tak pozorovalo vo vzorke P1_C (65,2 %-ný pokles koncentrácie 2,4,4'-TCB oproti slepej vzorke), menšie vo vzorke P3_C (40,0 %-ný pokles koncentrácie 2,4,4'-TCB oproti slepej vzorke) a najmenšie vo vzorke P2_C (35,9 %-ný pokles koncentrácie 2,4,4'-TCB oproti slepej vzorke).

Identifikácia a lepšia kvantifikácia degradačných produktov pri P-sérii experimentov môže súvisieť so zakoncentrovaním zásobných roztokov polutantov, ktoré boli použité pri kontaminácii ďalšieho kilogramu praného morského piesku. Pri porovnaní stanovených hodnôt koncentrácií modelových kontaminantov pri P-sérii vzoriek (viď. tabuľka 11) je možné pozorovať oproti S-sérii experimentov (viď. tabuľka 10) výrazný nárast koncentrácie 2,4,4'-trichlórbifenyly s hexabrombenzénom (predovšetkým pri slepých vzorkách). Tento koncentračný nárast je možné vysvetliť pravdepodobným zakoncentrovaním zásobných roztokov.

Ako je spomenuté v podkapitole 10.3.3.1, medzi oboma typmi testovaných nZVI bol relatívne veľký časový odstup. Napriek tomu, že zásobné roztoky polutantov boli

zaizolované vrstvami parafilmu, dochádzalo pri nich veľmi pravdepodobne k postupnému odparovaniu rozpúšťadla, čím nastalo aj ich zakoncentrovanie. Tieto koncentrovanejšie zásobné roztoky boli neskôr použité na kontamináciu ďalšieho kilogramu praného morského piesku. Na základe uvedených informácií je možné predpokladať, že v oboch sériách experimentov boli prítomné rovnaké degradačné produkty, avšak pri S-sérii experimentov sa tieto produkty nachádzali pod medzou detekcie použitého prístroja.

10.3.3.3 Eliminácia hexabrombenzénu a identifikované degradačné produkty

Najväčšie poklesy koncentrácií vybraných kontaminantov (pri použití magneticky indukovaného ohrevu experimentálneho systému) oproti slepým vzorkám bolo možné pozorovať pri eliminácii hexabrombenzénu (v každom type vykonaného experimentu).

Najlepšie výsledky eliminácie hexabrombenzénu v S-sérii experimentov vykazoval systém s označením S3_A, pri ktorom bol pokles koncentrácie HBB vo vzorke dokonca 100 %-ný (najväčší pokles zo všetkých testovaných vzoriek). Ostatné systémy zo S-série vzoriek však tiež vykazovali veľmi vysoké hodnoty poklesu koncentrácie daného polutantu. Z P-série experimentov vykazoval najlepšie výsledky systém s označením P1_C, pri ktorom bol však pokles koncentrácie HBB menší⁹³, i keď stále vysoký (84,1 %).

Výsledky zo S-série experimentov boli v približnej opozícii s výsledkami z P-série experimentov – najlepšie výsledky v prípade použitia nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR boli pozorované pri dlhodobých magneticky indukovaných ohrevov počas nižších aj vyšších teplôt (vzorky S3_A a S3_C, vid'. tabuľka 10). Pri pyroforických nanočasticiach typu NANOFER 25P vykazoval najlepšie výsledky jedn hodinový veľmi intenzívny ohrev (vzorka P1_C, vid'. tabuľka 11) a najmenšiu mieru eliminácie HBB (66,2 %) vykazoval trojhodinový ohrev pri nižších teplotách (vzorka P3_C).

Vzorky a kolónky na extrakciu v pevnej fáze zo vzoriek, ktoré prešli magneticky indukovaným ohrevom, obsahovali degradačné produkty hexabrombenzénu (pri oboch typoch testovaných nanočastíc kovového železa). V kontexte vlastností a využitia HBB (ako aj ostatných bromovaných spomaľovačov horenia) je účinnosť degradácie tohto kontaminantu nanočasticami kovového železa v prostredí s vysokou teplotou najpravdepodobnejšia (i keď nie istá). Dôvodom sú práve chemické vlastnosti organických molekúl obsahujúcich vo svojej štruktúre bróm. V porovnaní s ostatnými testovanými halogénmi je atóm brómu najväčší (jeho van der Waalsov polomer má hodnotu 195 pm) a zároveň má malú hodnotu elektronegativity (2,96). V dôsledku uvedených vlastností

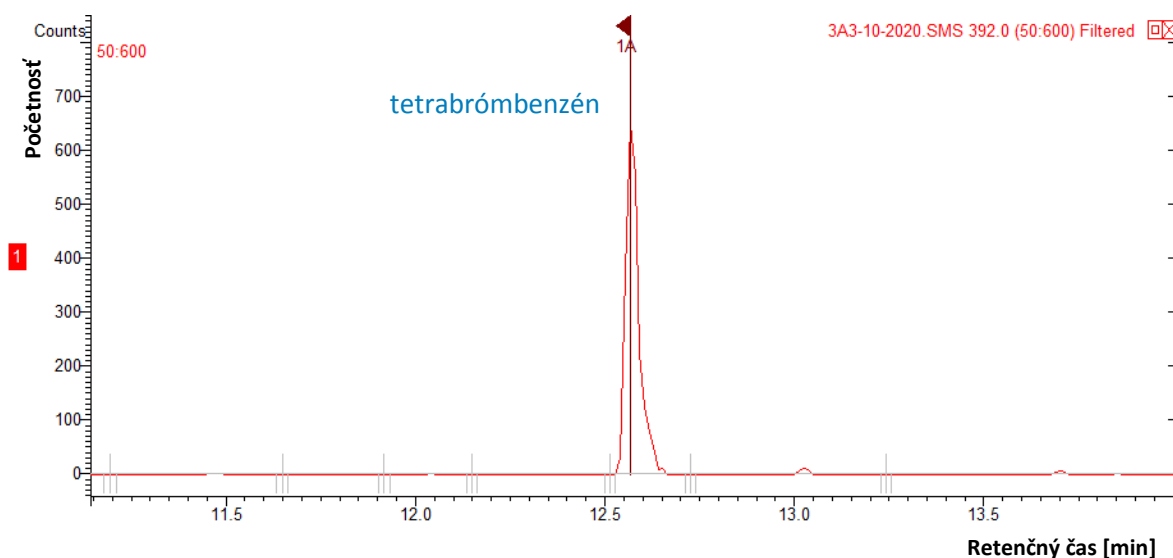
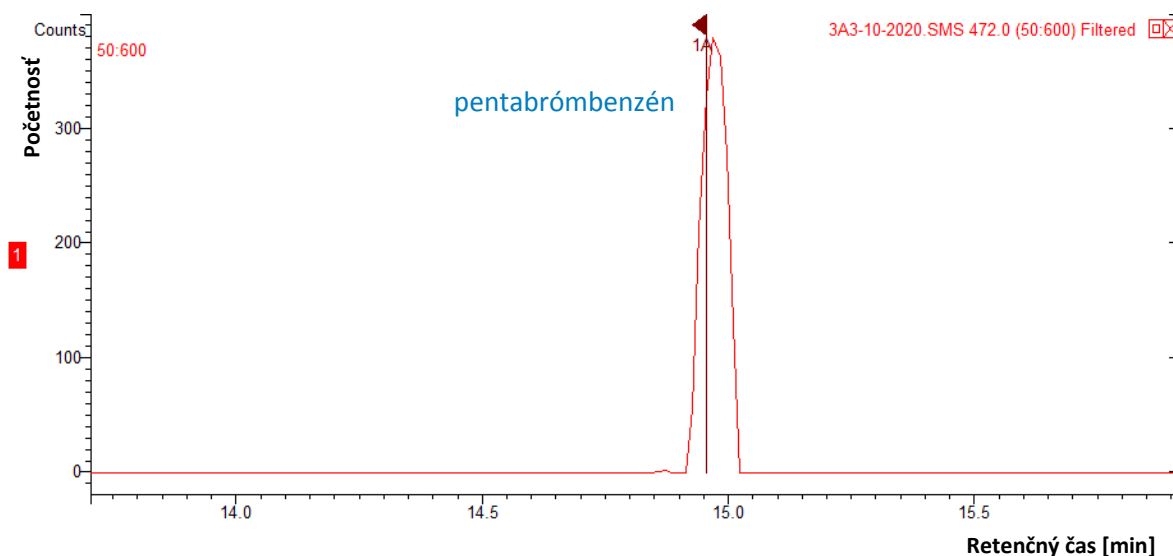
⁹³ Oproti všetkým vzorkám zo S-série experimentov.

je najľahšie odstupujúcim halogénom (oproti prechádzajúcim menším a pevnejšie viazaným halogénom)[70].

Základný mechanizmus účinku brómovaných spomaľovačov horenia spočíva práve na princípe, ktorý sa uplatňuje pri ich nadmernom zahrievaní – spomaľovače horenia sa rozložia (zhoria) rýchlejšie než polymérna matrica, do ktorej sú inkorporované. Vzniknuté produkty následne rôznymi účinkami ovplyvňujú samotný proces horenia (viď. príloha B)[125,126]. Účelom BFR je zabrániť rýchlemu horeniu materiálov vo chvíli, keď sú vystavené napríklad malému plameňu, iskre alebo tlejúcej cigarete[129]. Tieto účinky BFR však predstavujú problém pri snahe o klasické likvidovanie odpadov prostredníctvom ich spálenia. Brómované spomaľovače horenia (z podstaty svojho fungovania) bránia dokonalému spaľovaniu materiálov a vytvárajú tak podmienky pre vznik toxickjších produktov nedokonalého spaľovania[147,148,131]. Z uvedeného dôvodu je výrazný pokles koncentrácie hexabrómbenzénu vo vzorkách (ako aj prítomnosť degradačných produktov) pri využití nanočastíc kovového železa s nízkofrekvenčným magnetickým poľom veľmi dobrým výsledkom.

Na základe mechanizmu účinku brómovaných spomaľovačov horenia (bližšie uvedeného v prílohe B) je možné predpokladať, že hoci sú menej brómované benzény podľa dostupných informácií toxickjšie než formy s väčším počtom atómov brómu[137], účinnosť spomaľovania horenia (a dokonalého spaľovania) bude klesať spoločne s klesajúcim počtom atómov brómu na molekule benzénu. V dôsledku toho je možné predpokladať, že aj čiastočná dehalogenácia pôdy kontaminovanej hexabrómbenzénom by následne umožňovala jej jednoduchšiu likvidáciu v ohni (s menším rizikom vzniku toxickjších produktov nedokonalého spaľovania).

Pri S-sérii experimentov bol vo všetkých vzorkách v rôznych kvantitách veľmi pravdepodobne identifikovaný jeden kongenér pentabrómbenzénu a jeden kongenér tetrabrómbenzénu.



Obrázok 28: Chromatografický záznam identifikovaných degradačných produktov hexabromobenzénu získaný pri analýze koncentrovaného výluhu z kolónky na extrakciu v pevnej fáze vzorky S3_A. Záznam na obrázku pochádza z plynovej chromatografie.

V P-sérii experimentov bolo možné vo všetkých vzorkách identifikovať v rôznych kvantitách jeden kongenér pentabromobenzénu, dva kongenéry tetrabromobenzénu a tiež jeden kongenér tribromobenzénu. V prípade tribromobenzénu v P-sérii experimentov bolo možné vykonať aj približný odhad jeho množstva vo vzorkách. Na základe tohto odhadu bolo zistené, že kvantita tribromobenzénu kopíruje výsledky účinnosti eliminácie hexabromobenzénu uvedené v tabuľke 12. Najväčšie množstvo tribromobenzénu sa tak pozorovalo vo vzorke P1_C (84,1 %-ný pokles koncentrácie HBB oproti slepej vzorke), menšie vo vzorke P2_C (76,0 %-ný pokles koncentrácie HBB oproti slepej vzorke) a najmenej vo vzorke P3_C (66,2 %-ný pokles koncentrácie HBB oproti slepej vzorke).

Rovnako ako je spomenuté pri eliminácii 2,4,4'-trichlórbifenyly (podkapitola 10.3.3.2), identifikácia a lepšia kvantifikácia nových degradačných produktov pri P-sérii experimentov môže súvisieť so zakoncentrovaním zásobných roztokov polutantov, ktoré boli použité pri kontaminácii ďalšieho kilogramu praného morského piesku. Na základe uvedenej informácie je možné predpokladať, že v oboch sériách experimentov boli prítomné rovnaké degradačné produkty, avšak pri S-sérii experimentov sa tieto produkty nachádzali pod medzou detekcie použitého prístroja. Podobne mohli byť vo všetkých vzorkách prítomné aj ďalšie degradačné produkty hexabrombenzénu.

10.4 Výsledky experimentov zameraných na kinetiku eliminácie modelových kontaminantov kombináciou účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa

Po úspešnom dokončení a analyzovaní všetkých výsledkov ostrých experimentov zameraných na degradáciu modelových polutantov z kontaminovaného morského piesku (kombináciou účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa) bolo možné vybrať vzorku (systém) s najlepšimi výsledkami a vykonať na nej štúdiu kinetiky eliminácie samotných kontaminantov. Po dôkladnom zvážení výsledkov uvedených v podkapitole 10.3 bola na tento účel zvolená vzorka s označením S3_A.

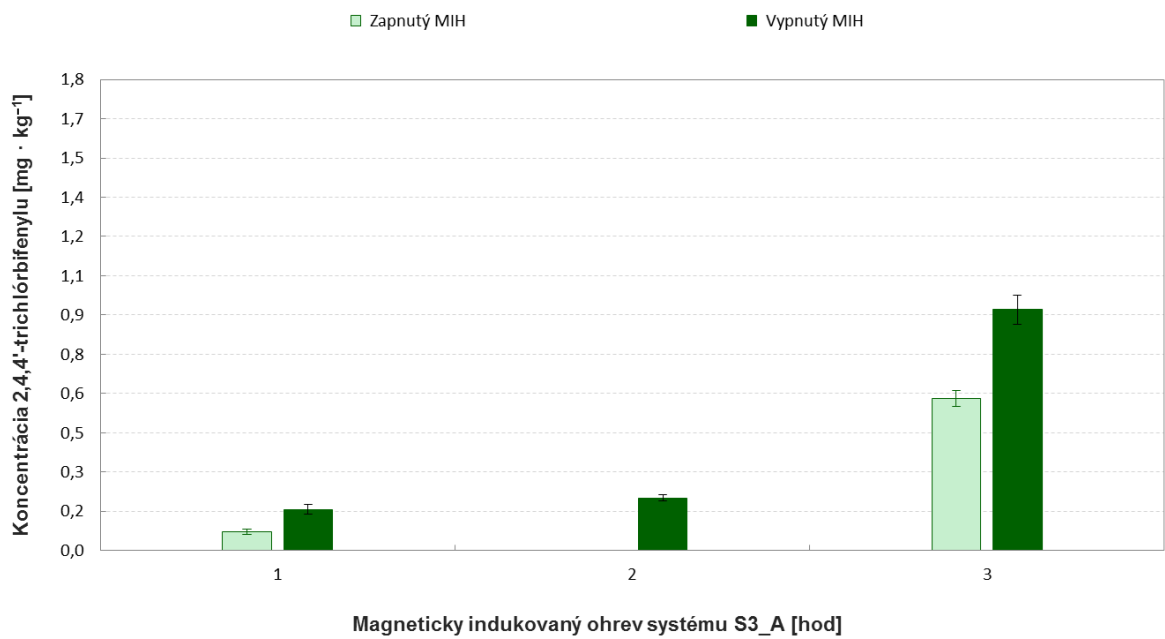
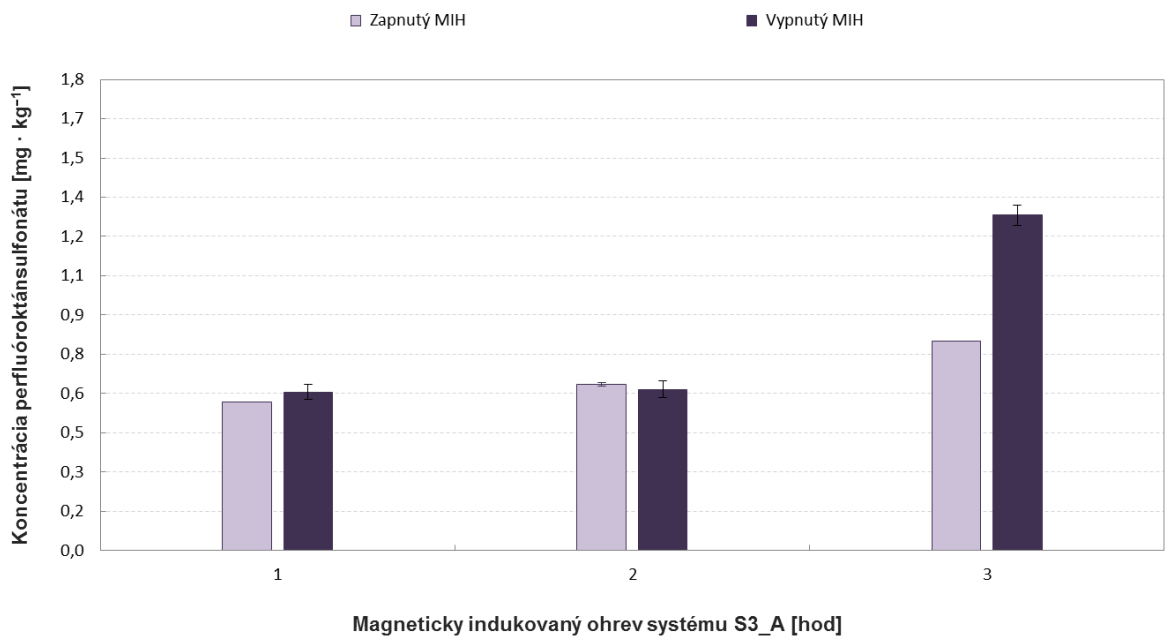
Experimentálna sústava s označením S3_A bola pôvodne zahrievaná 3 hodiny nízkofrekvenčným magnetickým poľom. Za účelom porovnania kinetiky eliminácie vybraných perzistentných halogénovaných organických látok bol v danom systéme tento magneticky indukovaný ohrev skrátený na jednu a dve hodiny. Ostatné parametre systému (navážka mikročastíc kovového železa, objem aplikovanej destilovanej vody) ostali bez zmeny a ich popis je naďalej uvedený v tabuľke 6 podkapitoly 10.2.1.1. Spracovanie a analýza vzoriek zostalo rovnaké ako v predchádzajúcej podkapitole (10.3).

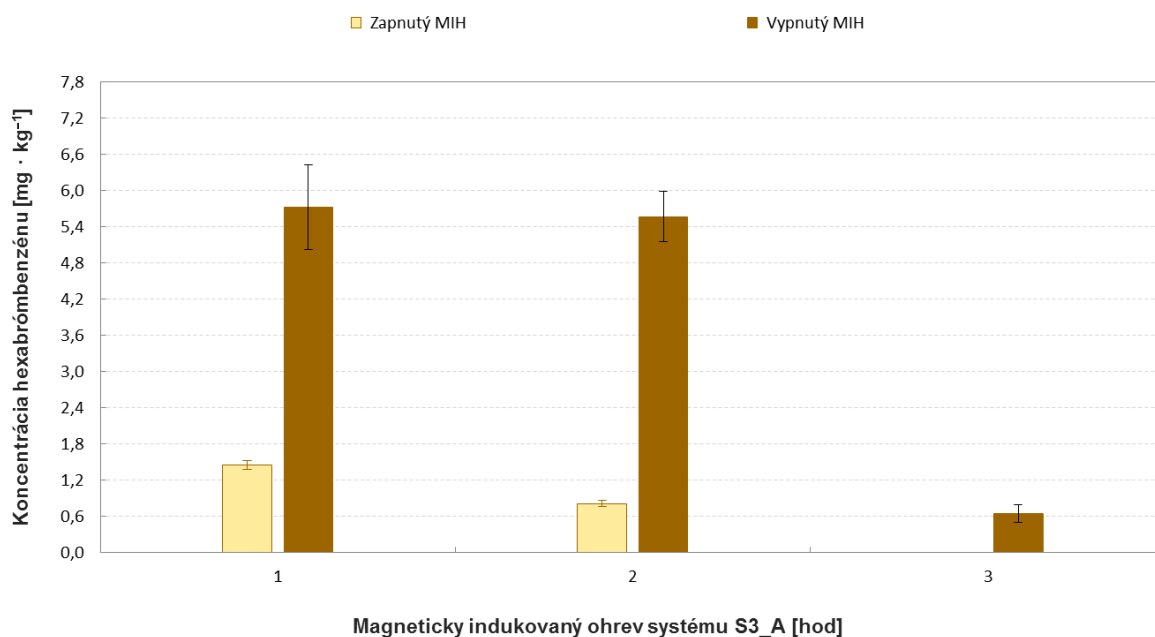
V nasledujúcej tabuľke 13 s obrázkom 29 sa nachádzajú výsledky z kinetického priebehu eliminácie modelových kontaminantov pri použití experimentálnych podmienok systému s označením S3_A. S ohľadom na to, že kompletný trojhodinový magneticky indukovaný ohrev daného systému bol vykonaný v rámci prechádzajúcej skupiny pokusov (viď. podkapitola 10.3.1), boli v tejto časti práce uskutočnené len experimenty s jedno- a dvojhodinovým MIH. Z uvedeného dôvodu obsahuje trojhodinový ohrev v tabuľke symbol hviezdičky⁹⁴.

⁹⁴ Symbol hviezdičky sa z rovnakého dôvodu nachádza aj v tabuľke 14.

Tabuľka 13: Tabuľka s výsledkami kinetického priebehu eliminácie modelových kontaminantov pri použití experimentálnych podmienok systému s označením S3_A v nízkofrekvenčnom magnetickom poli. Tabuľka popisuje stanovené kvantifikované hodnoty koncentrácií halogénovaných polutantov z vykonaných odberov (extrakcií) pri jednotlivých časových dĺžkach magneticky indukovaného ohrevu systému S3_A (vždy v porovnaní so slepou vzorkou).

| MAGNETICKY INDUKOVANÝ OHREV SYSTÉMU S3_A [HOD] | | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | 1 | | 2 | | 3* | |
| EXTERNÉ STRIEDAVÉ NÍZKOFREKVENČNÉ MAGNETICKÉ POLE | | | | | | |
| | ZAP. | VYP. | ZAP. | VYP. | ZAP. | VYP. |
| KONCENTRÁCIA PFOS V EXTRAKTE [mg · kg ⁻¹] | | | | | | |
| odber I | 0,57 | 0,63 | 0,63 | 0,65 | 0,80 | 1,32 |
| odber II | 0,57 | 0,58 | 0,64 | 0,58 | 0,80 | 1,24 |
| priemerná hodnota | 0,57 | 0,60 | 0,63 | 0,62 | 0,80 | 1,28 |
| smerodajná odchýlka | ± 0,00 | ± 0,03 | ± 0,01 | ± 0,03 | ± 0,00 | ± 0,04 |
| KONCENTRÁCIA 2,4,4'-TCB V EXTRAKTE [mg · kg ⁻¹] | | | | | | |
| odber I | 0,08 | 0,17 | 0,00 | 0,19 | 0,06 | 0,98 |
| odber II | 0,06 | 0,14 | 0,00 | 0,21 | 0,00 | 0,86 |
| priemerná hodnota | 0,07 | 0,16 | 0,00 | 0,20 | 0,03 | 0,92 |
| smerodajná odchýlka | ± 0,01 | ± 0,02 | ± 0,00 | ± 0,01 | ± 0,03 | ± 0,06 |
| vyrchané množstvo | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,55 | 0,00 |
| korigovaná hodnota | 0,07 | 0,16 | 0,00 | 0,20 | 0,58 | 0,92 |
| KONCENTRÁCIA HBB V EXTRAKTE [mg · kg ⁻¹] | | | | | | |
| odber I | 1,38 | 6,42 | 0,87 | 5,98 | 0,03 | 0,60 |
| odber II | 1,52 | 5,02 | 0,76 | 5,14 | 0,08 | 0,79 |
| priemerná hodnota | 1,45 | 5,72 | 0,81 | 5,56 | 0,06 | 0,69 |
| smerodajná odchýlka | ± 0,07 | ± 0,70 | ± 0,06 | ± 0,42 | ± 0,02 | ± 0,10 |





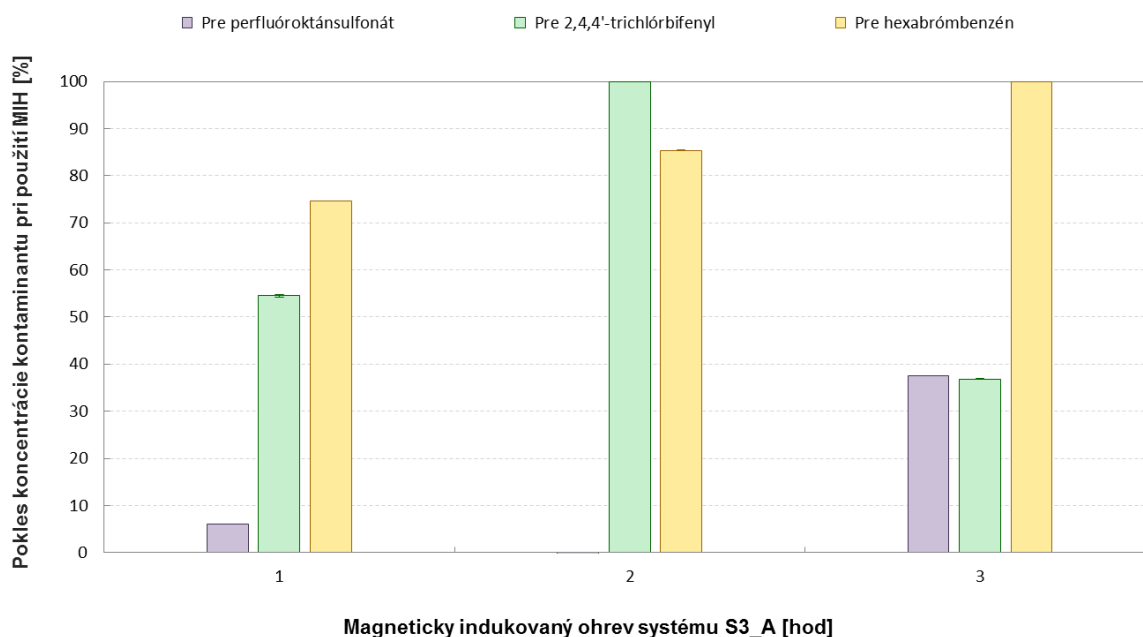
Obrázok 29: Grafické vyjadrenie výsledkov kinetického priebehu eliminácie modelových kontaminantov pri použití experimentálnych podmienok systému s označením S3_A v nízkofrekvenčnom magnetickom poli. Hore pre perfluóroktánsulfonát, uprostred pre 2,4,4'-trichlórbifenylyl a dole pre hexabromobenzén. Zobrazené grafy popisujú priemernú hodnotu kvantifikovanej koncentrácie polutantov [$\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$] v závislosti na type vykonaného experimentu. Tmavšie stĺpce v grafe predstavujú vždy slepú vzorku k danej časovej dĺžke magneticky indukovaného ohrevu systému.

10.4.1 Diskusia kinetiky eliminácie modelových kontaminantov

S ohľadom na spracovanie a vyhodnotenie výsledkov uvedených v podkapitole 10.3 bol aj pri tejto sérii experimentov vypočítaný pokles koncentrácie modelového kontaminantu pri použití magneticky indukovaného ohrevu sústavy η [%] (pre jednotlivé časové dĺžky MIH systému s označením S3_A). Uvedený výpočet účinnosti eliminácie polutantov je identický s výpočtom popísaným v podkapitole 10.3.3. Výsledky sa nachádzajú v nasledujúcej tabuľke 14 a v grafickom spracovaní na obrázku 30.

Tabuľka 14: Tabuľka s vypočítanými hodnotami percentuálneho poklesu koncentrácie modelových kontaminantov η pri použití magneticky indukovaného ohrevu systému s označením S3_A. Tabuľka popisuje výsledky pre rôzne časové dĺžky MIH uvedeného systému.

| typ použitých nanočastíc kovového železa: | | NANOFER STAR | | |
|---|------------|--------------|------------|------------|
| systém / vzorka: | | S3_A | | |
| magneticky indukovaný ohrev vzorky [hod]: | | 1 | 2 | 3* |
| približná teplota vzorky [°C]: | | 75,7 | 76,8 ± 1,5 | 75,9 ± 1,4 |
| η [%] | PFOS | 6,06 | – | 37,52 |
| | 2,4,4'-TCB | 54,50 | 100,00 | 36,86 |
| | HBB | 74,69 | 85,38 | 100,00 |



Obrázok 30: Grafické vyjadrenie poklesov koncentrácií modelových kontaminantov počas rôznych časových dĺžok magneticky indukovaného ohrevu systému s označením S3_A v zvolených podmienkach experimentov. Zobrazené grafy popisujú mieru účinnosti eliminácie polutantov (v závislosti na časovej dĺžke MIH systému S3_A) pri kombinácii účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa. Smerodajné odchýlky v grafoch boli vybrané na základe vypočítanej priemernej smerodajnej odchýlky jednotlivých časových dĺžok MIH uvedených v tabuľke 13 (respektíve v prípade trojhodinového ohrevu v tabuľke 10).

Výsledky kinetického priebehu (účinnosti) eliminácie modelových kontaminantov pri použití magneticky indukovaného ohrevu sústavy s označením S3_A v tabuľke 14

poukázali na rôznorodé chovanie konkrétnych študovaných kontaminantov z hľadiska percentuálneho poklesu ich koncentrácie (hoci teploty sústav si boli vzájomne blízke). Spočiatku najmenšiu mieru poklesu koncentrácie polutantu vykazoval veľmi stabilný perfluóroktánsulfonát – jedna hodina MIH pri najnižších teplotách (oproti všetkým ostatným testovaným vzorkám) vykazovala mieru eliminácie len 6,06 %, pričom pri experimente s dvojhodinovým ohrevom systému S3_A nebola pozorovaná vôbec (v dôsledku veľmi nízkej miery odstránenia polutantu⁹⁵). Najväčšia miera eliminácie PFOS (zo všetkých vzoriek) bola pozorovaná až pri trojhodinovom MIH systéme S3_A (37,5 %). Trojhodinový ohrev predstavuje pomerne veľký skok v odstraňovaní, ktorý je daný predovšetkým vysokou stanovenou koncentráciou PFOS v slepej vzorke. Výsledky jedno- a dvojhodinového MIH môžu byť navyše mierne skreslené s ohľadom na pokles koncentrácie PFOS v použítom morskom piesku (viď. podkapitola 10.3.3.1). Napriek tomu je možné predpokladať, že pri ďalších dlhodobjších ohrevoch experimentálnej sústavy by bolo možné pozorovať zvýšený pokles koncentrácie PFOS (napríklad z dôvodov, ktoré sú rovnako bližšie uvedené v podkapitole 10.3.3.1).

Najvýraznejší odklon od očakávaného (priamo úmerného) kinetického priebehu eliminácie (pri použití magneticky indukovaného ohrevu systému) bolo možné pozorovať pri percentuálnom poklese koncentrácie 2,4,4'-trichlórbifenyly. Pri jednohodinovom MIH vzorky S3_A bol pozorovaný pokles koncentrácie 2,4,4'-TCB o 54,5 %, pričom zo sústavy vyprchalo len veľmi malé množstvo kontaminantu. Pri experimente s dvojhodinovým MIH vzorky S3_A bolo možné pozorovať, že eliminácia prítomného kontaminantu dosiahla až 100 %. Vzhľadom na vyššiu koncentráciu 2,4,4'-TCB v použítom morskom piesku⁹⁶ ide o veľmi dobrý výsledok. V danej sústave nebolo navyše detegované žiadne vyprchávanie kontaminantu zo vzorky. Pri trojhodinovom ohreve systéme S3_A bola miera odstránenia polutantu najnižšia (36,9 %), pričom zo vzorky vyprchala viac než polovica pôvodne plánovanej koncentrácie kontaminantu (1 mg na kilogram morského piesku).

Na základe získaných výsledkov (vrátane výsledkov uvedených v podkapitole 10.3) je možné predpokladať, že pri dlhodobých magneticky indukovaných ohrevoch sústavy začne prevládať nad plánovanou degradáciou 2,4,4'-trichlórbifenyly jeho vyprchávanie zo vzorky. Z uvedeného dôvodu sú na degradáciu 2,4,4'-TCB pravdepodobne vhodnejšie primerane dlhé MIH pri nižších teplotách (skôr než krátke a intenzívne ohrevy), pričom dlhodobějšíe ohrevy pri nižších i vyšších teplotách môžu byť voči plánovanej degradácii daného kontaminantu až kontraproduktívne.

⁹⁵ Priemerné hodnoty koncentrácií ostrej a slepej vzorky boli takmer identické (viď. tabuľka 13).

⁹⁶ Viď. podkapitola 10.3.3.2.

Najlepší priamo úmerný kinetický priebeh eliminácie (pri použití magneticky indukovaného ohrevu systému) bol pozorovaný pri percentuálnom poklese koncentrácie hexabrombenzénu. Už počas experimentov s jednohodinovým MIH vzorky S3_A (pri najnižších teplotách oproti ostatným vzorkám) bolo možné pozorovať výrazný pokles koncentrácie HBB (o 74,7 %). Tento pokles dokonca prekonal percentuálne poklesy HBB pri trojhodinovom MIH systéme, ktorý obsahoval nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P a tiež pracovali s koncentrovanejším pieskom⁹⁷. Pri dvojhodinovom MIH vzorky S3_A sa táto eliminácia zvýšila na 85,4 %, pričom pri trojhodinovom ohreve dosiahla až 100 %. Z hľadiska dekontaminácie ide o výborné výsledky, ktoré naznačujú, že odstraňovanie HBB je priamo úmerné voči časovej dĺžke MIH. Na vysoké poklesy koncentrácie daného polutantu sú pritom postačujúce aj relatívne krátke časové dĺžky samotného ohrevu (aj pri využití menej reaktívnej formy nZVI typu NANOFER STAR).

⁹⁷ Vid'. podkapitola 10.3.3.

11 Záver

Predkladaná diplomová práca predstavuje pilotnú štúdiu v oblasti degradácie vybraných skupín perzistentných halogénovaných organických látok z umelo kontaminovaného morského piesku (pevného substrátu) kombináciou účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného (elektro)magnetického poľa. Látky, ktorými sa daná práca zaoberá, spadajú medzi často detegované, problematcky odbúrateľné a toxické kontaminanty životného prostredia s bioakumulačnými schopnosťami. V práci je študovaná degradácia celosvetovo rozšíreného perfluóroktánsulfonátu (zo skupiny per- a polyfluór(alkyl)ovaných látok), 2,4,4'-trichlórbifenyly (skupina polychlórovaných bifenylov) a hexabrómbenzénu (zo skupiny brómovaných spomaľovačov horenia).

Výsledky práce naznačili, že kombináciou účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa je možné dosiahnuť menej výrazné poklesy koncentrácie perfluóroktánsulfonátu (spojené pravdepodobne skôr so zrýchlením kinetiky imobilizácie daného polutantu do prítomných nZVI) a signifikantné poklesy koncentrácie 2,4,4'-trichlórbifenyly s hexabrómbenzénom. S ohľadom na vyprchávanie 2,4,4'-TCB zo vzorky počas jej magneticky indukovaného ohrevu mali pri jeho eliminácii všeobecne lepšie výsledky krátkodobé a intenzívne MIH. Ešte lepšie výsledky boli zistené pri dostatočne dlhom MIH pri nižších teplotách, v priebehu ktorých nestihlo vyprchávanie 2,4,4'-TCB zo vzorky prevážiť nad očakávaným degradačným procesom. Najslubnejšie výsledky vykazovala eliminácia HBB, pri ktorej stačil na výrazný pokles jeho koncentrácie aj kratší MIH pri nižších teplotách. Kinetickým priebehom účinnosti eliminácie bolo pritom naznačené, že pri predlžovaní časovej dĺžky MIH je možné zvýšiť mieru odstránenia daného polutantu. Pri eliminácii 2,4,4'-TCB s HBB boli identifikované aj degradačné produkty, ktoré boli tvorené menej halogénovanými formami týchto látok. Zaznamenaná bola tiež prítomnosť kompletne dechlórovaného bifenyly.

Predkladaná diplomová práca ponúka základy pre viacero ďalších štúdií, ktoré môžu byť zamerané napríklad na vylepšenie stanovených podmienok degradačných experimentov s cieľom dosiahnutia lepšej degradácie vybraných látok (napríklad použitím paladizovaných alebo sulfidizovaných nanočastíc kovového železa, refluxom vodných pár do systému či priebežným znižovaním hodnoty pH sústavy), alebo môžu byť zamerané na otestovanie degradácie ďalších polutantov zo skupiny perzistentných halogénovaných organických látok. Pozornosť môže byť smerovaná aj na lepšie pochopenie prebiehajúcich dejov či na zlepšenie analytickej časti práce (počnúc kvantifikáciou a identifikáciou degradačných produktov a/alebo rozšírením série slepých vzoriek).

12 Summary

The presented Master's thesis represents a pilot study in the field of degradation of selected groups of persistent halogenated organic compounds contained in artificially contaminated sea sand (as solid substrate) by a combination of nanoscale zero-valent iron particles and a low-frequency (electro)magnetic field. The compounds dealt with in this work are among the often detected, hardly degradable, and toxic environmental contaminants with bioaccumulation ability. The degradation of the worldwide spread perfluorooctanesulfonate (from the group of per- and polyfluoroalkyl substances, 2,4,4'-trichlorobiphenyl (from the group of polychlorinated biphenyls), and hexabromobenzene (from the group of brominated flame retardants) is studied within this work.

The results indicated that by combining the effect of nanoscale zero-valent iron particles and the low-frequency magnetic field it is possible to achieve less significant decreases in the concentration of perfluorooctanesulfonate (which is probably more associated with the kinetic acceleration of immobilization of pollutant into the present NZVI particles) and significant decreases in 2,4,4'-trichlorobiphenyl with hexabromobenzene. Due to the volatility of 2,4,4'-TCB from the sample during its magnetically induced heating, short-term and intense MIH had generally better results in its elimination. Even better results were found with sufficiently long MIH at lower temperatures, during which the evaporation of 2,4,4'-TCB from the sample did not prevail over the expected degradation process. The most promising results were shown by the elimination of HBB, in which even a shorter MIH with lower temperatures was sufficient for a significant decrease in its concentration. The kinetic course of the elimination efficiency indicated that it was possible to increase the rate of removing a given pollutant by prolonging the time duration of MIH. Degradation products of less halogenated forms of 2,4,4'-TCB with HBB have also been identified. The presence of completely dechlorinated biphenyl has also been detected.

The presented Master's thesis offers the basis for multiple further studies, which can be focused on improving the set conditions of degradation experiments to achieve better degradation of selected substances (for example using palladium- or sulfur-doped nanoscale zero-valent iron particles, reflux of water vapor, or continuously lowering the pH of the system), or can be focused on testing the degradation of other pollutants from the group of persistent halogenated organic substances. Attention may also be directed to a better understanding of the ongoing processes or to an improvement of the analytical part of the study (starting with the quantification and identification of degradation products and/or the extension of a series of blanks).

Zoznam použitej literatúry

1. HOLÝ, P.: U vody o vodě. *Chem. Listy*, **2013**, **107 (7)**, s. 517, ISSN 1213-7103.
2. ALDER, A. C., HÄGGBLUM, M. M., OPPENHEIMER, S. R., YOUNG, L. Y.: Reductive dechlorination of polychlorinated biphenyls in anaerobic sediments. *Environ. Sci. Technol.*, **1993**, **27 (3)**, pp. 530–538, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es00040a012.
3. EZECHIÁŠ, M., COVINO, S., CAJTHAM, T.: Ecotoxicity and biodegradability of new brominated flame retardants: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2014**, **110**, pp. 153–167, ISSN 0147-6513, doi: 10.1016/j.ecoenv.2014.08.030.
4. LAMMEL, G., AUDY, O., BASIS, A., EFSTATHIOU, C., ELEFThERiADIS, C., KOHOUTEK, J., KUKUČKA, P., MULDER, M. D., PŘIBYLOVÁ, P., PROKEŠ, R., RUSINA, T. P., SAMARA, C., SOFUOGLU, A., SOFUOGLU, S. C., TAŞDEMİR, Y., VASSILATOU, V., VOUTSA, D., VRANA, B.: Air and seawater pollution and air-sea gas exchange of persistent toxic substances in the Aegean Sea: Spatial trends of PAHs, PCBs, OCPs and PBDEs. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2015**, **22 (15)**, pp. 11301–11313, ISSN 1614-7499, doi: 10.1007/s11356-015-4363-4.
5. PANÁČEK, A., BALZEROVÁ, A.: Základy toxikologie a ekotoxikologie. *Skripta*, 1. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, **2013**, s. 39–44, ISBN 978-80-244-3913-6.
6. LERCHE, D., VAN DE PLASSCHE, E., SCHWEGLER, A., BALK, F.: Selecting chemical substances for the UN-ECE POP Protocol. *Chemosphere*, **2002**, **47 (6)**, pp. 617–630, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/S0045-6535(02)00028-0.
7. MUIR, D. C. G., HOWARD, P. H.: Are there other persistent organic pollutants? A challenge for environmental chemists. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, **40 (23)**, pp. 7157–7166, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es061677a.
8. HARANCZYK, M., URBASZEK, P., NG, E. G., PUZYN, T.: Combinatorial × computational × cheminformatics (C³) approach to characterization of congeneric libraries of organic pollutants. *J. Chem. Inf. Model.*, **2012**, **52 (11)**, pp. 2902–2909, ISSN 1549-9596, doi: 10.1021/ci300289b.
9. CAIMING, T., JIANHUA, T., YUJUAN, F., KE, Z., ZHIQIANG, Y., XIANZHI, P.: Quantitative and semiquantitative analyses of hexa-mix-chlorinated/brominated

- benzenes in fly ash, soil and air using gas chromatography-high resolution mass spectrometry assisted with isotopologue distribution computation. *Environ. Pollut.*, **2019**, **255 (Pt 2)**, A. 113162, ISSN 0269-7491, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113162.
10. SUN, M., AREVAL, E., STRYNAR, M., LINDSTROM, A., RICHARDSO, M., KEARNS, B., PICKETT, A., SMITH, C., KNAPPE, D. R. U.: Legacy and emerging perfluoroalkyl substances are important drinking water contaminants in the Cape Fear River watershed of North Carolina. *Environ. Sci. Technol. Lett.*, **2016**, **3 (12)**, pp. 415–419, ISSN 2328-8930, doi: 10.1021/acs.estlett.6b00398.
 11. MENG, Y., ZHANG, H., QIU, Y., DU, X., NIU, D., LU, Z., ZHU, Z., ZHAO, J., YIN, D.: Seasonal distribution, gas-particle partitioning and inhalation exposure of brominated flame retardants (BFRs) in gas and particle phases. *Environ. Sci. Eur.*, **2019**, **31**, A. 61, ISSN 2190-4715, doi: 10.1186/s12302-019-0257-2.
 12. DE LA TORRE, A., NAVARRO, I., SANZ, P., DE LOS ÁNGELES MARTÍNEZ, M.: Organophosphate compounds, polybrominated diphenyl ethers and novel brominated flame retardants in European indoor house dust: Use, evidence for replacements and assessment of human exposure. *J. Hazard. Mater.*, **2020**, **382**, A. 121009, ISSN 0304-3894, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121009.
 13. DIAMOND, M. L., MELYMUK, L., CSISZAR, S. A., ROBSON, M.: Estimation of PCB stocks, emissions, and urban fate: Will our policies reduce concentrations and exposure? *Environ. Sci. Technol.*, **2010**, **44 (8)**, pp. 2777–2783, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es9012036.
 14. SIMOND, A. E., HOUDE, M., LESAGE, V., MICHAUD, R., ZBINDEN, D., VERREAULT, J.: Associations between organohalogen exposure and thyroid- and steroid-related gene responses in St. Lawrence Estuary belugas and minke whales. *Mar. Pollut. Bull.*, **2019**, **145**, pp. 174–184, ISSN 0025-326X, doi: 10.1016/j.marpolbul.2019.05.029.
 15. FERNIE, K. J., LETCHER, R. J.: Waste-water treatment plants are implicated as an important source of flame retardants in insectivorous tree swallows (*Tachycineta bicolor*). *Chemosphere*, **2018**, **195**, pp. 29–39, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.12.037.

16. DE WIT, C. A., HERZKE, D., VORKAMP, K.: Brominated flame retardants in the Arctic environment – trends and new candidates. *Sci. Total Environ.*, **2010**, **408** (15), pp. 2885–2918, ISSN 0048-9697, doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.08.037.
17. DE WIT, C. A.: An overview of brominated flame retardants in the environment. *Chemosphere*, **2002**, **46** (5), pp. 583–624, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/S0045-6535(01)00225-9.
18. OCELKA, T., OCEÁNSKÝ, J., KURKOVÁ, R., MÍČANÍK, T., KAČER, P.: Zhášeče hoření, jejich výskyt v prostředí a metody měření. *Chem. Listy*, **2017**, **111** (2), s. 149–155, ISSN 1213-7103.
19. FILIP, J., KARLICKÝ, F., MARUŠÁK, Z., LAZAR, P., ČERNÍK, M., OTYEPKA, M., ZBOŘIL, R.: Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent iron with water: Mechanism and kinetics. *J. Phys. Chem. C*, **2014**, **118** (25), pp. 13817–13825, ISSN 1932-7455, doi: 10.1021/jp501846f.
20. ZBOŘIL, R., ANDRLE, M., OPLUSTIL, F. MACHALA, L., TUČEK, J., FILIP, J., MARUŠÁK, Z., SHARMA, V. K.: Treatment of chemical warfare agents by zero-valent iron nanoparticles and ferrate(VI)/(III) composite. *J. Hazard. Mater.*, **2012**, **211–212** (SI), pp. 126–130, ISSN 0304-3894, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.10.094.
21. YAN, W., LIEN, H.-L., KOEL, B. E., ZHANG, W.-X.: Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environ. Sci.: Processes Impacts*, **2013**, **15** (1), pp. 63–77, ISSN 2050-7895, doi: 10.1039/C2EM30691C.
22. SOUKUPOVÁ, J., ZBOŘIL, R., MEDŘÍK, I., FILIP, J., ŠAFÁŘOVÁ, K., LEDL, R., MAŠLÁŇ, M., NOSEK, J., ČERNÍK, M.: Highly concentrated, reactive and stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles: Direct surface modification and site application. *Chem. Eng. J.*, **2015**, **262**, pp. 813–822, ISSN 1385-8947, doi: 10.1016/j.cej.2014.10.024.
23. MUELLER, N. C., BRAUN, J., BRUNS, J., ČERNÍK, M., RISSING, P., RICKERBY, D., NOWACK, B.: Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2012**, **19** (2), pp. 550–558, ISSN 1614-7499, doi: 10.1007/s11356-011-0576-3.
24. ZHEN, X., TANG, J., XIE, Z., WANG, R., HUANG, G., ZHENG, Q., ZHANG, K., SUN, Y., TIAN, C., PAN, X., LI, J., ZHANG, G.: Polybrominated diphenyl ethers

- (PBDEs) and alternative brominated flame retardants (aBFRs) in sediments from four bays of the Yellow Sea, North China. *Environ. Pollut.*, **2016**, **213**, pp. 386–394, ISSN 0269-7491, doi: 10.1016/j.envpol.2016.02.042.
25. MATLOCHOVÁ, A., PLACHÁ, D., RAPANTOVÁ, N.: The application of nanoscale materials in groundwater remediation. *Pol. J. Environ. Stud.*, **2013**, **22 (5)**, pp. 1401–1410, ISSN 1230-1485.
 26. BLÁHA, V., CÍSAŘOVÁ, K., ČECHOVSKÁ, L., ČEJKOVSKÁ, A., ČERNÍK, M., ČERNÍKOVÁ, M., HRABÁK, P., HRABAL, J., JANOŠ, P., JIRKŮ, V., KABÁTNÍK, P., KLÍMKOVÁ, Š., KOZLER, J., KŘIKLAVOVÁ, L., KVAPIL, P., KUBRICHT, J., LACINOVÁ, L., LEDERER, T., MASÁK, J., NĚMEČEK, J., NOSEK, J., PACHEROVÁ, P., PITRÁK, M., POLÁCH, L., PROCHÁZKA, M., RODOVÁ, A., SCHREIBEROVÁ, O., ŠEVCŮ, A., ŠUPÍKOVÁ, I., ŠURÁŇOVÁ, R., TRÖGL, J., VÁŇA, V., VOZDECKÁ, K., ZEMAN, J.: Chemicky podporované in situ sanační technologie. *Editor: Miroslav ČERNÍK*, 1. vyd. Praha, Liberec: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze ve spolupráci s Technickou univerzitou v Liberci, **2010**, s. 63–69, ISBN 978-80-7080-767-5.
 27. SUN, Y.-P., LI, X., CAO, J., ZHANG, W.-X., WANG, H. P.: Characterization of zero-valent iron nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **120 (1–3)**, pp. 47–56, ISSN 0001-8686, doi: 10.1016/j.cis.2006.03.001.
 28. YECHESKEL, Y., DROR, I., BERKOWITZ, B.: Catalytic degradation of brominated flame retardants by copper oxide nanoparticles. *Chemosphere*, **2013**, **93 (1)**, pp. 172–177, ISSN 0045-653, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.05.026.
 29. ISRAELACHVILI, J. N.: Intermolecular and surface forces. 3rd ed. San Diego, California: Elsevier Academic Press, **2011**, pp. 415–416, ISBN 978-0-12-391927-4.
 30. KARAMANI, A. A., DOUVALIS, A. P., STALIKAS, C. D.: Zero-valent iron/iron oxide-oxyhydroxide/graphene as a magnetic sorbent for the enrichment of polychlorinated biphenyls, polyaromatic hydrocarbons and phthalates prior to gas chromatography–mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **2013**, **1271 (1)**, pp. 1–9, ISSN 0021-9673, doi: 10.1016/j.chroma.2012.11.018.
 31. LI, L., FAN, M., BROWN, R. C., VAN LEEUWEN, J. H., WANG, J., WANG, W., SONG, Y., ZHANG, P.: Synthesis, properties, and environmental applications of

- nanoscale iron-based materials: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **2006**, **36 (5)**, pp. 405–431, ISSN 1064-3389, doi: 10.1080/10643380600620387.
32. BOBROWSKA-GRZESIK, E., CIBA, J., GROSSMAN, A., KLUCZKA, J., TROJANOWSKA, J., ZAŁOTAJKIN, M.: Chemical elements: Compendium. 1st pub. Český Těšín: 2 Theta, **2013**, p. 68, ISBN 978-80-86380-66-7.
33. LIU, Y., MAJETICH, S. A., TILTON, R. D., SHOLL, D. S., LOWRY, G. V.: TCE Dechlorination rates, pathways, and efficiency of nanoscale iron particles with different properties. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, **39 (5)**, pp. 1338–1345, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es049195r.
34. TIRPÁK, A.: Elektromagnetizmus. 2. opravené vyd. Bratislava: Iris, **2011**, s. 239, 241, 244–245, 265–268, 272–273, 313, 353–354, 356–358, 377, 379, 384–385, 422, ISBN 978-80-89238-46-0.
35. SEDLÁK, B., ŠTOLL, I.: Elektřina a magnetismus. 3. vyd. Praha: Univerzita Karlova v Praze, nakladatelství Karolinum, **2012**, s. 188–189, 219–220, 228–229, 278, 349, ISBN 978-80-246-2198-2.
36. ATKINS, P. W., DE PAULA, J.: Fyzikální chemie. *Překlad: Lidmila BARTOVSKÁ*, 1. české vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, **2013**, s. 320, 490, 686, 688, ISBN 978-80-7080-830-6.
37. SPALDIN, N. A.: Magnetic materials: fundamentals and applications. 2nd ed. Cambridge: Cambridge University Press, **2011**, pp. 10, 14, 16, 18–20, 30, 79, 81–82, 88, 145, 147–148, ISBN 978-0-521-88669-7.
38. HOUSECROFT, C. E., SHARPE, A. G.: Anorganická chemie. *Překlad: Ondřej BENEŠ*, 1. české vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, **2014**, s. 581, 629, 668, 685–686, ISBN 978-80-7080-872-6.
39. IEEE MAGNETICS SOCIETY with permission from GOLDFARB, R. B., FICKETT, F. R.: Magnetic Units. **1985**, *NBS Special Publication 696*, U.S. Department of Commerce, National Bureau of Standards, Boulder, Colorado. Online: ieemagnetics.org/index.php?option=com_content&view=article&id=118&Itemid=107 [cit. 9.8.2020].

40. DORMANN, J. L., FIORANI, D., TRONC, E.: Magnetic relaxation in fine-particle systems in *Adv. Chem. Phys*, **98**. Edited by Ilya Prigogine and Stuart A. Rice. New York: John Wiley & Sons, Inc., **1997**, p. 283, ISBN 978-0-470-14157-1.
41. OTYEPKA, M.: Struktura atomů a molekul. *Skripta*, dotisk 2. vyd. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, **2010**, s. 24, ISBN 978-80-244-2471-2.
42. KAŠLÍK, J., KOLAŘÍK, J., FILIP, J., MEDŘÍK, I., TOMANEC, O., PETR, M., MALINA, O., ZBOŘIL, R., TRATNYEK, P. G.: Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal. *Chem. Eng. J.*, **2018**, **354**, pp. 335–345, ISSN 1385-8947, doi:10.1016/j.cej.2018.08.015.
43. PHENRAT, T., SALEH, N. B., SIRK, K., KIM, H.-J., TILTON, R. D., LOWRY, G. V.: Stabilization of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions by anionic polyelectrolytes: adsorbed anionic polyelectrolyte layer properties and their effect on aggregation and sedimentation. *J. Nanopart. Res.*, **2008**, **10 (5)**, pp. 795–814, ISSN 1572-896X, doi: 10.1007/s11051-007-9315-6.
44. SUN, Y.-P., LI, X.-Q., ZHANG, W.-X., WANG, H. P.: A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, **2007**, **308 (1–3)**, pp. 60–66, ISSN 0927-7757, doi: 10.1016/j.colsurfa.2007.05.029.
45. KEN, D. S., SINHA, A.: Recent developments in surface modification of nano zero-valent iron (nZVI): Remediation, toxicity and environmental impacts. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.*, **2020**, **14**, A. 100344, ISSN 2215-1532, doi: 10.1016/j.enmm.2020.100344.
46. STEFANIUK, M., OLESZCZUK, P., OK, Y. S.: Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chem. Eng. J.*, **2016**, **287**, pp. 618–632, ISSN 1385-8947, doi: 10.1016/j.cej.2015.11.046.
47. REDDY, A. V. B., YUSOP, Z., JAAFAR, J., REDDY, Y. V. M., ARIS, A. B., MAJID, Z. A., TALIB, J., MADHAVI, G.: Recent progress on Fe-based nanoparticles: Synthesis, properties, characterization and environmental applications. *J. Environ. Chem. Eng.*, **2016**, **4 (3)**, pp. 3537–3553, ISSN 2213-3437, doi: 10.1016/j.jece.2016.07.035.

48. FAN, D., JOHNSON, G. O'B., TRATNYEK, P. G., JOHNSON, R. L.: Sulfidation of nano zerovalent iron (nZVI) for improved selectivity during in-situ chemical reduction (ISCR). *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, **50** (17), pp. 9558–9565, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/acs.est.6b02170.
49. FAN, D., LAN, Y., TRATNYEK, P. G., JOHNSON, R. L., FILIP, J., O'CARROLL, D. M., GARCIA, A. N., AGRAWAL, A.: Sulfidation of iron-based materials: A review of processes and implications for water treatment and remediation. *Environ. Sci. Technol.*, **2017**, **51** (22), pp. 13070–13085, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/acs.est.7b04177.
50. HAN, Y., YAN, W.: Reductive dechlorination of trichloroethene by zero-valent iron nanoparticles: Reactivity enhancement through sulfidation treatment. *Environ. Sci. Technol.*, **2016**, **50** (23), pp. 12992–13001, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/acs.est.6b03997.
51. ZHANG, Y., ZHI, Y., LIU, J., GHOSHAL, S.: Sorption of perfluoroalkyl acids to fresh and aged nanoscale zerovalent iron particles. *Environ. Sci. Technol.*, **2018**, **52** (11), pp. 6300–6308, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/acs.est.8b00487.
52. GONG, Y., GAI, L., TANG, J., FU, J., WANG, Q., ZENG, E. Y.: Reduction of Cr(VI) in simulated groundwater by FeS-coated iron magnetic nanoparticles. *Sci. Total Environ.*, **2017**, **595**, pp. 743–751, ISSN 0048-9697, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.03.282.
53. SU, Y., ADELEYE, A. S., KELLER, A. A., HUANG, Y., DAI, C., ZHOU, X., ZHANG, Y.: Magnetic sulfide-modified nanoscale zerovalent iron (S-nZVI) for dissolved metal ion removal. *Water Res.*, **2015**, **74**, pp. 47–57, ISSN 0043-1354, doi: 10.1016/j.watres.2015.02.004.
54. NAVE, C. R.: Solenoid in Electricity and Magnetism on HyperPhysics. Atlanta: Georgia State University, Department of Physics and Astronomy, **2017**. Online: hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/magnetic/solenoid.html [cit. 9.8.2020].
55. VÍCHOVÁ, V.: Vliv nízkofrekvenčního elektromagnetického pole na reaktivitu nanočástic kovového železa. *Diplomová práce (Mgr.)*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, přírodovědecká fakulta, **2019**, s 24–25, 32, 42–52, 55, 87, 98.

56. PHENRAT, T., KUMLOET, I.: Electromagnetic induction of nanoscale zerovalent iron particles accelerates the degradation of chlorinated dense non-aqueous phase liquid: Proof of concept. *Water Res.*, **2016**, **107**, pp. 19–28, ISSN 0043-1354, doi: 10.1016/j.watres.2016.10.035.
57. SRIRATTANA, S., PIAOWAN, K., LOWRY, G. V., PHENRAT, T.: Electromagnetic induction of foam-based nanoscale zerovalent iron (NZVI) particles to thermally enhance non-aqueous phase liquid (NAPL) volatilization in unsaturated porous media: Proof of concept. *Chemosphere*, **2017**, **183**, pp. 323–331, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/j.chemosphere.2017.05.114.
58. DAUB, K., ZHANG, X., WANG, L., QIN, Z., NOËL, J. J., WREN, J. C.: Oxide growth and conversion on carbon steel as a function of temperature over 25 and 80 °C under ambient pressure. *Electrochim. Acta*, **2011**, **56 (19)**, pp. 6661–6672, ISSN 0013-4686, doi: 10.1016/j.electacta.2011.05.047.
59. STOCKHOLM CONVENTION: All POPs listed in the Stockholm Convention. *Stockholm Convention website*, **2019**. Online: pops.int/TheConvention/ThePOPs/AllPOPs/tabid/2509/Default.aspx [cit. 25.7.2020].
60. MCDONOUGH BRAUNGART DESIGN CHEMISTRY, LLC in collaboration with ENVIRONMENTAL PROTECTION ENCOURAGEMENT AGENCY, GmbH: Banned Lists of Chemicals, Cradle to Cradle Certified^{CM} Product Standard – Version 3.0, **2012**. Online: c2c-centre.com/sites/default/files/C2CCertified_Banned_Lists_V3_121113.pdf [cit. 25.7.2020].
61. COVACI, A., HARRAD, S., ABDALLAH, M. A.-E., ALI, N., LAW, R. J., HERZKE, D., DE WIT, C. A.: Novel brominated flame retardants: A review of their analysis, environmental fate and behaviour. *Environ. Int.*, **2011**, **37 (2)**, pp. 532–556, ISSN 0160-4120, doi: 10.1016/j.envint.2010.11.007.
62. STOCKHOLM CONVENTION: History of the negotiations of the Stockholm Convention. *Stockholm Convention website*, **2019**. Online: pops.int/TheConvention/Overview/History/Overview/tabid/3549/Default.aspx [cit. 25.7.2020].
63. LEE, H.-J., JUNG, J.-H., KWON, J.-H.: Evaluation of the bioaccumulation potential of selected alternative brominated flame retardants in marine fish using *in vitro* metabolic transformation rates. *Sci. Total Environ.*, **2019**, **653**, pp. 1333–1342, ISSN 0048-9697, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.432.

64. CARLSSON, P., VRANA, B., SOBOTKA, J., BORGÅ, K., NIZZETTO, P. B., VARPE, Ø.: New brominated flame retardants and dechlorane plus in the Arctic: Local sources and bioaccumulation potential in marine benthos. *Chemosphere*, **2018**, **211**, pp. 1193–1202, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.07.158.
65. CONDER, J. M., HOKE, R. A., DE WOLF, W., RUSSELL, M. H., BUCK, R. C.: Are PFCAs bioaccumulative? A critical review and comparison with regulatory criteria and persistent lipophilic compounds. *Environ. Sci. Technol.*, **2008**, **42** (4), pp. 995–1003, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es070895g.
66. BETTS, K. S.: Perfluoroalkyl acids: What is the evidence telling us? *Environ. Health Perspect.*, **2007**, **115** (5), pp. 250–256, ISSN 1552-9924, doi: 10.1289/ehp.115-a250.
67. COUSINS, I. T., VESTERGREN, R., WANG, Z., SCHERINGER, M., MCLACHLAN, M. S.: The precautionary principle and chemicals management: The example of perfluoroalkyl acids in groundwater. *Environ. Int.*, **2016**, **94**, pp. 331–340, ISSN 0160-4120, doi: 10.1016/j.envint.2016.04.044.
68. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: What are PFCs and how do they relate to per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs)? *An official website of the United States government*, **2020**. Online: [epa.gov/pfas/what-are-pfcs-and-how-do-they-relate-and-polyfluoroalkyl-substances-pfas#pfas](https://www.epa.gov/pfas/what-are-pfcs-and-how-do-they-relate-and-polyfluoroalkyl-substances-pfas#pfas) [cit. 25.7.2020].
69. WANG, Z., COUSINS, I. T., SCHERINGER, M., BUCK, R. C., HUNGERBÜHLER, K.: Global emission inventories for C₄–C₁₄ perfluoroalkyl carboxylic acid (PFCA) homologues from 1951 to 2030, Part I: production and emissions from quantifiable sources. *Environ. Int.*, **2014**, **70**, pp. 62–75, ISSN 0160-4120, doi: 10.1016/j.envint.2014.04.013.
70. KEY, B. D., HOWELL, R. D., CRIDDLE, C. S.: Fluorinated organics in the biosphere. *Environ. Sci. Technol.*, **1997**, **31** (9), pp. 2445–2454, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es961007c.
71. GIESY, J. P., KANNAN, K.: Global distribution of perfluorooctane sulfonate in wildlife. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, **35** (7), pp. 1339–1342, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es001834k.

72. HANSEN, K. J., CLEMEN, L. A., ELLEFSON, M. E., JOHNSON, H. O.: Compound-specific, quantitative characterization of organic fluorochemicals in biological matrices. *Environ. Sci. Technol.*, **2001**, **35** (4), pp. 766–770, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es001489z.
73. MILLEY, S. A., KOCH, I., FORTIN, P., ARCHER, J., REYNOLDS, D., WEBER, K. P.: Estimating the number of airports potentially contaminated with perfluoroalkyl and polyfluoroalkyl substances from aqueous film forming foam: A Canadian example. *J. Environ. Manage.*, **2018**, **222**, pp. 122–131, ISSN 0301-4797, doi: 10.1016/j.jenvman.2018.05.028.
74. PAUL, A. G., JONES, K. C., SWEETMAN, A. J.: A first global production, emission, and environmental inventory for perfluorooctane sulfonate. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, **43** (2), pp. 386–392, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es802216n.
75. HIGGINS, C. P., FIELD, J. A., CRIDDLE, C. S., LUTHY, R. G.: Quantitative determination of perfluorochemicals in sediments and domestic sludge. *Environ. Sci. Technol.*, **2005**, **39** (11), pp. 3946–3956, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es048245p.
76. MARTIN, J. W., ASHER, B. J., BEESON, S., BENSKIN, J. P., ROSS, M. S.: PFOS or PreFOS? Are perfluorooctane sulfonate precursors (PreFOS) important determinants of human and environmental perfluorooctane sulfonate (PFOS) exposure? *J. Environ. Monit.*, **2010**, **12** (11), pp. 1979–2004, ISSN 1464-0325, doi: 10.1039/C0EM00295J.
77. ELANCHEZHIAN, S. S., PRABHU, S. M., KIM, Y., PARK, C. M.: Lanthanum-substituted bimetallic magnetic materials assembled carboxylate-rich graphene oxide nanohybrids as highly efficient adsorbent for perfluorooctanoic acid adsorption from aqueous solutions. *Appl. Surf. Sci.*, **2020**, **509**, A. 144716, ISSN 0169-4332, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.144716.
78. PREVEDOUROS, K., COUSINS, I. T., BUCK, R. C., KORZENIOWSKI, S. H.: Sources, fate and transport of perfluorocarboxylates. *Environ. Sci. Technol.*, **2006**, **40** (1), pp. 32–44, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es0512475.
79. JONES, P. D., HU, W., DE COEN, W., NEWSTED, J. L., GIESY, J. P.: Binding of perfluorinated fatty acids to serum proteins. *Environ. Toxicol. Chem.*, **2003**, **22** (11), pp. 2639–2649, ISSN 1552-8618, doi: 10.1897/02-553.

80. O'CARROLL, D. M., JEFFRIES, T. C., LEE, M. J., LE, S. T., YEUNG, A., WALLACE, S., BATTYE, N., PATCH, D. J., MANEFIELD, M. J., WEBER, K. P.: Developing a roadmap to determine per- and polyfluoroalkyl substances-microbial population interactions. *Sci. Total Environ.*, **2020**, **712**, A. 135994, ISSN 0048-9697, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135994.
81. MCGUIRE, M. E., SCHAEFER, C., RICHARDS, T., BACKE, W. J., FIELD, J. A., HOUTZ, E., SEDLAK, D. L., GUELFO, J. L., WUNSCH, A., HIGGINS, C. P.: Evidence of remediation-induced alteration of subsurface poly- and perfluoroalkyl substance distribution at a former firefighter training area. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, **48** (12), pp. 6644–6652, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es5006187.
82. BAO, Y., LI, B., XIE, S., HUANG, J.: Vertical profiles of microbial communities in perfluoroalkyl substance-contaminated soils. *Ann. Microbiol.*, **2018**, **68** (6), pp. 399–408, ISSN 1869-2044, doi: 10.1007/s13213-018-1346-y.
83. HOUTZ, E. F., HIGGINS, C. P., FIELD, J. A., SEDLAK, D. L.: Persistence of perfluoroalkyl acid precursors in AFFF-impacted groundwater and soil. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, **47** (15), pp. 8187–8195, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es4018877.
84. OLIAEI, F., KRIENS, D., WEBER, R., WATSON, A.: PFOS and PFC releases and associated pollution from a PFC production plant in Minnesota (USA). *Environ. Sci. Pollut. Res.*, **2013**, **20** (4), pp. 1977–1992, ISSN 1614-7499, doi: 10.1007/s11356-012-1275-4.
85. UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY: Assessing and Managing Chemicals under TSCA, Fact Sheet: 2010/2015 PFOA Stewardship Program, Q8. Are perfluorooctane sulfonic acid (PFOS), perfluorooctanoic acid (PFOA), and other long-chain PFASs still being manufactured or imported into United States?: *An official website of the United States government*, **2018**. Online: epa.gov/assessing-and-managing-chemicals-under-tsca/fact-sheet-20102015-pfoa-stewardship-program [cit. 13.8.2020].
86. STOCKHOLM CONVENTION: Status of ratification. *Stockholm Convention website*, **2019**. Online: chm.pops.int/Countries/StatusofRatifications/PartiesandSignatoires/tabid/4500/Default.aspx [cit. 25.7.2020].
87. SONTAKE, A. R., WAGH, S. M.: The phase-out of perfluorooctane sulfonate (PFOS) and the global future of aqueous film forming foam (AFFF), innovations in

- fire fighting foam. *Chem. Eng. Sci.*, **2014**, **2** (1), pp. 11–14, ISSN 2328-7373, doi: 10.12691/ces-2-1-3.
88. MARTIN, J. W., SMITHWICK, M. M., BRAUNE, B. M., HOEKSTRA, P. F., MUIR, D. C. G., MABURY, S. A.: Identification of long-chain perfluorinated acids in biota from the Canadian Arctic. *Environ. Sci. Technol.*, **2004**, **38** (2), pp. 373–380, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es034727+.
89. LIBRANDO, V., MINNITI, Z., ACCOLLA, M. L., CASCIOC, O., CASTELLI, F., SARPIETRO, M. G.: Calorimetric evaluation of interaction and absorption of polychlorinated biphenyls by biomembrane models. *Chemosphere*, **2013**, **91** (6), pp. 791–796, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/j.chemosphere.2013.01.091.
90. LIU, J., SCHNOOR, J. L.: Uptake and translocation of lesser-chlorinated polychlorinated biphenyls (PCBs) in whole hybrid poplar plants after hydroponic exposure. *Chemosphere*, **2008**, **73** (10), pp. 1608–1616, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/j.chemosphere.2008.08.009.
91. SUN, Y., ZHANG, Q., WANG, W.: Products, mechanism, and kinetics of OH radical-initiated oxidation degradation of 2,4,4'-trichlorobiphenyl in the atmosphere. *RSC Adv.*, **2016**, **6** (66), pp. 61794–61802, ISSN 2046-2069, doi: 10.1039/C6RA07878H.
92. BOUCHER, O., MUCKLE, G., BASTIEN, C. H.: Prenatal exposure to polychlorinated biphenyls: A neuropsychologic analysis. *Environ. Health Perspect.*, **2009**, **117** (1), pp. 7–16, ISSN 1552-9924, doi: 10.1289/ehp.11294.
93. KIM, D. Y., KWON, J.-H.: Determination of the partition coefficient between dissolved organic carbon and seawater using differential equilibrium kinetics. *Environ. Pollut.*, **2018**, **240**, pp. 177–183, ISSN 0269-7491, doi: 10.1016/j.envpol.2018.04.114.
94. KHAIBULOVA, T. SH., BOYARSKAYA, I. A., POLUKEEV, V. A., BOYARSKII, V. P.: Regioselectivity of the methanolysis of polychlorinated biphenyls. *Russ. J. Gen. Chem.*, **2016**, **86** (10), pp. 2318–2324, ISSN 1608-3350, doi: 10.1134/S1070363216100121.
95. BREIVIK, K., SWEETMAN, A., PACYNA, J. M., JONES, K. C.: Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – a mass balance approach: 2. Emissions. *Sci. Total Environ.*, **2002**, **290** (1–3), pp. 199–224, ISSN 0048-9697, doi: 10.1016/S0048-9697(01)01076-2.

96. TWAROSKI, T. P., O'BRIEN, M. L., ROBERTSON, L. W.: Effects of selected polychlorinated biphenyl (PCB) congeners on hepatic glutathione, glutathione-related enzymes, and selenium status: Implications for oxidative stress. *Biochem. Pharmacol.*, **2001**, **62** (3), pp. 273–281, ISSN 0006-2952, doi: 10.1016/S0006-2952(01)00668-2.
97. NOMA, Y., MITSUHARA, Y., MATSUYAMA, K., SAKAI, S.-I.: Pathways and products of the degradation of PCBs by the sodium dispersion method. *Chemosphere*, **2007**, **68** (5), pp. 871–879, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/j.chemosphere.2007.02.013.
98. HUANG, G.-Y., ZHAO, L., DONG, J., ZHANG, Q.: Remediation of soils contaminated with polychlorinated biphenyls by microwave-irradiated manganese dioxide. *J. Hazard. Mater.*, **2011**, **186** (1), pp. 128–132, ISSN 0304-3894, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.092.
99. LAUBY-SECRETAN, B., LOOMIS, D., GROSSE, Y., EL GHISSASSI, F., BOUVARD, V., BENBRAHIM-TALLAA, L., GUHA, N., BAAN, R., MATTOCK, H., STRAIF, K.: Carcinogenicity of polychlorinated biphenyls and polybrominated biphenyls. *Lancet Oncol.*, **2013**, **14** (4), pp. 287–288, ISSN 1474-5488, doi: 10.1016/S1470-2045(13)70104-9.
100. BREIVIK, K., SWEETMAN, A., PACYNA, J. M., JONES, K. C.: Towards a global historical emission inventory for selected PCB congeners – A mass balance approach: 3. An update. *Sci. Total Environ.*, **2007**, **377** (2–3), pp. 296–307, ISSN 0048-9697, doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.02.026.
101. LIU, Y., HU, K., JIA, H., JIN, G., GLATT, H., JIANG, H.: Potent mutagenicity of some non-planar tri- and tetrachlorinated biphenyls in mammalian cells, human CYP2E1 being a major activating enzyme. *Arch. Toxicol.*, **2017**, **91** (7), pp. 2663–2676, ISSN 1432-0738, doi: 10.1007/s00204-016-1904-7.
102. WANG, H., WEI, L., WU, Y., JIA, H., JIANG, H., LIU, Y.: Induction of micronuclei and cell cycle arrest by some tri- and tetrachlorobiphenyls in mammalian cells deficient in xenobiotic-metabolizing enzymes. *Environ. Mol. Mutagen.*, **2017**, **58** (4), pp. 199–208, ISSN 1098-2280, doi: 10.1002/em.22090.

103. TANG, N. H., MYERS, T. E.: PCB removal from contaminated dredged material. *Chemosphere*, **2002**, **46 (3)**, pp. 477–484, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/S0045-6535(01)00078-9.
104. SAFE, S., SAFE, L., MULLIN, M.: Polychlorinated biphenyls: congener-specific analysis of a commercial mixture and a human milk extract. *J. Agric. Food Chem.*, **1985**, **33 (1)**, pp. 24–29, ISSN 1520-5118, doi: 10.1021/jf00061a007.
105. ZENG, L., LI, N., SHAO, D., KANG, Y., ZHANG, Q., LU, P., LI, L., LUO, J., GUO, X.: Concentrations, sources, and risk assessment of polychlorinated biphenyls in vegetables near a waste-incinerator site, South China. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **2014**, **67 (1)**, pp. 78–86, ISSN 1432-0703, doi: 10.1007/s00244-014-0045-3.
106. STEINLIN, C., BOGDAL, C., SCHERINGER, M., PAVLOVA, P. A., SCHWIKOWSKI, M., SCHMID, P., HUNGERBÜHLER, K.: Polychlorinated biphenyls in glaciers. 2. model results of deposition and incorporation processes. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, **48 (14)**, pp. 7849–7857, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es501793h.
107. SSEBUGERE, P., SILLANPÄÄ, M., KIREMIRE, B. T., KASOZI, G. N., WANG, P., SOJINU, S. O., OTIENO, P. O., ZHU, N., ZHU, C., ZHANG, H., SHANG, H., REN, D., LI, Y., ZHANG, Q., JIANG, G.: Polychlorinated biphenyls and hexachlorocyclohexanes in sediments and fish species from the Napoleon Gulf of Lake Victoria, Uganda. *Sci. Total Environ.*, **2014**, **481**, pp. 55–60, ISSN 0048-9697, doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.02.039.
108. ZHANG, J., JIANG, Y., ZHOU, J., FANG, D., JIANG, J., LIU, G., ZHANG, H., XIE, J., HUANG, W., ZHANG, J., LI, H., WANG, Z., PAN, L.: Concentrations of PCDD/PCDFs and PCBs in retail foods and an assessment of dietary intake for local population of Shenzhen in China. *Environ. Int.*, **2008**, **34 (6)**, pp. 799–803, ISSN 0160-4120, doi: 10.1016/j.envint.2008.01.008.
109. TORONTO RESEARCH CHEMICALS: T774035. *Toronto Research Chemicals Inc., Canada*, **2017**. Online: <https://www.trc-canada.com/product-detail/?T774035> [cit. 20.7.2020].
110. QIU, Z., XIAO, J., ZHENG, S., HUANG, W., DU, T., AU, W. W., WU, K.: Associations between functional polychlorinated biphenyls in adipose tissues and

- prognostic biomarkers of breast cancer patients. *Environ. Res.*, **2020**, **185**, A. 109441, ISSN 0013-9351, doi: 10.1016/j.envres.2020.109441.
111. DUDÁŠOVÁ, H., DERCO, J., SUMEGOVÁ, L., DERCOVÁ, K., LÁSZLOVÁ, K.: Removal of polychlorinated biphenyl congeners in mixture Delor 103 from wastewater by ozonation vs/and biological method. *J. Hazard. Mater.*, **2017**, **321**, pp. 54–61, ISSN 0304-3894, doi: 10.1016/j.jhazmat.2016.08.077.
112. MANDALAKIS, M., BERRESHEIM, H., STEPHANOU, E. G.: Direct evidence for destruction of polychlorobiphenyls by OH radicals in the subtropical troposphere. *Environ. Sci. Technol.*, **2003**, **37 (3)**, pp. 542–547, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es020163i.
113. ZHU, X., ZHOU, D., WANG, Y., CANG, L., FANG, G., FAN, J.: Remediation of polychlorinated biphenyl-contaminated soil by soil washing and subsequent TiO₂ photocatalytic degradation. *J Soils Sediments*, **2012**, **12 (9)**, pp. 1371–1379, ISSN 1614-7480, doi: 10.1007/s11368-012-0556-3.
114. LIU, G., ZHENG, M., BA, T., LIU, W., GUO, L.: A preliminary investigation on emission of polychlorinated dibenzo-*p*-dioxins/dibenzofurans and dioxin-like polychlorinated biphenyls from coke plants in China. *Chemosphere*, **2009**, **75 (5)**, pp. 692–695, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.01.006.
115. MARRUCCI, A., MARRAS, B., CAMPISI, S. S., SCHINTU, M.: Using SPMDs to monitor the seawater concentrations of PAHs and PCBs in marine protected areas (Western Mediterranean). *Mar. Pollut. Bull.*, **2013**, **75 (1–2)**, pp. 69–75, ISSN 0025-326X, doi: 10.1016/j.marpolbul.2013.08.004.
116. DENG, Q., TANG, H., LIU, G., SONG, X., KANG, S., WANG, H., NG, D. H. L., WANG, G.: Photocatalytic degradation of 2,4,4'-trichlorobiphenyl into long-chain alkanes using Ag nanoparticle decorated flower-like ZnO microspheres. *New J. Chem.*, **2015**, **39 (10)**, pp. 7781–7785, ISSN 1369-9261, doi: 10.1039/C5NJ00343A.
117. WEBER, R.: Relevance of PCDD/PCDF formation for the evaluation of POPs destruction technologies – PCB destruction over a TiO₂-based V₂O₅-WO₃ catalyst. *Organohalogen Compd.*, **2004**, **66**, pp. 1270–1276, ISSN 1026-4892.
118. SUN, Z. H., WANG, L. F., LIU, P. P., WANG, S. C., SUN, B., JIANG, D. Z., XIAO, F.-S.: Magnetically motive porous sphere composite and its excellent properties for the removal of pollutants in water by adsorption and desorption

- cycles. *Adv. Mater.*, **2006**, **18 (15)**, pp. 1968–1971, ISSN 1521-4095, doi: 10.1002/adma.200600337.
119. ZHUANG, Y., AHN, S., SEYFFERTH, A. L., MASUE-SLOWEY, Y., FENDORF, S., LUTHY, R. G.: Dehalogenation of polybrominated diphenyl ethers and polychlorinated biphenyl by bimetallic, impregnated, and nanoscale zerovalent iron. *Environ. Sci. Technol.*, **2011**, **45 (11)**, pp. 4896–4903, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es104312h.
120. LING, S., HUANG, K., TARIQ, M., WANG, Y., CHEN, X., ZHANG, W., LIN, K., ZHOU, B.: Photodegradation of novel brominated flame retardants (NBFRs) in a liquid system: Kinetics and photoproducts. *Chem. Eng. J.*, **2019**, **362**, pp. 938–946, ISSN 1385-8947, doi: 10.1016/j.cej.2019.01.103.
121. DAVIS, E. F., STAPLETON, H. M.: Photodegradation pathways of nonabrominated diphenyl ethers, 2-ethylhexyltetrabromobenzoate and di(2-ethylhexyl)tetrabromophthalate: Identifying potential markers of photodegradation. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, **43 (15)**, pp. 5739–5746, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es901019w.
122. WANG, L., ZHAO, Q., ZHAO, Y., ZHENG, M., LOU, Y., YANG, B.: New non-PBDE brominated flame retardants in sediment and plant samples from Jiaozhou Bay wetland. *Mar. Pollut. Bull.*, **2015**, **97 (1–2)**, pp. 512–517, ISSN 0025-326X, doi: 10.1016/j.marpolbul.2015.05.026.
123. TAO, L., ZHANG, Y., WU, J.-P., WU, S.-K., LIU, Y., ZENG, Y.-H., LUO, X.-J., MAI, B.-X.: Biomagnification of PBDEs and alternative brominated flame retardants in a predatory fish: Using fatty acid signature as a primer. *Environ. Int.*, **2019**, **127**, pp. 226–232, ISSN 0160-4120, doi: 10.1016/j.envint.2019.03.036.
124. GANCI, A. P., VANE, C. H., ABDALLAH, M. A.-E., MOEHRING, T., HARRAD, S.: Legacy PBDEs and NBFRs in sediments of the tidal River Thames using liquid chromatography coupled to a high resolution accurate mass Orbitrap mass spectrometer. *Sci. Total Environ.*, **2019**, **658**, pp. 1355–1366, ISSN 0048-9697, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.268.
125. POUSTKA, J., HAJŠLOVÁ, J., KAZDA, R.: Bromované retardátory hoření: environmentální xenoestrogeny. Verejné dostupný dokument: VVF-03-04, **2005**,

s. 2–3, 5, 16–18, 26, 30. Online: phytosanitary.org/projekty/2004/vvf-03-04.pdf
[cit. 2.10.2019].

126. VRKOSLAVOVÁ, J., STIBOROVÁ, H., ZEMANOVÁ, T., MACKOVÁ, M., DEMNEROVÁ, K.: Bakteriální degradace polybromovaných difenyletherů. *Chem. Listy*, **2011**, **105** (9), s. 654–660, ISSN 1213-7103.
127. DEMIRTEPE, H., IMAMOGLU, I.: Levels of polybrominated diphenyl ethers and hexabromocyclododecane in treatment plant sludge: Implications on sludge management. *Chemosphere*, **2019**, **221**, pp. 606–615, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.060.
128. TERAKADO, O., OHHASHI, R., HIRASAWA, M.: Thermal degradation study of tetrabromobisphenol A under the presence metal oxide: Comparison of bromine fixation ability. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **2011**, **91** (2), pp. 303–309, ISSN 0165-2370, doi: 10.1016/j.jaap.2011.03.006.
129. VENIER, M., SALAMOVA, A., HITES, R. A.: Halogenated flame retardants in the Great Lakes environment. *Acc. Chem. Res.*, **2015**, **48** (7), pp. 1853–1861, ISSN 1520-4898, doi: 10.1021/acs.accounts.5b00180.
130. LI, X., DONG, S., WANG, R., WANG, P., RUAN, Z., SUN, X., RAO, Q., LIU, Z., SU, X.: Novel brominated flame retardant (NBFR) concentrations and spatial distributions in global fishmeal. *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, **2019**, **170**, pp. 306–313, ISSN 0147-6513, doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.11.112.
131. ALTARAWNEH, M., SAEED, A., AL-HARAHSEH, M., DLUGOGORSKI, B. Z.: Thermal decomposition of brominated flame retardants (BFRs): Products and mechanisms. *Prog. Energy Combust. Sci.*, **2019**, **70**, pp. 212–259, ISSN 0360-1285, doi: 10.1016/j.pecs.2018.10.004.
132. PIRARD, C., CHARLIER, C.: Simple and fast method for the measurement of legacy and novel brominated flame retardants in human serum. *Chemosphere*, **2018**, **211**, pp. 918–925, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/j.chemosphere.2018.08.012.
133. MLEZIVA, J., ŠŇUPÁREK, J.: Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití. 2. přepracované vyd. Praha: Sobotáles, **2000**, s 461–462, 464, ISBN 80-85920-72-7.

134. RAHMAN, F., LANGFORD, K. H., SCRIMSHAW, M. D., LESTER, J. N.: Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *Sci. Total Environ.*, **2001**, **275 (1–3)**, pp. 1–17, ISSN 0048-9697, doi: 10.1016/S0048-9697(01)00852-X.
135. JOHNSON-RESTREPO, B., KANNAN, K.: An assessment of sources and pathways of human exposure to polybrominated diphenyl ethers in the United States. *Chemosphere*, **2009**, **76 (4)**, pp. 542–548, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/j.chemosphere.2009.02.068.
136. HARJU, M., HEIMSTAD, E. S., HERZKE, D., SANDANGER, T., POSNER, S., WANIA, F.: Current state of knowledge and monitoring requirements - Emerging "new" brominated flame retardants in flame retarded products and the environment. *Norwegian Pollution Control Authority (SFT)*, **2009**, pp. 23–26, TA-2462/2008. Online: polymerandfire.files.wordpress.com/2015/04/ta2462.pdf [cit. 20.7.2020].
137. SZYMAŃSKA, J. A.: Hepatotoxicity of brominated benzenes: relationship between chemical structure and hepatotoxic effects in acute intoxication of mice. *Arch. Toxicol.*, **1997**, **72 (2)**, pp. 97–103, ISSN 1432-0738, doi: 10.1007/s002040050474.
138. SIGMA-ALDRICH / MILLIPORESIGMA: 107131 - Hexabromobenzene. *Merck KGaA, Darmstadt, Germany / Sigma-Aldrich, Inc.*, **2020**. Online: sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/107131?lang=en®ion=CZ [cit. 20.7.2020].
139. ARP, H. P. H., MØSKELAND, T., ANDERSSON, P. L., NYHOLM, J. R.: Presence and partitioning properties of the flame retardants pentabromotoluene, pentabromoethylbenzene and hexabromobenzene near suspected source zones in Norway. *J. Environ. Monit.*, **2011**, **13 (3)**, pp. 505–513, ISSN 1464-0333, doi: 10.1039/C0EM00258E.
140. MUNSCHY, C., OLIVIER, N., VEYRAND, B., MARCHAND, P.: Occurrence of legacy and emerging halogenated organic contaminants in marine shellfish along French coasts. *Chemosphere*, **2015**, **118**, pp. 329–335, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/j.chemosphere.2014.09.106.
141. WEBSTER, T. F., HARRAD, S., MILLETTE, J. R., HOLBROOK, R. D., DAVIS, J. M., STAPLETON, H. M., ALLEN, J. G., MCCLEAN, M. D., IBARRA, C., ABDALLAH, M. A.-E., COVACI, A.: Identifying transfer mechanisms and sources of decabromodiphenyl ether (BDE 209) in indoor environments using environmental

- forensic microscopy. *Environ. Sci. Technol.*, **2009**, **43** (9), pp. 3067–3072, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es803139w.
142. QIAN, Z., XU, Y., ZHENG, C., ZHANG, A., SUN, J.: Enhanced emissions of brominated flame retardants from indoor sources by direct contact with dust. *Environ. Monit. Assess.*, **2019**, **191** (3), A. 170, ISSN 1573-2959, doi: 10.1007/s10661-019-7303-9.
143. ZHU, H., SUN, H., YAO, Y., GAN, Z., WANG, Y., KANNAN, K.: Legacy and alternative brominated flame retardants in outdoor dust and pine needles in mainland China: Spatial trends, dust-plant partitioning and human exposure. *Environ. Pollut.*, **2018**, **243** (Pt A), pp. 758–765, ISSN 0269-7491, doi: 10.1016/j.envpol.2018.08.097.
144. JOHNSEN, A. R., WICK, L. Y., HARMS, H.: Principles of microbial PAH-degradation in soil. *Environ. Pollut.*, **2005**, **133** (1), pp. 71–84, ISSN 0269-7491, doi: 10.1016/j.envpol.2004.04.015.
145. SELLSTRÖM, U., JANSSON, B., KIERKEGAARD, A., DE WIT, C., ODSJÖ, T., OLSSON, M.: Polybrominated diphenyl ethers (PBDE) in biological samples from the Swedish environment. *Chemosphere*, **1993**, **26** (9), pp. 1703–1718, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/0045-6535(93)90114-K.
146. ANDRADE, N. A., MCCONNELL, L. L., ANDERSON, M. O., TORRENTS, A., RAMIREZ, M.: Polybrominated diphenyl ethers: Residence time in soils receiving biosolids application. *Environ. Pollut.*, **2017**, **222**, pp. 412–422, ISSN 0269-7491, doi: 10.1016/j.envpol.2016.12.014.
147. ZHANG, M., BUEKENS, A., LI, X.: Brominated flame retardants and the formation of dioxins and furans in fires and combustion. *J. Hazard. Mater.*, **2016**, **304**, pp. 26–39, ISSN 0304-3894, doi: 10.1016/j.jhazmat.2015.10.014.
148. MIYAKE, Y., TOKUMURA, M., WANG, Q., AMAGAI, T., HORII, Y.: Rate of hexabromocyclododecane decomposition and production of brominated polycyclic aromatic hydrocarbons during combustion in a pilot-scale incinerator. *J. Environ. Sci.*, **2017**, **61** (SI), pp. 91–96, ISSN 1001-0742, doi: 10.1016/j.jes.2017.07.007.
149. SHAW, S. D., BLUM, A., WEBER, R., KANNAN, K., RICH, D., LUCAS, D., KOSHLAND, C. P., DOBRACA, D., HANSON, S., BIRNBAUM, L.S.: Halogenated

- flame retardants: Do the fire safety benefits justify the risks? *Rev. Environ. Health.*, **2010**, **25** (4), p 261, ISSN 0048-7554, doi: 10.1515/REVEH.2010.25.4.261.
150. JKZ ELECTRONIC: Products List, Technical Parameter Table. *jinkezh.com*, **2012 – 2016**. Online: cn-jkz.com/products.php?pid=15&sid=20 [cit. 20.7.2020].
151. KŘESINOVÁ, Z., LINHARTOVÁ, L., PETRŮ, K., KREJČOVÁ, L., ŠRÉDLOVÁ, K., LHOTSKÝ, O., KAMENÍK, Z., CAJTHAML, T.: Method for analysis of psychopharmaceuticals in real industrial wastewater and groundwater with suspended organic particulate matter using solid phase extraction disks extraction and ultra-high performance liquid chromatography/time-of-flight mass spectrometry. *J. Chromatogr. A*, **2016**, **1440**, pp. 15–22, ISSN 0021-9673, doi: 10.1016/j.chroma.2016.02.035.
152. ŠRÉDLOVÁ, K., ŠKROB, Z., FILIPOVÁ, A., MAŠÍN, P., HOLECOVÁ, J., CAJTHAML, T.: Biodegradation of PCBs in contaminated water using spent oyster mushroom substrate and a trickle-bed bioreactor. *Water Res.*, **2020**, **170**, A. 115274, ISSN 0043-1354, doi: 10.1016/j.watres.2019.115274.
153. PHENRAT, T., SALEH, N., SIRK, K., TILTON, R. D., LOWRY, G. V.: Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environ. Sci. Technol.*, **2007**, **41** (1), pp. 284–290, ISSN 1520-5851, doi: 10.1021/es061349a.
154. CHANDRAMOULI, B., BENSKIN, J. P., HAMILTON, M. C., COSGROVE, J. R.: Sorption of per- and polyfluoroalkyl substances (PFASs) on filter media: Implications for phase partitioning studies. *Environ. Toxicol. Chem.*, **2014**, **34** (1), pp. 30–36, ISSN 1552-8618, doi: 10.1002/etc.2751.
155. LATH, S., KNIGHT, E. R., NAVARRO, D. A., KOOKANA, R. S., MCLAUGHLIN, M. J.: Sorption of PFOA onto different laboratory materials: Filter membranes and centrifuge tubes. *Chemosphere*, **2019**, **222**, pp. 671–678, ISSN 0045-6535, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.01.096.

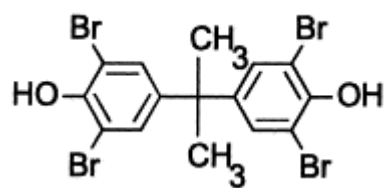
PRÍLOHY

Príloha A

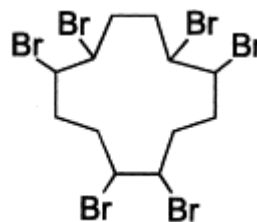
Najtypickejší zástupcovia brómovaných spomaľovačov horenia

Tabuľka A1: Najtypickejší zástupcovia brómovaných spomaľovačov horenia spoločne s ich používanými skratkami, alternatívnymi alebo komerčnými názvami a sumárnymi vzorcami[123,125,126,3,61].

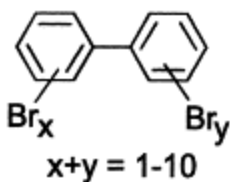
| názov zlúčeniny | používaná/é skratka/y | alternatívny/komerčný názov zlúčeniny | sumárny vzorec |
|--|-----------------------|---|---|
| tetrabrombisfenol A | TBBP-A TBBPA | 2,6,2',6'-tetrabrom-4,4'-izopropylidén-difenol | $C_{15}H_{12}Br_4O_2$ |
| hexabromcyklododekán | HBCD HBCDD | – | $C_{12}H_{18}Br_6$ |
| polybrómované bifenyly | PBB | – | $C_{12}H_{(9-0)}Br_{(1-10)}$ |
| polybrómované difenylétery | PBDE | | $C_{12}H_{(9-0)}Br_{(1-10)}O$ |
| 2,2',4,4',6'-pentabromdifenylyéter | penta-BDE pentaBDE | BDE 100 | $C_{12}H_5Br_5O$ |
| pentabromdifenylyéter (technická zmes) | Penta-BDE PentaBDE | <i>DE-71, Bromkal 70, Bromkal 61, PentaBromProp a iné (zmes penta- a tetraBDE kongenéro)</i> | |
| 2,2',3,3',4,4',5,6'-oktabromdifenylyéter | okta-BDE oktaBDE | BDE 196 | $C_{12}H_2Br_8O$ |
| oktabromdifenylyéter (technická zmes) | Okta-BDE OktaBDE | <i>DE-79, Tardex 80, Saytex 111 a iné (zmes nona-, okta-, hepta-, hexa-, penta- a tetraBDE kongenéro)</i> | |
| dekabromdifenylyéter | deka-BDE dekaBDE | bis(pentabromfenylyéter) BDE 209 | $C_{12}Br_{10}O$ |
| dekabromdifenylyéter (technická zmes) | Deka-BDE DekaBDE | <i>DE-83, Bromkal 81, Tardex 100, Chemflam 011, FR-300BA a iné (zmes deka- a nonaBDE kongenéro)</i> | |
| NOVÉ BRÓMOVANÉ SPOMAĽOVAČE HORENIA | | | |
| hexabrombenzén | HBB | FR-B | C_6Br_6 |
| 2,3,4,5,6'-pentabromtoulén | PBT | Flammex 5-BT FR-105 (Ameribrom Inc.) | $C_7H_3Br_5$ |
| 2,3,4,5,6'-pentabrommetylbzenén | PBEB | FR-105 (Dead Sea Bromine Company Ltd.) | $C_8H_5Br_5$ |
| dekabromdifenylyetán | DBDPE | SAYTEX® 8010 Milebrome 8010 Firemaster® 2100 | $C_{14}H_4Br_{10}$ |
| 1,2-bis(2,4,6'-tribromfenoxy)etán | BTBPE | FF-680 | $C_{14}H_8Br_6O_2$ |
| bis(2-ethylhexyl)-3,4,5,6'-tetrabromftalát | TBPH | súčasť Firemastera 550 | $C_{39}H_{51}Br_9O_6$ |



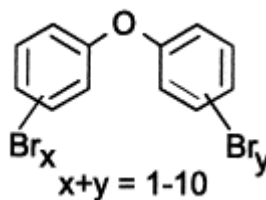
Tetrabrómbisfenol A



Hexabrómcyklododekán



Polybrómované bifenyly



Polybrómované difenylétery

Obrázok A1. Štruktúrne vzorce molekúl štyroch najčastejšie používaných starších brómovaných spomaľovačov horenia[17].

Príloha B

Mechanizmus účinku brómovaných spomaľovačov horenia (radikálová teória)

Spomaľovače horenia je všeobecne možné definovať ako látky modifikujúce oxidačné reakcie (spôsobom vedúcim k zníženiu rýchlosti horenia alebo spôsobom vedúcim k jeho úplnému zastaveniu) a látky meniace spôsob pyrolýzy materiálu[133]. Účelom týchto látok je zabrániť rýchlemu horeniu materiálov vo chvíli, keď sú vystavené napríklad malému plameňu, iskre alebo tlejúcej cigarete[129]. Základný mechanizmus účinku spomaľovačov horenia spočíva v tom, že pri nadmernom zahriatí daného materiálu sa tieto látky rozložia (zhoria) rýchlejšie než polymérna matrica, do ktorej sú inkorporované. Vzniknuté produkty následne rôznymi účinkami ovplyvňujú samotný proces horenia[125,126].

V prípade brómovaných spomaľovačov horenia (a niektorých fosfor-obsahujúcich retardérov) spočíva mechanizmus ich účinku v disociácii na špecifické radikály^I[125]. Pyrolýzou aromatických látok obsahujúcich bróm^{II} vzniká bromovodík, ktorý následne dobre zhasia reaktívne hydroxylové a vodíkové radikály v plameňoch (vznikajú pri horení samotného polyméru)[63,134,133]. Tieto procesy popisujú rovnice B.1 a B.2[133].



Pri reakciách popísaných rovnicami B.1 a B.2 dochádza k zníženiu celkového počtu vysokoenergetických hydroxylových a vodíkových radikálov, pričom konečným produktom týchto reakcií sú menej reaktívne brómové radikály. V prípade, že sú počas horenia prítomné aj jednoduché chemické látky obsahujúce vodík (k ich vzniku dochádza napríklad pri horení polymérov), vzniknuté brómové radikály sú schopné sa regenerovať späť na bromovodík. Následkom chemickej reakcie popísanej rovnicou



sa môžu zopakovať deje popísané rovnicami B.1 a B.2, čím nastáva spomalenie alebo úplné zastavenie horenia materiálu[133].

^I Experimentálne výsledky poukazujú na zložitejší mechanizmus než ten, ktorý popisuje radikálová teória, avšak radikálová teória je dostatočne vhodná na vysvetlenie základného princípu účinku brómovaných spomaľovačov horenia[133].

^{II} Aromatické brómované spomaľovače horenia (BFR) nachádzajú všeobecne väčšie uplatnenie než alifatické BFR, ktoré zvyknú vykazovať menšiu tepelnú stabilitu[134].

Príloha C

Kompletná špecifikácia testovaných nanočastíc kovového železa

Tabuľka C1: Kompletná špecifikácia testovaných nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR (NANO IRON, s.r.o., Česká republika) prevzatá z technického listu daného produktu.

| typ nanočastíc kovového železa | NANOFER STAR |
|--|---------------------------------------|
| chemické zloženie Fe (0) | Fe (jadro) FeO (obal) |
| obsah Fe (0) v nanoprášku | ≈ 65 – 80 % |
| obsah oxidov železa a iných látok (Fe ₃ O ₄ , FeO) | ≈ 35 – 20 % |
| kryštalická štruktúra Fe (0) | α-Fe (alfa železo) |
| morfológia častíc | sférická |
| priemerná veľkosť častíc | d ₅₀ < 50 nm |
| špecifická plocha povrchu častíc | > 25 m ² · g ⁻¹ |
| farba prášku | čierna |

Tabuľka C2: Kompletná špecifikácia testovaných nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P (NANO IRON, s.r.o., Česká republika) prevzatá z technického listu daného produktu.

| typ nanočastíc kovového železa | NANOFER 25P |
|--|---------------------------------------|
| chemické zloženie Fe (0) | Fe (jadro) FeO (obal) |
| obsah Fe (0) v nanoprášku | ≥ 80 % |
| obsah oxidov železa a iných látok (Fe ₃ O ₄ , FeO) | ≤ 20 % |
| kryštalická štruktúra Fe (0) | α-Fe (alfa železo) |
| morfológia častíc | sférická |
| priemerná veľkosť častíc | d ₅₀ < 50 nm |
| špecifická plocha povrchu častíc | > 25 m ² · g ⁻¹ |
| farba prášku | čierna |

Príloha D

Výsledky z testovania vhodného zloženia zmiešaných systémov pre stanovenie optimálnych podmienok degradačných experimentov pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR

Podstatná časť predkladanej práce bola tvorená z pokusov, v ktorých boli testované rôzne navážky mikročastíc kovového železa a/alebo objemy aplikovanej destilovanej vody do systému za účelom selekcie (stanovenia) najvhodnejších podmienok degradačných experimentov. Za najvhodnejšie (optimálne) podmienky degradačných experimentov boli považované čo najvyššie možné teploty jedno-, dvoj- a trojhodinového magneticky indukovaného ohrevu vzorky, počas ktorého nedošlo k odpareniu aplikovanej destilovanej vody zo sústavy.

V nasledujúcich podkapitolách sa nachádza popis otestovaných experimentálnych systémov, ktoré obsahovali nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR a cielili na splnenie vysokoteplotného a stabilného magneticky indukovaného ohrevu sústavy. Každá testovaná vzorka obsahovala vždy 100 g praného morského piesku a 5 g nZVI typu NANOFER STAR. Hodnota sekundárneho prúdu prechádzajúceho stredne veľkou špirálovou cievkou bola štandardne nastavená na 450 A a tlak dusíka v sústave bol rovný ≈ 10 kPa. Vo všetkých experimentoch bola použitá modifikovaná verzia reakčného systému popísaná v podkapitole 9.2.1.

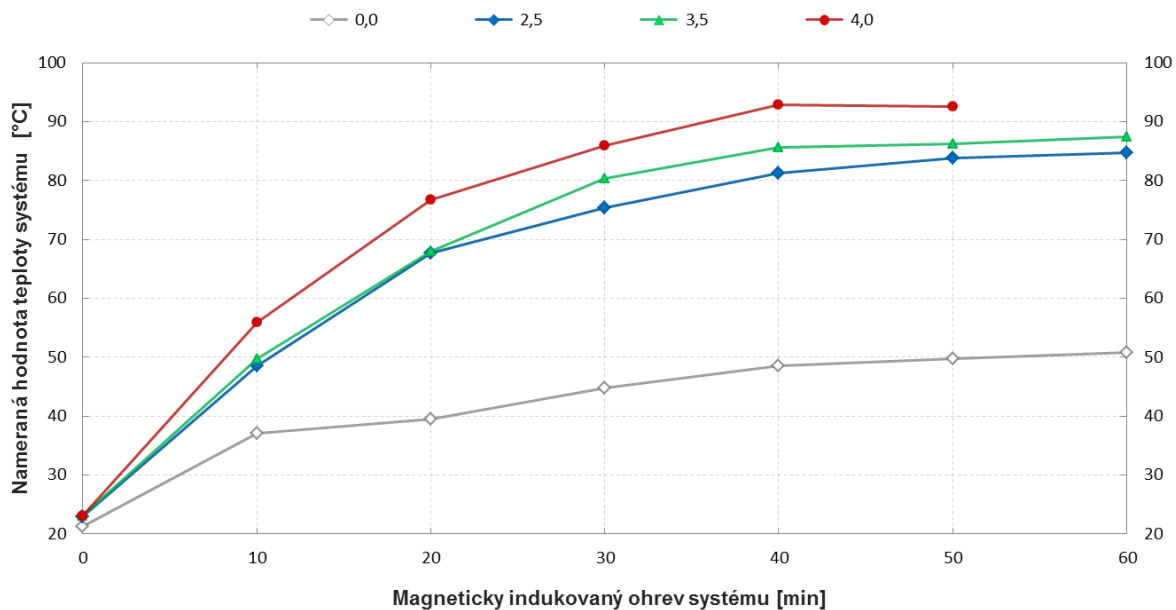
Zvýraznené písmo v tabuľkách označuje vždy predpokladanú teplotnú saturáciu vzoriek (približný čas, pri ktorom už nedochádza k ďalšiemu nárastu teploty v sústave). Od tejto hodnoty je následne vypočítaná priemerná teplota konkrétnych testovaných systémov vrátane smerodajných odchýlok. Relatívna smerodajná odchýlka systémov po ich teplotnej saturácii je v tabuľke uvedená len pokiaľ priemerná teplota vzorky (a jej smerodajná odchýlka) boli vypočítané z minimálne 5 nameraných hodnôt. Symbol „x“ v tabuľkách značí, že experiment nebolo možné dokončiť v plánovanom časovom rozsahu z dôvodu neprítomnosti vodnej vrstvy nad sedimentom. Svetlozelená farba v tabuľkách označuje vždy experimentálny systém, ktorý bol vybraný ako optimálny pre ďalšie (ostré) experimenty zamerané na degradáciu perzistentných halogénovaných organických látok (kombináciou účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa).

Za účelom porovnania účinnosti ohrevov je v grafickom vyjadrení vždy šedou krivkou zahrnutý aj ohrev systému bez mikročastíc kovového železa. Údaje k daným krivkám pochádzajú z experimentov zameraných na magneticky indukovaný ohrev nanočastíc kovového železa typu NANOFER STAR (viď. podkapitola 10.2.1).

D.1 Jedn hodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek

Tabuľka D1: Tabuľka indukovaných teplôt pri jedn hodinovom magneticky indukovanom ohreve zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR. Tabuľka popisuje nárast teploty vyvolaný nízkofrekvenčným magnetickým poľom (pri zmene navážky mikročastíc kovového železa) v závislosti na časovej dĺžke MIH.

| objem aplikovanej destil. vody [ml]: | | 35,0 | | |
|---|---------------------------------------|-------------|-------------|-----|
| navážka Fe mikročastíc [mg]: | | 2,5 | 3,5 | 4,0 |
| magneticky indukovaný ohrev systému [min] | nameraná hodnota teploty systému [°C] | | | |
| 0 | 22,9 | 23,1 | 23,0 | |
| 10 | 48,5 | 49,8 | 55,9 | |
| 20 | 67,7 | 68,0 | 76,8 | |
| 30 | 75,3 | 80,4 | 86,0 | |
| 40 | 81,3 | 85,7 | 92,9 | |
| 50 | 83,8 | 86,3 | 92,5 | |
| 60 | 84,7 | 87,4 | x | |
| maximálna teplota [°C]: | 84,7 | 87,4 | 92,9 | |

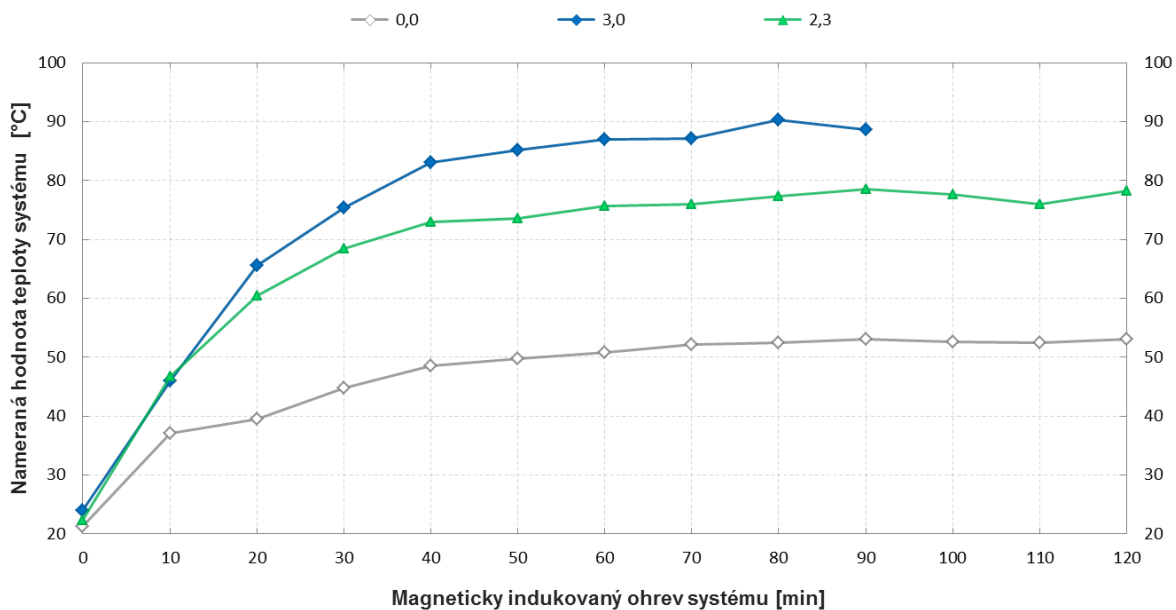


Obrázok D1: Grafické vyjadrenie vývoja teplotnej závislosti na časovej dĺžke magneticky indukovaného ohrevu individuálnych zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR, do ktorých bolo aplikovaných 35 ml destilovanej vody. Každý systém zobrazený v grafe obsahoval vždy rôzne navážky mikročastíc kovového železa. Konkrétnu hodnotu navážky mikročastíc kovového železa vo vzorke popisuje legenda nad grafom [mg].

D.2 Dvojhodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek

Tabuľka D2: Tabuľka indukovaných teplôt pri dvojhodinovom magneticky indukovanom ohreve zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR. Tabuľka popisuje nárast teploty vyvolaný nízkofrekvenčným magnetickým poľom (pri zmene navážky mikročastíc kovového železa) v závislosti na časovej dĺžke MIH.

| | | |
|--|--|-------------|
| objem aplikovanej destil. vody [ml]: | 35,0 | |
| navážka Fe mikročastíc [mg]: | 3,0 | 2,3 |
| magneticky indukovaný ohrev systému [min] | nameraná hodnota teploty systému [°C] | |
| 0 | 24,0 | 22,3 |
| 10 | 46,0 | 46,7 |
| 20 | 65,5 | 60,5 |
| 30 | 75,3 | 68,4 |
| 40 | 83,0 | 73,0 |
| 50 | 85,2 | 73,6 |
| 60 | 87,0 | 75,7 |
| 70 | 87,2 | 76,0 |
| 80 | 90,3 | 77,4 |
| 90 | 88,7 | 78,6 |
| 100 | | 77,7 |
| 110 | x | 76,0 |
| 120 | | 78,2 |
| maximálna teplota [°C]: | 90,3 | 78,6 |
| priemerná teplota po saturácii [°C]: | 89,5 | 77,6 |
| smerodajná odchýlka [°C]: | ± 0,8 | ± 1,0 |

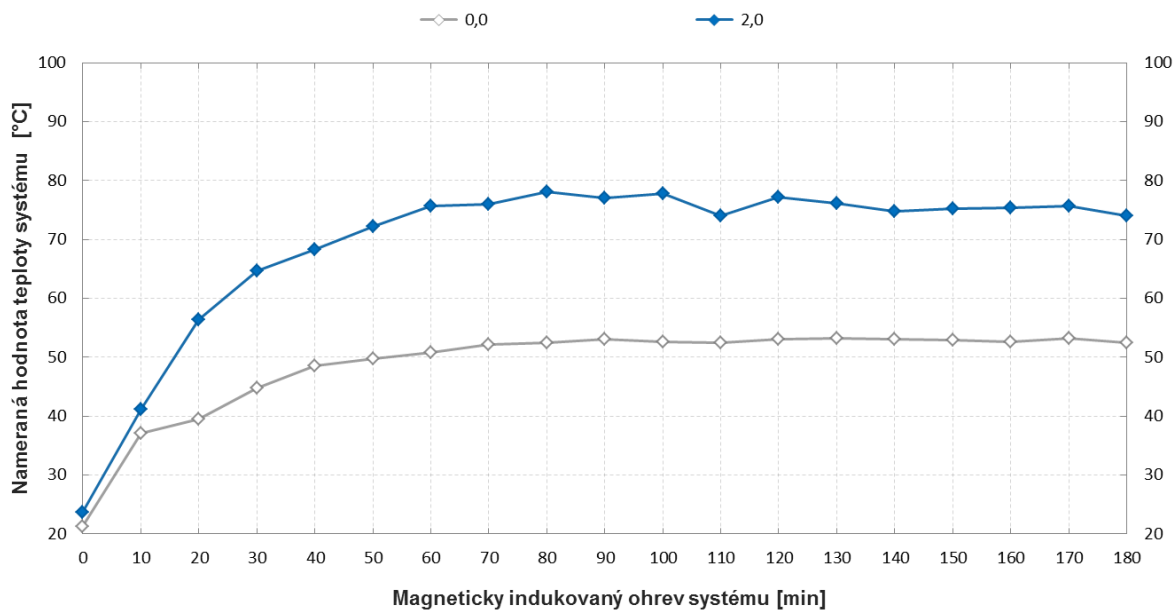


Obrázok D2: Grafické vyjadrenie vývoja teplotnej závislosti na časovej dĺžke magneticky indukovaného ohrevu individuálnych zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR, do ktorých bolo aplikovaných 35 ml destilovanej vody. Každý systém zobrazený v grafe obsahoval vždy rôzne navážky mikročastíc kovového železa. Konkrétnu hodnotu navážky mikročastíc kovového železa vo vzorke popisuje legenda nad grafom [mg].

D.3 Trojhodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek

Tabuľka D3: Tabuľka indukovaných teplôt pri trojhodinovom magneticky indukovanom ohreve zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR. Tabuľka popisuje nárast teploty vyvolaný nízkofrekvenčným magnetickým poľom (pri zmene navážky mikročastíc kovového železa) v závislosti na časovej dĺžke MIH.

| objem aplikovanej destil. vody [ml]: | 35,0 |
|---|---------------------------------------|
| navážka Fe mikročastíc [mg]: | 2,0 |
| magneticky indukovaný ohrev systému [min] | nameraná hodnota teploty systému [°C] |
| 0 | 23,6 |
| 10 | 41,2 |
| 20 | 56,4 |
| 30 | 64,7 |
| 40 | 68,3 |
| 50 | 72,2 |
| 60 | 75,7 |
| 70 | 75,9 |
| 80 | 78,1 |
| 90 | 77,0 |
| 100 | 77,8 |
| 110 | 74,0 |
| 120 | 77,2 |
| 130 | 76,1 |
| 140 | 74,8 |
| 150 | 75,2 |
| 160 | 75,3 |
| 170 | 75,6 |
| 180 | 74,0 |
| maximálna teplota [°C]: | 78,1 |
| priemerná teplota po saturácii [°C]: | 75,9 |
| smerodajná odchýlka [°C]: | ± 1,4 |
| relatívna smerodajná odchýlka [%]: | 1,8 |

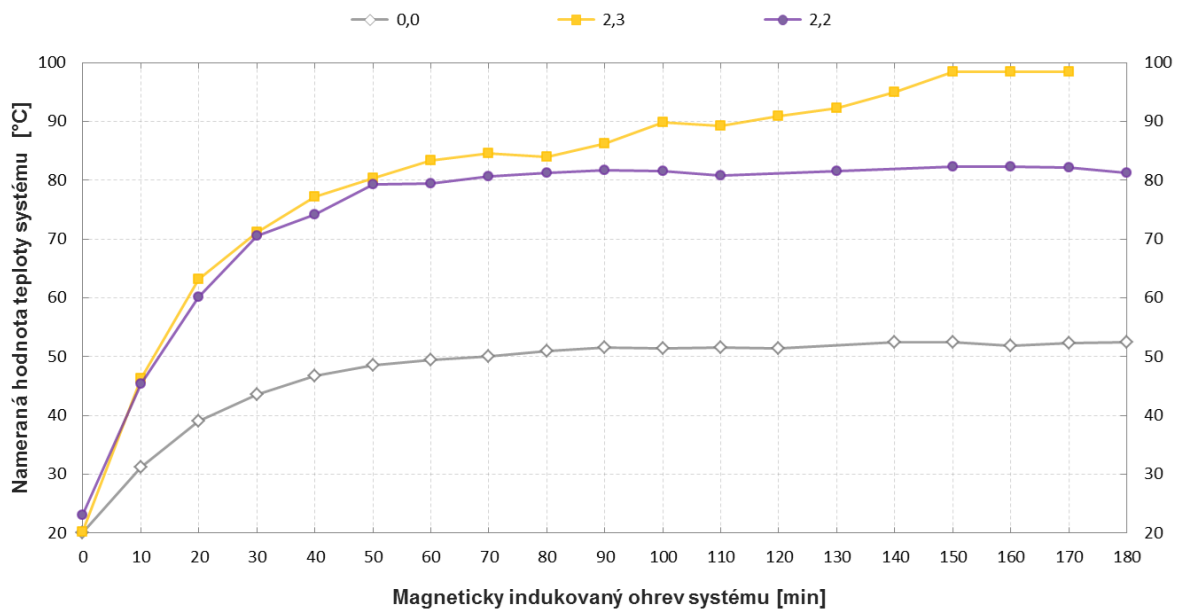
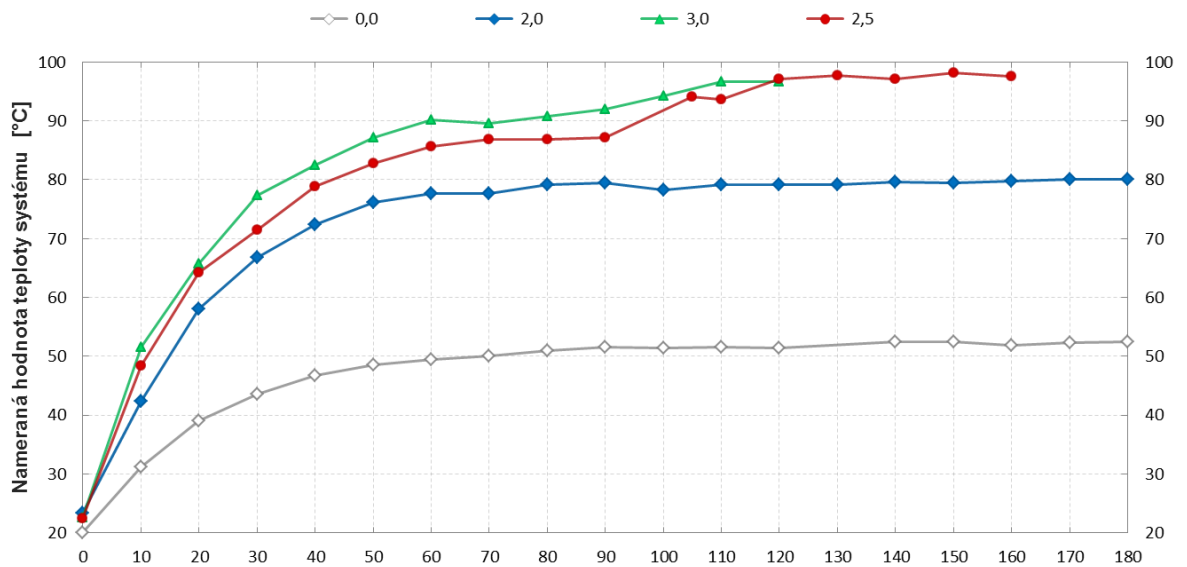


Obrázok D3: Grafické vyjadrenie vývoja teplotnej závislosti na časovej dĺžke magneticky indukovaného ohrevu individuálnych zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR, do ktorých bolo aplikovaných 35 ml destilovanej vody. Každý systém zobrazený v grafe obsahoval vždy rôzne navážky mikročastíc kovového železa. Konkrétnu hodnotu navážky mikročastíc kovového železa vo vzorke popisuje legenda nad grafom [mg].

D.4 Trojhodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek pri vyšších teplotách

Tabuľka D4: Tabuľka indukovaných teplôt pri trojhodinovom magneticky indukovanom ohreve zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR. Tabuľka popisuje nárast teploty vyvolaný nízkofrekvenčným magnetickým poľom (pri zmene navážky mikročastíc kovového železa) v závislosti na časovej dĺžke MIH.

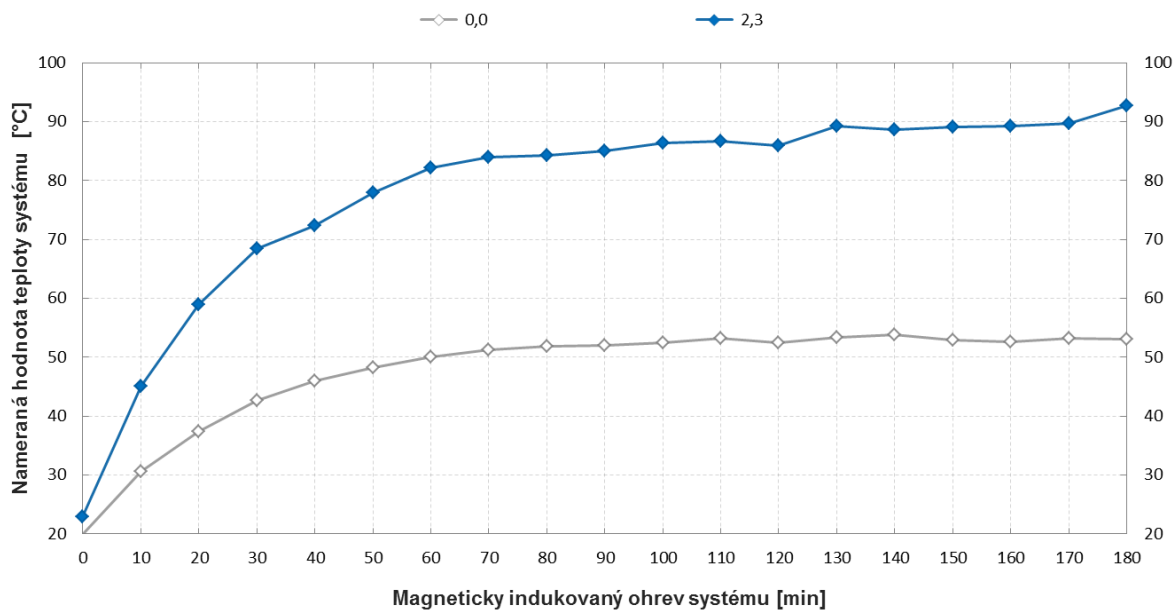
| objem aplikovanej destil. vody [ml]: | | 45,0 | | | | |
|---|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-----|
| navážka Fe mikročastíc [mg]: | | 2,0 | 3,0 | 2,5 | 2,3 | 2,2 |
| magneticky indukovaný ohrev systému [min] | nameraná hodnota teploty systému [°C] | | | | | |
| 0 | 23,3 | 22,6 | 22,4 | 20,1 | 23,0 | |
| 10 | 42,3 | 51,6 | 48,4 | 46,3 | 45,4 | |
| 20 | 58,0 | 65,7 | 64,2 | 63,2 | 60,2 | |
| 30 | 66,8 | 77,4 | 71,5 | 71,1 | 70,5 | |
| 40 | 72,3 | 82,5 | 78,8 | 77,2 | 74,2 | |
| 50 | 76,1 | 87,1 | 82,8 | 80,3 | 79,3 | |
| 60 | 77,6 | 90,2 | 85,6 | 83,3 | 79,4 | |
| 70 | 77,7 | 89,5 | 86,9 | 84,6 | 80,7 | |
| 80 | 79,2 | 90,8 | 86,9 | 83,9 | 81,2 | |
| 90 | 79,5 | 92,0 | 87,1 | 86,3 | 81,7 | |
| 100 | 78,3 | 94,2 | – | 89,8 | 81,6 | |
| 105 | – | – | 94,0 | – | – | |
| 110 | 79,1 | 96,6 | 93,6 | 89,3 | 80,8 | |
| 120 | 79,1 | 96,7 | 97,1 | 90,9 | – | |
| 130 | 79,1 | | 97,7 | 92,3 | 81,5 | |
| 140 | 79,6 | | 97,1 | 95,0 | – | |
| 150 | 79,4 | x | 98,2 | 98,4 | 82,3 | |
| 160 | 79,8 | | 97,5 | 98,5 | 82,3 | |
| 170 | 80,1 | | | 98,4 | 82,2 | |
| 180 | 80,0 | | x | x | 81,2 | |
| maximálna teplota [°C]: | 80,1 | 96,7 | 98,2 | 98,5 | 82,3 | |
| priemerná teplota po saturácii [°C]: | 79,4 | – | 97,6 | 98,5 | 81,7 | |
| smerodajná odchýlka [°C]: | ± 0,5 | – | ± 0,4 | ± 0,0 | ± 0,5 | |
| relatívna smerodajná odchýlka [%]: | 0,6 | – | – | – | 0,6 | |



Obrázok D4: Grafické vyjadrenie vývoja teplotnej závislosti na časovej dĺžke magneticky indukovaného ohrevu individuálnych zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR, do ktorých bolo aplikovaných 45 ml destilovanej vody. Každý systém zobrazený v grafe obsahoval vždy rôzne navážky mikročastíc kovového železa. Konkrétnu hodnotu navážky mikročastíc kovového železa vo vzorke popisuje legenda nad grafom [mg].

Tabuľka D5: Tabuľka indukovaných teplôt pri trojhodinovom magneticky indukovanom ohreve zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR. Tabuľka popisuje nárast teploty vyvolaný nízkofrekvenčným magnetickým poľom (pri zmene navážky mikročastíc kovového železa) v závislosti na časovej dĺžke MIH.

| objem aplikovanej destil. vody [ml]: | 55,0 |
|--|--|
| navážka Fe mikročastíc [mg]: | 2,3 |
| magneticky indukovaný ohrev systému [min] | nameraná hodnota teploty systému [°C] |
| 0 | 22,9 |
| 10 | 45,0 |
| 20 | 58,9 |
| 30 | 68,4 |
| 40 | 72,3 |
| 50 | 77,9 |
| 60 | 82,1 |
| 70 | 83,9 |
| 80 | 84,2 |
| 90 | 85,0 |
| 100 | 86,4 |
| 110 | 86,7 |
| 120 | 86,0 |
| 130 | 89,2 |
| 140 | 88,7 |
| 150 | 89,1 |
| 160 | 89,3 |
| 170 | 89,7 |
| 180 | 92,7 |
| maximálna teplota [°C]: | 92,7 |



Obrázok D5: Grafické vyjadrenie vývoja teplotnej závislosti na časovej dĺžke magneticky indukovaného ohrevu individuálnych zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER STAR, do ktorých bolo aplikovaných 55 ml destilovanej vody. Každý systém zobrazený v grafe obsahoval vždy rôzne navážky mikročastíc kovového železa. Konkrétnu hodnotu navážky mikročastíc kovového železa vo vzorke popisuje legenda nad grafom [mg].

Príloha E

Výsledky z testovania vhodného zloženia zmiešaných systémov pre stanovenie optimálnych podmienok degradačných experimentov pri použití nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P

Podstatná časť predkladanej práce bola tvorená z pokusov, v ktorých boli testované rôzne navážky mikročastíc kovového železa a/alebo objemy aplikovanej destilovanej vody do systému za účelom selekcie (stanovenia) najvhodnejších podmienok degradačných experimentov. Za najvhodnejšie (optimálne) podmienky degradačných experimentov boli považované čo najvyššie možné teploty jedno-, dvoj- a trojhodinového magneticky indukovaného ohrevu vzorky, počas ktorého nedošlo k odpareniu aplikovanej destilovanej vody zo sústavy.

V nasledujúcich podkapitolách sa nachádza popis otestovaných experimentálnych systémov, ktoré obsahovali nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P a cielili na splnenie vysokoteplotného a stabilného magneticky indukovaného ohrevu sústavy. Každá testovaná vzorka obsahovala vždy 100 g praného morského piesku a 5 g nZVI typu NANOFER 25P. Hodnota sekundárneho prúdu prechádzajúceho stredne veľkou špirálovou cievkou bola štandardne nastavená na 450 A a tlak dusíka v sústave bol rovný ≈ 10 kPa. Vo všetkých experimentoch bola použitá modifikovaná verzia reakčného systému popísaná v podkapitole 9.2.1.

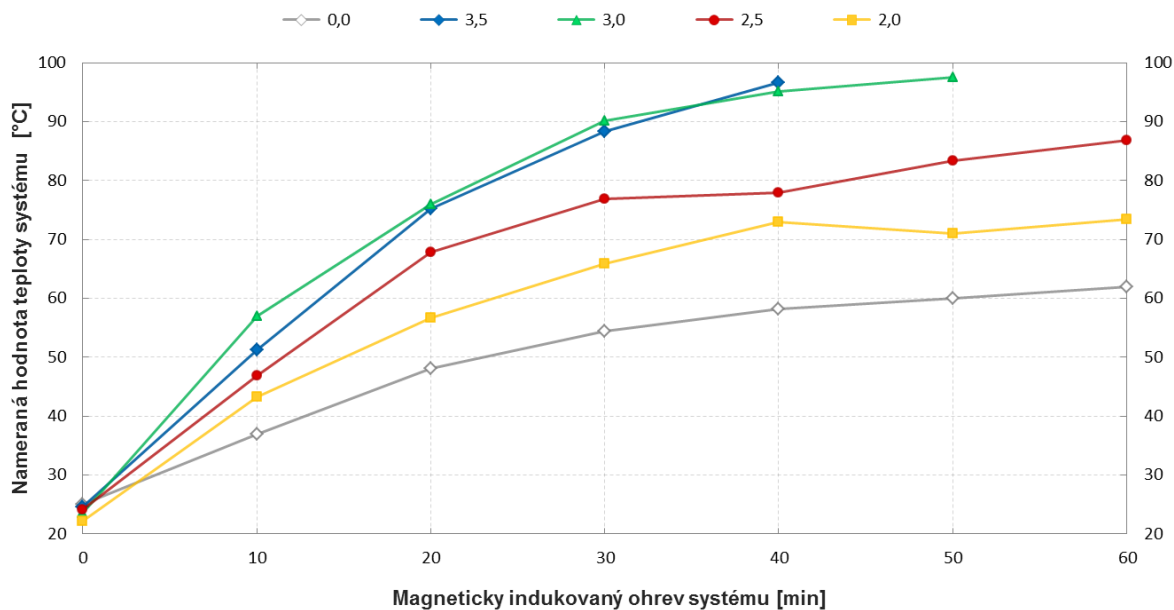
Zvýraznené písmo v tabuľkách označuje vždy predpokladanú teplotnú saturáciu vzoriek (približný čas, pri ktorom už nedochádza k ďalšiemu nárastu teploty v sústave). Od tejto hodnoty je následne vypočítaná priemerná teplota konkrétnych testovaných systémov vrátane smerodajných odchýlok. Relatívna smerodajná odchýlka systémov po ich teplotnej saturácii je v tabuľke uvedená len pokiaľ priemerná teplota vzorky (a jej smerodajná odchýlka) boli vypočítané z minimálne 5 nameraných hodnôt. Symbol „x“ v tabuľkách značí, že experiment nebolo možné dokončiť v plánovanom časovom rozsahu z dôvodu neprítomnosti vodnej vrstvy nad sedimentom. Svetlooranžová farba v tabuľkách označuje vždy experimentálny systém, ktorý bol vybraný ako optimálny pre ďalšie (ostré) experimenty zamerané na degradáciu perzistentných halogénovaných organických látok (kombináciou účinku nanočastíc kovového železa a nízkofrekvenčného magnetického poľa).

Za účelom porovnania účinnosti ohrevov je v grafickom vyjadrení vždy šedou krivkou zahrnutý aj ohrev systému bez mikročastíc kovového železa. Údaje k daným krivkám pochádzajú z experimentov zameraných na magneticky indukovaný ohrev nanočastíc kovového železa typu NANOFER 25P (viď. podkapitola 10.2.2).

E.1 Jedn hodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek

Tabuľka E1: Tabuľka indukovaných teplôt pri jedn hodinovom magneticky indukovanom ohreve zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P. Tabuľka popisuje nárast teploty vyvolaný nízkofrekvenčným magnetickým poľom (pri zmene navážky mikročastíc kovového železa) v závislosti na časovej dĺžke MIH.

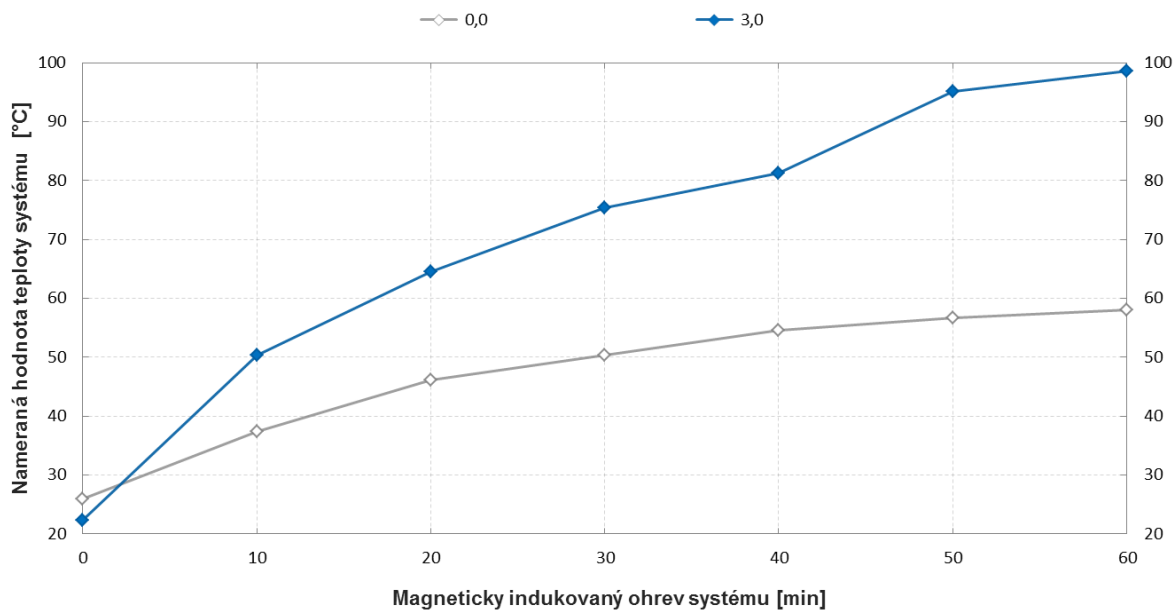
| objem aplikovanej destil. vody [ml]: | | 35,0 | | | |
|---|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-----|
| navážka Fe mikročastíc [mg]: | | 3,5 | 3,0 | 2,5 | 2,0 |
| magneticky indukovaný ohrev systému [min] | nameraná hodnota teploty systému [°C] | | | | |
| 0 | 24,6 | 23,5 | 24,1 | 22,2 | |
| 10 | 51,2 | 56,9 | 46,9 | 43,2 | |
| 20 | 75,2 | 76,0 | 67,9 | 56,7 | |
| 30 | 88,4 | 90,1 | 76,9 | 65,9 | |
| 40 | 96,7 | 95,2 | 78,0 | 72,9 | |
| 50 | | 97,6 | 83,4 | 71,0 | |
| 60 | x | x | 86,9 | 73,4 | |
| maximálna teplota [°C]: | 96,7 | 97,6 | 86,9 | 73,4 | |



Obrázok E1: Grafické vyjadrenie vývoja teplotnej závislosti na časovej dĺžke magneticky indukovaného ohrevu individuálnych zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P, do ktorých bolo aplikovaných 35 ml destilovanej vody. Každý systém zobrazený v grafe obsahoval vždy rôzne navážky mikročastíc kovového železa. Konkrétnu hodnotu navážky mikročastíc kovového železa vo vzorke popisuje legenda nad grafom [mg].

Tabuľka E2: Tabuľka indukovaných teplôt pri jedn hodinovom magneticky indukovanom ohreve zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P. Tabuľka popisuje nárast teploty vyvolaný nízkofrekvenčným magnetickým poľom (pri zmene navážky mikročastíc kovového železa) v závislosti na časovej dĺžke MIH.

| objem aplikovanej destil. vody [ml]: | 55,0 |
|---|---------------------------------------|
| navážka Fe mikročastíc [mg]: | 3,0 |
| magneticky indukovaný ohrev systému [min] | nameraná hodnota teploty systému [°C] |
| 0 | 22,3 |
| 10 | 50,3 |
| 20 | 64,5 |
| 30 | 75,4 |
| 40 | 81,3 |
| 50 | 95,2 |
| 60 | 98,6 |
| maximálna teplota [°C]: | 98,6 |

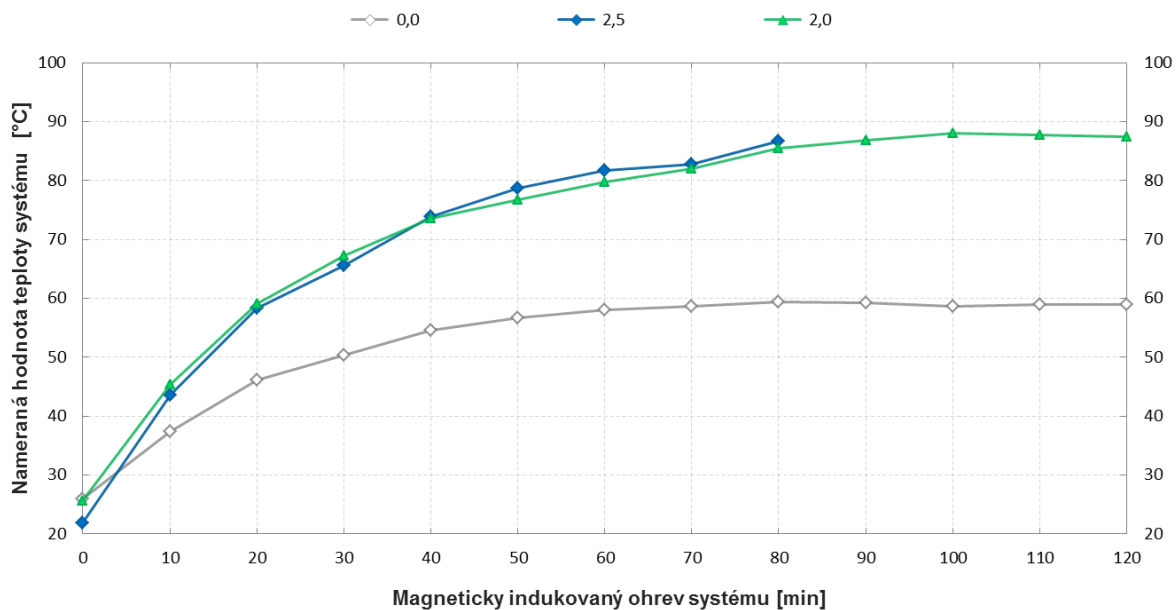


Obrázok E2: Grafické vyjadrenie vývoja teplotnej závislosti na časovej dĺžke magneticky indukovaného ohrevu individuálnych zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P, do ktorých bolo aplikovaných 55 ml destilovanej vody. Každý systém zobrazený v grafe obsahoval vždy rôzne navážky mikročastíc kovového železa. Konkrétnu hodnotu navážky mikročastíc kovového železa vo vzorke popisuje legenda nad grafom [mg].

E.2 Dvojhodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek

Tabuľka E3: Tabuľka indukovaných teplôt pri dvojhodinovom magneticky indukovanom ohreve zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P. Tabuľka popisuje nárast teploty vyvolaný nízkofrekvenčným magnetickým poľom (pri zmene navážky mikročastíc kovového železa) v závislosti na časovej dĺžke MIH.

| | | |
|--|--|-------------|
| objem aplikovanej destil. vody [ml]: | 55,0 | |
| navážka Fe mikročastíc [mg]: | 2,5 | 2,0 |
| magneticky indukovaný ohrev systému [min] | nameraná hodnota teploty systému [°C] | |
| 0 | 21,9 | 25,6 |
| 10 | 43,5 | 45,3 |
| 20 | 58,3 | 59,1 |
| 30 | 65,6 | 67,3 |
| 40 | 73,8 | 73,6 |
| 50 | 78,7 | 76,8 |
| 60 | 81,7 | 79,8 |
| 70 | 82,8 | 82,0 |
| 80 | 86,7 | 85,5 |
| 90 | | 86,9 |
| 100 | | 88,1 |
| 110 | x | 87,8 |
| 120 | | 87,4 |
| maximálna teplota [°C]: | 86,7 | 88,1 |
| priemerná teplota po saturácii [°C]: | – | 87,8 |
| smerodajná odchýlka [°C]: | – | ± 0,3 |

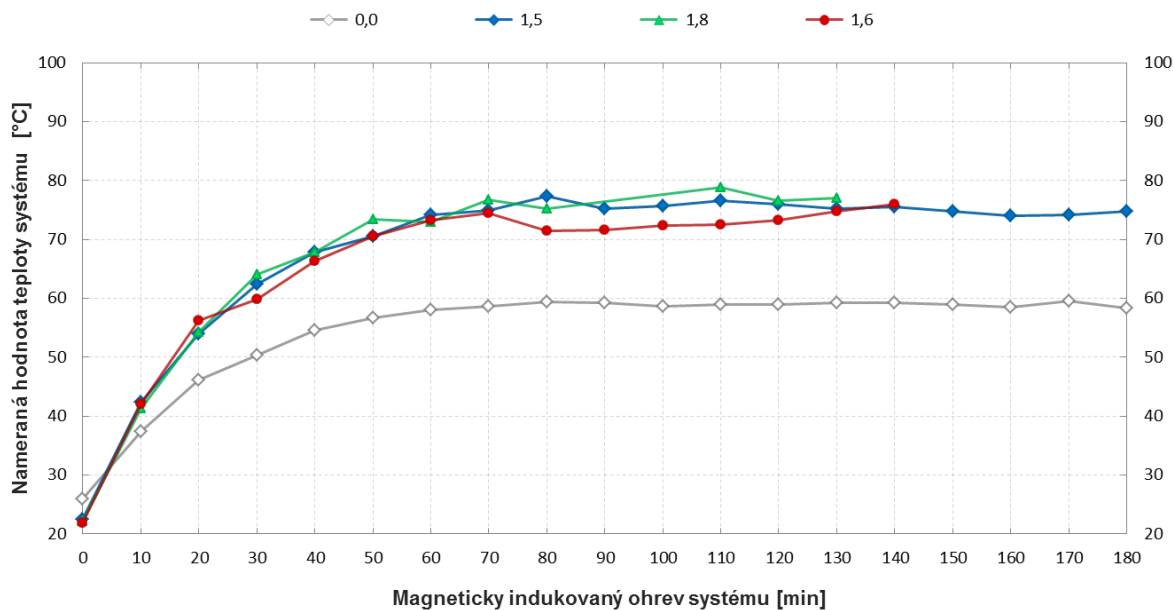


Obrázok E3: Grafické vyjadrenie vývoja teplotnej závislosti na časovej dĺžke magneticky indukovaného ohrevu individuálnych zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P, do ktorých bolo aplikovaných 55 ml destilovanej vody. Každý systém zobrazený v grafe obsahoval vždy rôzne navážky mikročastíc kovového železa. Konkrétnu hodnotu navážky mikročastíc kovového železa vo vzorke popisuje legenda nad grafom [mg].

E.3 Trojhodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek

Tabuľka E4: Tabuľka indukovaných teplôt pri trojhodinovom magneticky indukovanom ohreve zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P. Tabuľka popisuje nárast teploty vyvolaný nízkofrekvenčným magnetickým poľom (pri zmene navážky mikročastíc kovového železa) v závislosti na časovej dĺžke MIH.

| objem aplikovanej destil. vody [ml]: | | 55,0 | | |
|---|---------------------------------------|-------------|-------------|-----|
| navážka Fe mikročastíc [mg]: | | 1,5 | 1,8 | 1,6 |
| magneticky indukovaný ohrev systému [min] | nameraná hodnota teploty systému [°C] | | | |
| 0 | 22,5 | 22,2 | 21,9 | |
| 10 | 42,3 | 41,3 | 42,0 | |
| 20 | 53,9 | 54,2 | 56,2 | |
| 30 | 62,4 | 64,0 | 59,8 | |
| 40 | 67,9 | 67,9 | 66,3 | |
| 50 | 70,6 | 73,4 | 70,6 | |
| 60 | 74,2 | 72,9 | 73,2 | |
| 70 | 74,9 | 76,8 | 74,4 | |
| 80 | 77,4 | 75,2 | 71,5 | |
| 90 | 75,2 | – | 71,6 | |
| 100 | 75,7 | – | 72,3 | |
| 110 | 76,6 | 78,9 | 72,5 | |
| 120 | 75,9 | 76,6 | 73,2 | |
| 130 | 75,2 | 77,1 | 74,7 | |
| 140 | 75,5 | | 75,9 | |
| 150 | 74,8 | | | |
| 160 | 74,0 | x | | |
| 170 | 74,2 | | x | |
| 180 | 74,8 | | | |
| maximálna teplota [°C]: | 77,4 | 78,9 | 75,9 | |
| priemerná teplota po saturácii [°C]: | 75,4 | 77,5 | 73,3 | |
| smerodajná odchýlka [°C]: | ± 1,0 | ± 1,0 | ± 1,5 | |
| relatívna smerodajná odchýlka [%]: | 1,3 | – | 2,0 | |

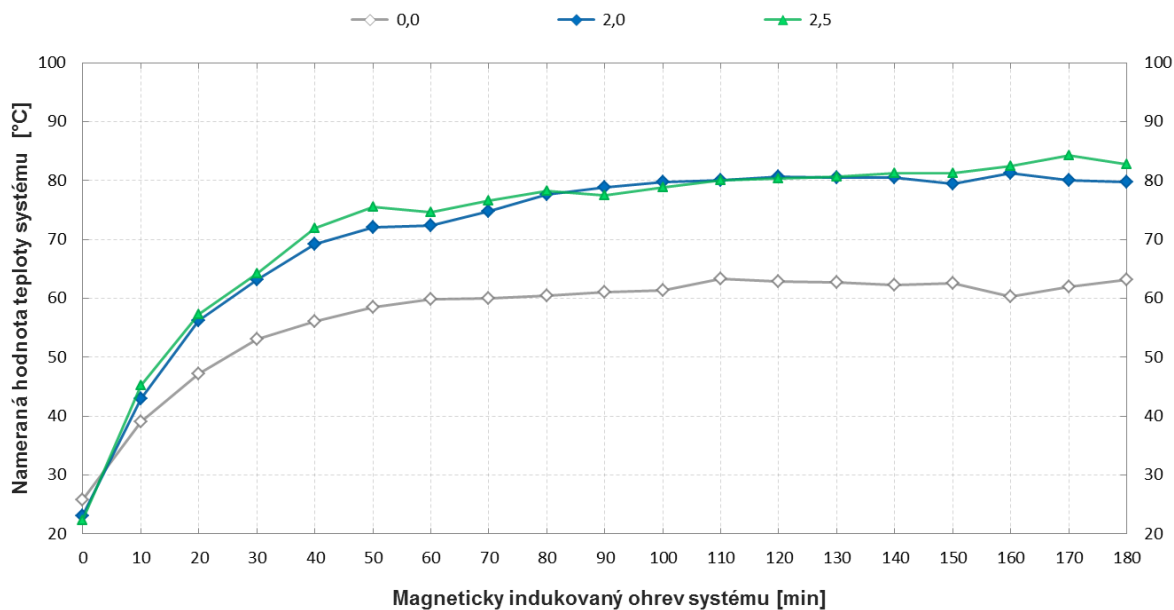


Obrázok E4: Grafické vyjadrenie vývoja teplotnej závislosti na časovej dĺžke magneticky indukovaného ohrevu individuálnych zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P, do ktorých bolo aplikovaných 55 ml destilovanej vody. Každý systém zobrazený v grafe obsahoval vždy rôzne navážky mikročastíc kovového železa. Konkrétnu hodnotu navážky mikročastíc kovového železa vo vzorke popisuje legenda nad grafom [mg].

E.4 Trojhodinový magneticky indukovaný ohrev zmiešaných vzoriek pri vyšších teplotách

Tabuľka E5: Tabuľka indukovaných teplôt pri trojhodinovom magneticky indukovanom ohreve zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P. Tabuľka popisuje nárast teploty vyvolaný nízkofrekvenčným magnetickým poľom (pri zmene navážky mikročastíc kovového železa) v závislosti na časovej dĺžke MIH.

| | | |
|--|--|-------------|
| objem aplikovanej destil. vody [ml]: | 65,0 | |
| navážka Fe mikročastíc [mg]: | 2,0 | 2,5 |
| magneticky indukovaný ohrev systému [min] | nameraná hodnota teploty systému [°C] | |
| 0 | 23,0 | 22,3 |
| 10 | 43,0 | 45,2 |
| 20 | 56,2 | 57,3 |
| 30 | 63,2 | 64,2 |
| 40 | 69,2 | 71,9 |
| 50 | 72,0 | 75,5 |
| 60 | 72,4 | 74,6 |
| 70 | 74,8 | 76,6 |
| 80 | 77,7 | 78,3 |
| 90 | 78,9 | 77,5 |
| 100 | 79,8 | 78,9 |
| 110 | 80,1 | 80,1 |
| 120 | 80,7 | 80,4 |
| 130 | 80,5 | 80,6 |
| 140 | 80,5 | 81,2 |
| 150 | 79,4 | 81,3 |
| 160 | 81,2 | 82,4 |
| 170 | 80,0 | 84,3 |
| 180 | 79,8 | 82,7 |
| maximálna teplota [°C]: | 81,2 | 84,3 |
| priemerná teplota po saturácii [°C]: | 80,3 | 83,5 |
| smerodajná odchýlka [°C]: | ± 0,6 | ± 0,8 |
| relatívna smerodajná odchýlka [%]: | 0,7 | – |



Obrázok E5: Grafické vyjadrenie vývoja teplotnej závislosti na časovej dĺžke magneticky indukovaného ohrevu individuálnych zmiešaných systémov obsahujúcich nanočastice kovového železa typu NANOFER 25P, do ktorých bolo aplikovaných 65 ml destilovanej vody. Každý systém zobrazený v grafe obsahoval vždy rôzne navážky mikročastíc kovového železa. Konkrétnu hodnotu navážky mikročastíc kovového železa vo vzorke popisuje legenda nad grafom [mg].