

# IN SITU CHEMICKÁ OXIDACE S VYUŽITÍM PEROXODISÍRANU PRO ODSTRANĚNÍ ORGANICKÝCH KONTAMINANTŮ Z HORNINOVÉHO PROSTŘEDÍ

RADEK ŠKAROHLÍD, MAREK MARTINEC,  
LENKA MCGACHY a ZUZANA ROŠKOVÁ

Ústav chemie ochrany prostředí, Fakulta technologie  
ochrany prostředí, Vysoká škola chemicko-technologická  
v Praze, Technická 5, 166 28 Praha 6  
skarohlr@vscht.cz

Došlo 8.4.20, přijato 27.4.20.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby  
urychleného publikování.

Klíčová slova: *in situ* chemická oxidace, peroxidisíran,  
kontaminace horninového prostředí

## Obsah

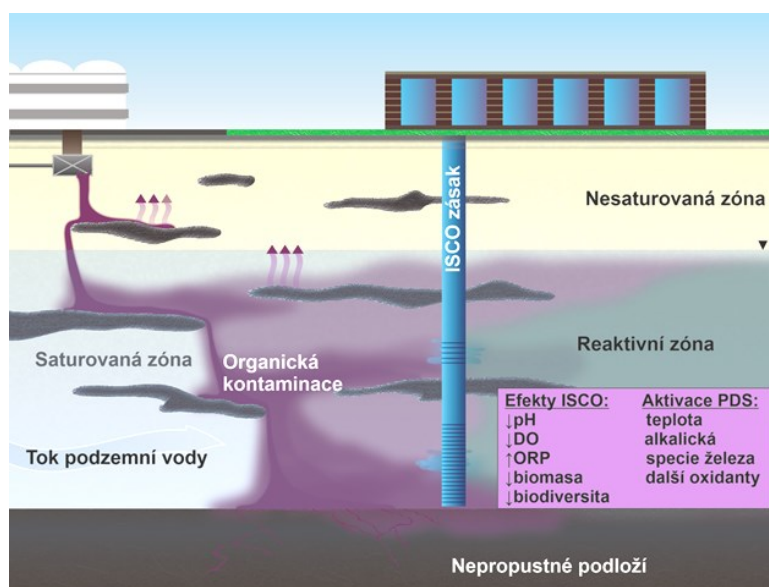
1. Úvod
2. Peroxidisíranový anion
3. Metody aktivace peroxidisíranu
4. Faktory ovlivňující *in situ* chemickou oxidaci s využitím peroxidisíranu
5. Vliv na geochemii a bioproceny v horninovém prostředí
6. Výběr aktivizační metody
7. Závěr

## 1. Úvod

V důsledku intenzivní průmyslové a zemědělské činnosti a absence racionální environmentální politiky docházelo v minulosti ve většině zemí světa k významné akumulaci kontaminujících organických látek v horninovém prostředí<sup>1,2</sup>. Tyto látky obecně přinášejí spektrum rizikových faktorů, které díky perzistenci řady organických kontaminantů musíme uvažovat s perspektivou několika desítek let<sup>3</sup>.

Běžná nápravná opatření založená na odčerpávání podzemní vody, odsávání půdního vzduchu, podpoře mikrobiálního rozkladu či prostém odtěžování se na mnoha lokalitách ukázala jako nedostatečná<sup>1,4,5</sup>. Na přelomu tisíciletí se tak ve snaze o zlepšení daného stavu začíná v rámci nápravných opatření objevovat nový technický princip označovaný názvem *in situ* chemická oxidace<sup>6,7</sup>.

Podstatou techniky *in situ* chemické oxidace (dále jen ISCO) je aplikace silného oxidačního činidla do kontaminovaného horninového prostředí a následná detoxikace, či ideálně úplná mineralizace přítomných kontaminujících látek, viz obr. 1 (cit.<sup>2</sup>). V prvních provozních aplikacích byla technika ISCO dominantně vázána na použití manganistanu draselného, peroxidu vodíku a ozonu<sup>7</sup>. Poměrně rychle byla ovšem při aplikaci uvedených oxidačních činidel identifikována zásadní nevýhoda spočívající v jejich velmi krátké životnosti po aplikaci do horninového prostředí, což v praxi vyžadovalo mimořádně hustou a tím nákladnou síť aplikačních vrtů. Při použití manganistanu



Obr. 1. Schéma aplikace *in situ* chemické oxidace s využitím peroxidisíranu

potom navíc dochází ke kolmataci blízkého okolí vrtů vysráženými oxidy manganu<sup>8</sup>. S ohledem na výše uvedené nevýhody zmíněných oxidačních činidel byla v nedávné době zaměřena pozornost na možné využití peroxodisíranu sodného, u kterého by podle aktuálně dostupných informací měla být garantována výrazně vyšší schopnost přetrvávat v horninovém prostředí<sup>8</sup>.

Cílem tohoto textu je proto kritické zhodnocení relevantních vědeckých prací a jejich přehledné shrnutí směrem k možnému využití peroxodisíranu v rámci techniky ISCO.

## 2. Peroxodisíranový anion

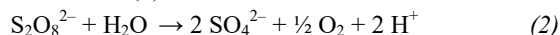
Kyselina peroxodisírová ( $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) byla poprvé objevena francouzským chemikem Marcelinem Berthelotem v roce 1878 (cit.<sup>9</sup>), přičemž sama o sobě v současnosti nemá výraznějšího komerčního využití<sup>10</sup>. Významné jsou ovšem její soli – peroxodisíran amonný, peroxodisíran draselný a peroxodisíran sodný – které jsou využívány v rámci produkce polymerů a leptání kovů (celkově 85 % veškeré spotřeby). Jedná se o bílé, krystalické, nehygroskopické stabilní látky vyráběné elektrolyticky ze síranových solí<sup>10</sup>. Peroxodisíran draselný je ovšem málo rozpustný a peroxodisíran amonný by mohl po aplikaci do horninového prostředí způsobit dodatečnou kontaminaci amoniakálním dusíkem. Pro použití v rámci techniky ISCO lze tedy uvažovat zejména peroxodisíran sodný (viz obr. 2), který vykazuje výbornou rozpustnost ve vodě ( $556 \text{ g dm}^{-3}$ ) a je relativně levný<sup>10,11</sup>.

Peroxodisíran ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ), s peroxidickou vazbou o disociační energii  $140 \text{ kJ mol}^{-1}$ , patří mezi nejsilnější oxidační činidla. Standardní oxidačně-redukční potenciál pro rovnici (1):

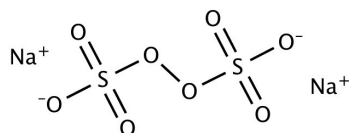


je  $2,01 \text{ V}$  (cit.<sup>12</sup>). Je to mírně nižší hodnota než pro ozon ( $E^\circ = 2,2 \text{ V}$ ), ale vyšší než u dalších konvenčních oxidantů peroxidu vodíku ( $E^\circ = 1,8 \text{ V}$ ) a manganistanu ( $E^\circ = 1,7 \text{ V}$ ) využívaných v rámci ISCO (cit.<sup>13</sup>).

Peroxodisíran podléhá ve vodném roztoku hydrolyze, jejíž průběh je obecně závislý na pH. Při  $\text{pH} > 1,5$  peroxodisíran oxiduje vodu za vzniku molekulárního kyslíku, viz sumární rovnice (2)<sup>14</sup>:

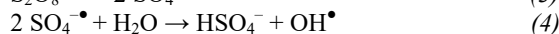


Při hodnotách  $\text{pH} < 1,5$ , které ovšem v horninovém prostředí prakticky nepřipadají v úvahu, dochází k tvorbě



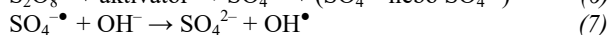
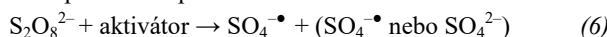
Obr. 2. Molekula peroxodisíranu sodného

peroxomonosírové kyseliny či peroxidu vodíku. Hydrolyza probíhá pozvolna, např. při neutrálním pH a  $25^\circ \text{C}$  je poločas reakce zhruba jeden rok. Detailní víceokrový mechanismus je poté popsán rovnicemi (3)–(5)<sup>12</sup>.



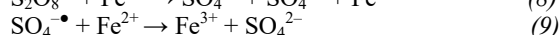
I když je peroxodisíran sám o sobě silným oxidačním činidlem, laboratorní studie naznačují, že rychlost rozkladu organických kontaminantů je až na výjimky relativně pomalá. Z tohoto důvodu je aktuální výzkum orientován směrem k aktivaci peroxodisíranu, při níž vznikají především síranové ( $\text{SO}_4^{\bullet -}$ ;  $E^\circ \approx 2,6 \text{ V}$ ) a hydroxylové radikály ( $\text{OH}^{\bullet}$ ;  $E^\circ \approx 2,7 \text{ V}$ ). Rychlost rozkladu organické kontaminace zmíněnými radikály je referována jako o tři až pět řádů vyšší oproti neaktivovanému peroxodisíranu<sup>8,13,15</sup>. Ovšem potenciální aplikace samotného neaktivovaného peroxodisíranu by neměla být *a priori* zavržována. Za specifických podmínek panujících v horninovém prostředí může být dostatečně účinná. Navíc aktivace představuje zpravidla vyšší technologické náklady oproti využití neaktivovaného peroxodisíranu.

Peroxodisíran může být aktivován řadou metod, mezi něž patří aktivace přechodnými kovy, teplem, peroxidem vodíku, UV zářením, alkalická aktivace a další metody<sup>16</sup>. Aktivace zavdává primárně formování síranových radikálů, schematicky viz rovnice (6), přičemž sekundárně vznikají další reaktivní produkty, např. hydroxylový radikál, rovnice (4) a (7)<sup>17</sup>, existence dalších reaktivních produktů je poté ovlivněna složením dekontaminovaného horninového prostředí a povahou znečištění<sup>8</sup>.



## 3. Metody aktivace peroxodisíranu

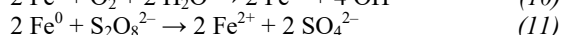
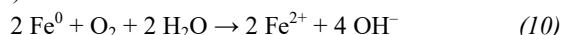
**Aktivace peroxodisíranu speciemi železa** vzhledem k jejich relativně nízké ceně a netoxické povaze má značný potenciál v rámci ISCO (cit.<sup>18</sup>). Nejběžněji využívaná je aktivace dvojmocným železem, viz rovnice (8)<sup>19</sup>. Účinnost degradace kontaminantu je poté ovlivněna kompeticí reakcí síranových radikálů s cílovým polutantem a dvojmocným železem, rovnice (9)<sup>20</sup>.



Z tohoto důvodu je nutné pro danou koncentraci a druh kontaminantu optimalizovat počáteční molární poměr  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{Fe}^{2+}$  tak, aby stále docházelo k dostatečné produkci síranových radikálů, ale zároveň nebyla jejich spotřeba většinou dána reakcí s dvojmocným železem. Jako do určité míry účinné opatření k potlačení této „kanibalizace“ síranových radikálů samotnými iony dvojmocného železa se využívá přidavek komplexotvorných činidel jako např. kyseliny citronové, kyseliny *S,S'*-ethylendiamin-*N,N'*-dijantarové (EDDS) či kyseliny ethylendiamintetraoctové (EDTA). Přidavek komplexotvor-

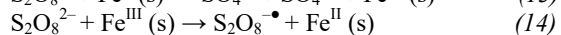
ných činidel dále zamezuje vysrážení vzniklého trojmocného železa ve formě oxidů/hydroxidů při  $\text{pH} > 4$ , což umožňuje jeho setrvání ve vodném roztoku a jeho potenciální zpětnou redukci na dvojmocné železo reakcí s meziproducty degradace polutantu či komplexotvorných činidel. Pro účinnou komplexaci je zpravidla nutný přebytek komplexotvorného činidla vůči obsahu ionů železa<sup>21</sup>. Dalším důležitým faktorem je koncentrace rozpuštěného kyslíku. Vyšší koncentrace kyslíku vedly do určité míry k účinnější degradaci kontaminace díky vzniku vyššího množství superoxidu ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ), který je schopen sekundárně aktivovat peroxodisíran<sup>22</sup>. Aktivace peroxodisíranu komplexovaným dvojmocným železem byla v rámci studií ISCO úspěšně aplikována pro degradaci řady organických kontaminantů, jako jsou chlorované etheny<sup>13,23–26</sup>, ropné uhlovodíky<sup>27</sup>, BTEX (benzen, toluen, ethylbenzen, xyleny)<sup>13,28</sup>, polyaromatické uhlovodíky (PAH)<sup>28–30</sup> a antibiotika<sup>31</sup>.

V posledních letech byla studována možnost heterogenní aktivace peroxodisíranu s využitím elementárního železa ( $\text{Fe}^0$ ). Elementární železo v přítomnosti rozpuštěného kyslíku a peroxodisíranu koroduje za vzniku rozpuštěných ionů dvojmocného železa, rovnice (10) a (11), které posléze aktivují peroxodisíran, viz rovnice (8). Elementární železo také může regenerovat dvojmocné železo z trojmocného vzniklého při aktivaci peroxodisíranu, viz rovnice (12)<sup>32</sup>. Další aktivační a regenerační procesy probíhají na povrchu zkorodovaného železa, viz rovnice (13) a (14).



Za přítomnosti komplexotvorných činidel byly studovány degradační účinnosti různých forem elementárního železa, od práškového po elementární mikro/nanoželezo. Elementární nanoželezo zpravidla dosahovalo nejlepších účinností pro odstranění ropných uhlovodíků a PAH (cit.<sup>33–35</sup>).

Zajímavou možností aktivace je interakce peroxodisíranu s povrchy minerálů bohatých na obsah železa, viz rovnice (13) a (14). Takto aktivovaný peroxodisíran byl účinný v odstranění ropných uhlovodíků a PAH (cit.<sup>36</sup>). Vliv  $\text{pH}$  může mít vliv na účinnost degradace v závislosti na chemické povaze kontaminantu a interagujícího minerálu<sup>22,37</sup>.



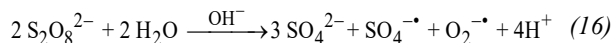
**Při tepelné aktivaci peroxodisíranu** dochází k tvorbě síranových radikálů rozštěpením peroxidické vazby dle rovnice (15)<sup>38,39</sup>.



Aktivační energie pro tuto reakci jsou 100–116  $\text{kJ mol}^{-1}$  pro kyselé prostředí, 119–129  $\text{kJ mol}^{-1}$  pro neutrální a 134–139  $\text{kJ mol}^{-1}$  pro zásadité prostředí<sup>8,12</sup>. Tepelná aktivace peroxodisíranu byla především experimentálně studována v rozmezí teplot 35–130  $^\circ\text{C}$  (cit.<sup>40–42</sup>). Vztah mezi teplotou a rychlostí degradační reakce se obecně řídí

Arrheniovou rovnicí<sup>40,43,44</sup>, a tudíž vliv na rychlost oxidace pro každou cílovou organickou látku závisí na jejích jedinečných termodynamických vlastnostech. Příliš vysoké teploty však mohou v některých případech vést k upřednostňování terminačních reakcí mezi radikály před reakcemi radikálů s cílovými kontaminanty a tím tak snížit účinnost degradačního procesu<sup>44</sup>. Laboratorní studie potvrdily vliv zvýšené teploty na zvýšení rychlosti reakce rozkladu methyl-*terc*-butyletheru (MTBE)<sup>40,42</sup>. Mnohé výzkumy se věnovaly také účinnosti odstranění PAH z kontaminovaných zemin zejména při teplotách aktivace 60 a 70  $^\circ\text{C}$ , kdy účinnost odstranění tohoto typu látek dosahovala až 80 % pro PAH s 2 až 3 aromatickými cykly, až 75 % pro PAH se čtyřmi aromatickými cykly a maximálně 50 % pro PAH s 5 až 6 aromatickými cykly<sup>45,46</sup>. V případě těžkých organických látek se jako efektivní ukazují teploty aktivace kolem 40  $^\circ\text{C}$ , kdy dochází k rozkladu s více jak 90% účinností, avšak pro chlorované etheny a teploty aktivace kolem 40  $^\circ\text{C}$  jsou účinnosti odstranění výrazně nižší, kolem 20 %. Nicméně při teplotách aktivace peroxodisíranu kolem 60  $^\circ\text{C}$  se účinnosti odstranění chlorovaných ethenů blíží 100 % (cit.<sup>38,39</sup>). Teplem aktivovaný peroxodisíran byl také použit pro rozklad mikropolutantů v podzemních vodách, např. antibiotik (SMX-sulfamethoxazol, SMZ-sulfamethazin), což se ukázalo jako účinné zejména v rozmezí  $\text{pH}$  7–9 (cit.<sup>47</sup>). V neposlední řadě byla studována schopnost teplem aktivovaného peroxodisíranu rozkládat léčiva v podzemních vodách, např. ibuprofen, kdy s rostoucí teplotou byla pozorována větší účinnost odstranění. Při 50  $^\circ\text{C}$  byla účinnost odstranění ibuprofenu 12 %, avšak při 60  $^\circ\text{C}$  již 75 % (cit.<sup>48</sup>). Terénních aplikací tepelné aktivace peroxodisíranu pro sanaci kontaminovaných lokalit bylo provedeno jen několik, kdy bylo využito zejména injektáže páry pro tepelnou aktivaci *in situ*<sup>49</sup>.

Další možností aktivace peroxodisíranu je alkalická aktivace ( $\text{pH} > 10$ ). Při alkalické aktivaci je peroxodisíran smíchan s KOH nebo NaOH, čímž je získán roztok o  $\text{pH} \approx 11$  (cit.<sup>50</sup>). Pro aplikace ISCO je doporučován především hydroxid sodný z důvodu potenciálního vysrážení méně rozpustného peroxodisíranu draselného při použití hydroxidu draselného<sup>51</sup>. Mechanismus aktivace lze shrnout sumární rovnicí (16)<sup>52</sup>. V alkalickém prostředí se peroxodisíran rozkládá za vzniku síranového radikálu a superoxidu. Při  $\text{pH} > 12$  poté dochází k transformaci síranových radikálů na dominantní hydroxylové radikály, viz rovnice (7).



Mezi látky, které byly v rámci studií degradovány alkalicky aktivovaným peroxodisíranem, patří např. PAH a ropné uhlovodíky<sup>53</sup> či pesticidy<sup>54</sup>. Účinnost alkalické aktivace lze výrazně synergicky podpořit kombinací s dalšími druhy aktivace<sup>55</sup>. Alkalická aktivace je potenciálně jedním z nejméně účinných přístupů vzhledem k velmi rychlému rozkladu peroxodisíranu a rovněž při *in situ* aplikaci může přirozená pufrací kapacita horninového prostředí vést ke značné spotřebě hydroxidu a nárůstu ceny vlastního sanačního opatření<sup>56</sup>.

**Aktivace peroxidem vodíku** je velmi využívaná technika i přesto, že mechanismus aktivace stále není zcela objasněn. Navrhované aktivační mechanismy zahrnují hydroxylové radikály generované z peroxidu vodíku či teplo z exotermních reakcí peroxidu vodíku<sup>12</sup>. Některé výzkumy doložily, že tento druh aktivace byl méně účinný než aktivace pomocí komplexovaného dvojmocného železa<sup>56</sup>, nicméně je důležité vzít v úvahu, že výsledky mohou být specifické pro konkrétní horninové prostředí a typ kontaminantu. Kombinace peroxodisíranu a peroxidu vodíku se mimo jiné ukázala jako velice účinná při odstraňování chlorovaných ethenů, dichlormethanu a BTEX (cit.<sup>49,57</sup>) či PAH (cit.<sup>58</sup>).

Mezi další druhy aktivace se slibnými výsledky, které lze zmínit, patří elektrochemická aktivace či aktivace přechodnými kovy mimo zmíněné železo<sup>8,11</sup>.

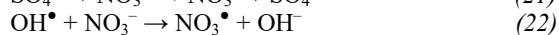
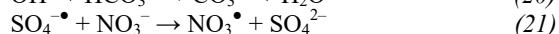
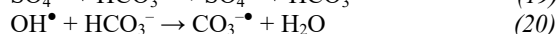
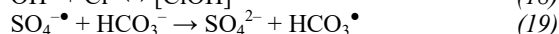
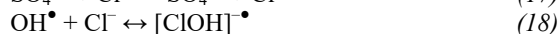
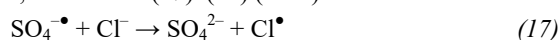
#### 4. Faktory ovlivňující *in situ* chemickou oxidaci s využitím peroxodisíranu

Součástí horninového prostředí jsou i přirozené organické látky vznikající rozkladem živočišných a rostlinných zbytků. Jedná se v principu o makromolekulární polyaromatické struktury (huminové kyseliny, fulvokyseliny, humin) s významným zastoupením karboxylových a fenolických skupin a značnou sorpční kapacitou<sup>59</sup>. Přirozené organické látky, vedle oxidovatelných anorganických složek horninového prostředí, mohou reagovat s peroxodisíranem či aktivací vzniklými radikály, čímž vzniká necílová vedlejší spotřeba oxidantu, která negativně ovlivňuje účinnost oxidačního procesu. Vedlejší spotřeba peroxodisíranu je však ve srovnání s manganistanem referována jako výrazně nižší<sup>8</sup>. Organické kontaminanty se vzhledem ke své hydrofobní povaze adsorbují na přirozené organické látky či jsou stabilizovány v organických komplexech, čímž jsou následně nepřístupné pro oxidaci hlavně na začátku procesu ISCO. V těchto případech je možné zvýšit účinnost ISCO mobilizací kontaminace pomocí např. metod chemického promývání, které předcházejí samotné aplikaci ISCO (cit.<sup>36</sup>).

Přechodné kovy obsažené v minerální složce horninového prostředí mohou s peroxodisíranem potenciálně reagovat. Dochází buď k jeho aktivaci a tím snížení jeho perzistence v horninovém prostředí, či k reakcím s produkty aktivace, což bylo potvrzeno u synteticky připravených minerálů bohatých na železo a mangan. Ovšem tyto děje v rámci interakce peroxodisíranu se vzorky reálných zemin s nižším obsahem přechodných kovů nedosahovaly srovnatelných intenzit<sup>60</sup>. Systematická studie aktivace a rozkladu peroxodisíranu při kontaktu s třinácti druhy přirozeně se vyskytujícími minerály v horninovém prostředí došla k závěru, že pouze čtyři z nich (s vysokým obsahem železa či velkým specifickým povrchem) byly schopny aktivace. Z toho plyne nutnost dodatečné podpory dalšími aktivačními metodami v horninovém prostředí bez významného obsahu minerálů bohatých na železo či mangan<sup>61</sup>.

Řadou studií byl potvrzen negativní vliv přirozeně se vyskytujícími anionů podzemních vod (chloridy, hydroge-

nuhlčitany, dusičnany) na účinnost odstranění cílových kontaminantů. Aniony reagují kompetičními reakcemi s radikály produkovanými aktivací za vzniku dalších produktů, viz rovnice (17)–(22) (cit.<sup>39</sup>).



Především inhibiční vliv hydrogenuhlčitanů je značný<sup>25</sup>. Mezi další neméně důležité faktory, z nichž řada již byla více či méně implicitně zmíněna v předchozích kapitolách u jednotlivých metod aktivace, patří teplota, pH, dávka oxidantu, aktivátorů a dalších činidel či propustnost horninového prostředí. Zvýšení dávky oxidantu, při dodržení účinného poměru oxidant/aktivátor v případě aktivace iony dvojmocného železa, může vést do určité míry k rychlejší degradaci kontaminace. Překročení maximálně účinné meze dávky oxidantu však může zapříčinit nadměrnou intenzitu reakcí mezi samotnými radikály a tím ke stagnaci nárůstu rychlosti degradace. Zvýšení teploty, vedle aktivačních účinků diskutovaných v předešlých kapitolách, obecně zvyšuje rychlost zúčastněných chemických dějů a vede do určitých mezí ke zrychlení degradačního procesu. Od určité hodnoty teploty však může docházet ke stagnaci rychlosti samotné degradace<sup>22</sup>.

Vysoké pH > 10 jakožto aktivační metoda a vlivy na různé druhy aktivace byly diskutovány dříve v textu. Hodnota pH má dále obecně dopad na úroveň transformace síranových radikálů na další radikály. Při vysokých hodnotách pH dochází, např. v přítomnosti uhlčitanů, k transformaci síranových radikálů na hydroxylové a uhlčitanové radikály<sup>37</sup>, zatímco při nižším pH dominují síranové radikály. Mimo jiné pH má samozřejmě vliv na speciaci dalších přítomných látek v dekontaminovaném horninovém prostředí<sup>22</sup>.

Krucialním faktorem je rovněž propustnost horninového prostředí. Dosahuje-li hodnot hydraulické konduktivity  $K < 10^{-7} \text{ m s}^{-1}$ , aplikace ISCO je zpravidla velmi obtížná<sup>2</sup>.

#### 5. Vliv na geochemii a bioprosedy v horninovém prostředí

Oxidací složek horninového prostředí může docházet k mobilizaci těžkých kovů jejich přechodem na vyšší oxidační stupně. Tento jev nebyl prozatím v enormní míře prokázán u provozních aplikací, ale v rámci laboratorních studií byl v malé míře pozorován u As, Pb a Cr. ISCO s využitím peroxodisíranu může být provázeno poklesem hodnot pH (s výjimkou alkalické aktivace) v závislosti na pufracní kapacitě horninového prostředí<sup>8</sup>.

Aplikace oxidačního činidla může obecně ovlivnit mikrobiální populaci v okolí místa aplikace a změnit strukturu mikrobiální populace v důsledku změny biochemických podmínek např. dostupností elektronových akceptorů a sub-

strátu. Agresivní podmínky, které jsou vyžadovány pro úspěšnou aplikaci ISCO, mohou rovněž inhibovat mikrobiální růst a funkci<sup>62</sup>. S poklesem pH po aplikaci peroxodisíranu dochází ke snížení velikosti mikrobiální populace<sup>63–65</sup>. Dezinfekční účinek peroxodisíranu na mikrobiální komunitu je rovněž spojován s přítomností siranových a hydroxylových radikálů<sup>66</sup>. Dalším důležitým parametrem, který může významně ovlivnit půdní mikroflóru, je nárůst oxidačně-redukčního potenciálu v důsledku aplikace peroxodisíranu<sup>67</sup>.

Současné práce však naznačují, že ačkoliv ISCO může dočasně redukovat mikrobiální aktivitu, tak poté dochází k regeneraci bakteriální populace, která je schopna opětovně degradace kontaminantu. K regeneraci po zásahu metodou ISCO dochází pravděpodobně z těchto důvodů: (a) snížením koncentrace kontaminantu na koncentraci, která není tak toxická pro půdní mikroflóru; (b) zlepšením biodostupnosti původních sloučenin; (c) produkcí biodostupných a biodegradovatelných oxidovaných sloučenin vzniklých z původních látek; (d) dodáním elektronových akceptorů<sup>3,68,69</sup>. Dále bylo zjištěno, že dokonce i po lokální sterilizaci oxidačními činidly může dojít k opětovnému oživení v důsledku průtoku podzemní vody, která vždy transportuje původní mikroflóru<sup>70</sup>. Vzhledem k akceptování schopnosti mikroorganismů pružně reagovat na nové podmínky, dochází ve výzkumu k posunu ke studiu parametrů nezbytných pro propojení ISCO a bioremediace. Některé práce se zabývaly stanovením prahové koncentrace peroxodisíranu, nad kterou nebyla pozorována regenerace mikroorganismů<sup>66</sup>. V terénních podmínkách byl pozorován významný dopad aplikace peroxodisíranu na mikrobiální diverzitu. Přestože bylo pozorováno oživení většiny mikrobiální populace, včetně *Geobacter* a *Desulfitobacterium*, regenerace *Dehalococcoides mccartyi* nebyla pozorována, což naznačuje významné narušení halorespirační kapacity mikroflóry horninového prostředí<sup>71</sup>.

## 6. Výběr aktivační metody

Výběr vhodné aktivační metody závisí na mnoha parametrech, zejména pak na typu kontaminace, na charakteristice horninového prostředí a v neposlední řadě na dostupném čase a rozpočtu vlastního nápravného opatření.

Podle laboratorních studií se jako nejsnazší metoda generování radikálů ukazuje aktivace teplem, a to zejména z důvodu relativně snadného řízení procesu. Zvýšení teploty nenasycované zóny již na úrovni vyšších jednotek stupňů je ale velmi nákladné a technicky náročné. Aktivace sloučeninami železa, především pak komplexovanými iony dvojmocného železa je obecně dobře prostudována ve srovnání s ostatními metodami<sup>56</sup>. Alkalická aktivace je novějším přístupem, avšak nedávné studie ukázaly, že nemusí být zpravidla účinnější než ostatní metody aktivace<sup>51,56</sup>. V praxi by zde ovšem mimořádně velký problém představovala vysoká spotřeba hydroxidu a doprovodné chemické reakce. Aktivace peroxidem vodíku je nejlevnější aktivační metodou, ale kvůli jeho nestabilitě v horninovém prostředí může dojít k jeho rychlému spotře-

bování. Krátká perzistence peroxidu vodíku ve zvodnělé vrstvě znamená, že je nutné použít jeho značná množství nebo opakované dávkování k udržení aktivace peroxodisíranu, což může vést ke zvýšeným nákladům.

Obecně lze v praxi doporučit provést po prvotní selekci vhodných aktivačních metod na základě informací z literatury důkladné laboratorní testování vybraných metod. Design laboratorních testů by měl v principu co nejlépe simulovat podmínky panující na zájmové lokalitě, tedy měla by být testována dekontaminační účinnost v matrici ze zasažené lokality za dodržení úrovně vlivu faktorů popsaných v předchozím textu tak, aby bylo dosaženo co nejreprezentativnější odezvy systému. K tomuto účelu mohou sloužit např. vsádkové a kolonové testy s využitím kontaminované zeminy a podzemní vody z lokality, v rámci kterých se optimalizují parametry celého dekontaminačního procesu. Na laboratorní optimalizaci zpravidla musí navázat poloprovozní zkouška, která ověří a zpětnově koriguje navržené parametry procesu před samotnou provozní aplikací<sup>2,7</sup>.

## 7. Závěr

Využití peroxodisíranu, zejména peroxodisíranu sodného, v rámci techniky *in situ* chemické oxidace kontaminovaného horninového prostředí prokazatelně nabízí cestu k výraznému rozšíření použitelnosti této techniky. Důvodem je zde zejména vyšší stabilita peroxodisíranu v horninovém prostředí a nižší necílová spotřeba na nekontaminující látky, což by v praxi mohlo vést k použití podstatně jednodušších zasakovacích nebo injektážních systémů. Významná je zde rovněž relativně nízká cena peroxodisíranu a jeho dobrá dostupnost na trhu. Pro účinnou aplikaci peroxodisíranu je ale pro každou jednotlivou lokalitu nutné posoudit vliv místně specifických faktorů, a to od komplexního chemismu radikálových reakcí v rámci jednotlivých metod aktivace, přes vliv složení a propustnosti horninového prostředí, po potenciální dopady na biogeochemické děje. Před provozní aplikací je tedy nutné provést důkladné laboratorní testy proveditelnosti, které budou reflektovat účinky jednotlivých faktorů co nejreprezentativněji vzhledem k jejich stavu v reálném horninovém prostředí.

*Financováno z účelové podpory na specifický vysokolešský výzkum MŠMT (2019/20).*

## LITERATURA

1. Suthersan S. S., Horst J., Schnobrich M., Welty N., Mcdonough J.: *Remediation Engineering: Design Concepts*, 2. vyd. CRC Press, Boca Raton 2016.
2. Kubal M., Janda V., Beneš P., Hendrych J.: Chem. Listy 102, 493 (2008).
3. Honetschlägerová L., Martinec M., Škarohlíd R.: Rev. Environ. Sci. Bio/Technol. 18, 699 (2019).
4. Litchfield C.: BioScience 55, 273 (2005).
5. Mackay D. M., Cherry J. A.: Environ. Sci. Technol.

- 23, 630 (1989).
6. Kuo J.: *Practical design calculations for groundwater and soil remediation*, 2. vyd. CRC Press, Boca Raton 2014.
  7. Siegrist R. L., Crimi M., Simpkin T. J. (ed.): *In Situ Chemical Oxidation for Groundwater Remediation*. Springer, New York 2011.
  8. Tsitonaki A., Petri B., Crimi M., Mosbaek H., Siegrist R. L., Bjerg P. L.: *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **40**, 55 (2010).
  9. Kolthoff I. M., Miller I. K.: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 3055 (1951).
  10. Jakob, H., Leininger, S., Lehmann, T., Jacobi, S., Gutewort, S., v knize: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 7. vyd. (Elders, B., Bellussi G. ed.), kap. Peroxo Compounds, Inorganic, Wiley, Weinheim 2011.
  11. Waclawek S., Lutze H. V., Grübel K., Padil V. V. T., Černík M., Dionysiou D. D.: *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **330**, 44 (2017).
  12. House D. A.: *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **62**, 185 (1962).
  13. Block P. A., Brown R. A., Robinson D.: *Proceedings of the Fourth International Conference on the remediation of chlorinated and recalcitrant compounds* (Gavaskar A. R., Chen A. S. C., ed.), str. 24. Battelle Press, Columbus 2004.
  14. Lee C., Kim H. H., Park N. B.: *Membr. Water Treat.* **9**, 405 (2018). doi: 10.12989/mwt.2018.9.6.405
  15. Ebersson L.: *Electron-Transfer Reactions in Organic Chemistry*. Springer, Berlin 1987.
  16. Matzek L. W., Carter K. E.: *Chemosphere* **151**, 178 (2016).
  17. Herrmann H., Reese A., Zellner R.: *J. Mol. Struct.* **348**, 183 (1995).
  18. Yen C. H., Chen K. F., Kao C. M., Liang S. H., Chen T. Y.: *J. Hazard. Mater.* **186**, 2097 (2011).
  19. Fordham J. W. L., Williams H. L.: *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4855 (1951).
  20. V. Buxton G., N. Malone T., Arthur Salmon G.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **93**, 2893 (1997).
  21. Gu X. G., Wang Y. D., Miao Z. W., Lu S. G., Qiu Z. F., Sui Q., Guo X. H.: *Res. Chem. Intermed.* **43**, 1 (2017).
  22. Xiao S., Cheng M., Zhong H., Liu Z. F., Liu Y., Yang X., Liang Q. H.: *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **384**, 123265 (2020).
  23. Dahmani M. A., Huang K., Hoag G. E.: *Water, Air, Soil Pollut.: Focus* **6**, 127 (2006).
  24. Liang C. J., Bruell C. J., Marley M. C., Sperry K. L.: *Chemosphere* **55**, 1225 (2004).
  25. Wu X., Gu X., Lu S., Xu M., Zang X., Miao Z., Qiu Z., Sui Q.: *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **255**, 585 (2014).
  26. Zheng F., Gao B., Sun Y., Shi X., Xu H., Wu J., Gao Y.: *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **283**, 595 (2016).
  27. Wu H., Sun L. N., Wang H., Wang X. X.: *Pol. J. Environ. Stud.* **25**, 851 (2016).
  28. Killian P. F., Bruell C. J., Liang C., Marley M. C.: *Soil Sediment Contam.* **16**, 523 (2007).
  29. Shih Y. J., Binh N. T., Chen C. W., Chen C. F., Dong C. D.: *Chemosphere* **150**, 294 (2016).
  30. Yan D. Y. S., Lo I. M. C.: *Environ. Pollut. (Oxford, U. K.)* **178**, 15 (2013).
  31. Ji Y., Ferronato C., Salvador A., Yang X., Chovelon J. M.: *Sci. Total Environ.* **472**, 800 (2014).
  32. Kim C., Ahn J.-Y., Kim T. Y., Shin W. S., Hwang I.: *Environ. Sci. Technol.* **52**, 3625 (2018).
  33. Pardo F., Rosas J. M., Santos A., Romero A.: *Water, Air, Soil Pollut.* **226**, 17 (2015).
  34. Song Y., Fang G., Zhu C., Zhu F., Wu S., Chen N., Wu T., Wang Y., Gao J., Zhou D.: *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* **355**, 65 (2019).
  35. Desalegn B., Megharaj M., Chen Z., Naidu R.: *Environ. Technol. Inno.* **11**, 142 (2018).
  36. Usman M., Faure P., Ruby C., Hanna K.: *Chemosphere* **87**, 234 (2012).
  37. Li W., Orozco R., Camargos N., Liu H.: *Environ. Sci. Technol.* **51**, 3948 (2017).
  38. Waldemer R. H., Tratnyek P. G., Johnson R. L., Nurmi J. T.: *Environ. Sci. Technol.* **41**, 1010 (2007).
  39. Zhou Y., Xiang Y., He Y., Yang Y., Zhang J., Luo L., Peng H., Dai C., Zhu F., Tang L.: *J. Hazard. Mater.* **359**, 396 (2018).
  40. Huang K. C., Couttenye R. A., Hoag G. E.: *Chemosphere* **49**, 413 (2002).
  41. Peyton G. R.: *Mar. Chem.* **41**, 91 (1993).
  42. Tsitonaki A., Smets B. F., Bjerg P. L.: *Water Res.* **42**, 1013 (2008).
  43. Liang C. J., Bruell C. J., Marley M. C., Sperry K. L.: *Soil Sediment Contam.* **12**, 207 (2003).
  44. Liang C. J., Wang Z. S., Bruell C. J.: *Chemosphere* **66**, 106 (2007).
  45. Cuypers C., Grotenhuis T., Joziassse J., Rulkens W.: *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2057 (2000).
  46. Nadim F., Huang K. C., Dahmani A. M.: *Water, Air, Soil Pollut.: Focus* **6**, 227 (2006).
  47. Fan Y., Ji Y. F., Kong D. Y., Lu J. H., Zhou Q. S.: *J. Hazard. Mater.* **300**, 39 (2015).
  48. Ghauch A., Tuqan A. M., Kibbi N.: *Chem. Eng. J.* **197**, 483 (2012).
  49. Thompson S., Riggenbach J., Brown R. A., Hines J., Haselow J.: *Proceedings of the Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (Sass B. M., ed.), D-76. Battelle Press, Columbus 2006.
  50. Chen K. F., Chang Y. C., Liu K. Y.: *RSC Adv.* **6**, 75578 (2016).
  51. Smith G., Barnes J., Janes M., Peterson C.: *Proceedings of the Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (Sass B. M., ed.), D-54. Battelle Press, Columbus 2006.
  52. Furman O. S., Teel A. L., Watts R. J.: *Environ. Sci. Technol.* **44**, 6423 (2010).
  53. Lominchar M. A., Santos A., De Miguel E., Romero A.: *Sci. Total Environ.* **622-623**, 41 (2018).

54. Zhu C., Zhu F., Wang F., Gao J., Fan G., Zhou D., Fang G.: *Pedosphere* 27, 465 (2017).
55. Zhou Z., Liu X. T., Sun K., Lin C. Y., Ma J., He M. C., Ouyang W.: *Chem. Eng. J. (Amsterdam, Neth.)* 372, 836 (2019).
56. Crimi M. L., Taylor J.: *Soil Sediment Contam.* 16, 29 (2007).
57. Cronk G., Cartwright R.: *Proceedings of the Fifth International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds* (Sass B. M., ed.), B-56. Battelle Press, Columbus 2006.
58. Lemaire J., Laurent F., Leyval C., Schwartz C., Buès M., Simonnot M. O.: *Chemosphere* 91, 406 (2013).
59. Stevenson F. J.: *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. J. Wiley, New York 1994.
60. Ahmad M., Teel A. L., Watts R. J.: *J. Contam. Hydrol.* 115, 34 (2010).
61. Teel A. L., Ahmad M., Watts R. J.: *J. Hazard. Mater.* 196, 153 (2011).
62. Ravikumar J. X., Gurol M. D.: *Environ. Sci. Technol.* 28, 394 (1994).
63. Liang C., Bruell C. J., Marley M. C., Sperry K. L.: *Chemosphere* 55, 1225 (2004).
64. Richardson S. D., Lebron B. L., Miller C. T., Aitken M. D.: *Environ. Sci. Technol.* 45, 719 (2011).
65. Tsitonaki A., Smets B. F., Bjerg P. L.: *Water Res.* 42, 1013 (2008).
66. Doğan-Subaşı E., Bastiaens L., Boon N., Dejonghe W.: *J. Hazard. Mater.* 262, 598 (2013).
67. Peng Y. P., Chen K. F., Lin W. H., Chang Y. C., Wu F.: *RSC Adv.* 6, 41247 (2016).
68. Sutton N. B., Grotenhuis J. T. C., Langenhoff A. A. M., Rijnaarts H. H. M.: *J. Soils Sediments* 11, 129 (2011).
69. Kulik N., Goi A., Trapido M., Tuhkanen T.: *J. Environ. Manage.* 78, 382 (2006).
70. Sercu B., Jones A. D. G., Wu C. H., Escobar M. H., Serlin C. L., Knapp T. A., Andersen G. L., Holden P. A.: *Microb. Ecol.* 65, 39 (2013).
71. Sutton N. B., Atashgahi S., Saccenti E., Grotenhuis T., Smidt H., Rijnaarts H. H. M.: *PLoS One* 10, e0134615 (2015).

**R. Škarohlíd, M. Martinec, L. McGachy, and Z. Rošková** (*Department of Environmental Chemistry, University of Chemistry and Technology Prague*): ***In situ* Chemical Oxidation Using Peroxydisulfate to Remove Organic Contaminants from Soil and Groundwater**

Contaminated soil or groundwater poses a risk to human health and the ecosystem. To eliminate the risk, an active technical intervention – remediation – is usually required. *In situ* chemical oxidation belongs to the group of innovative *in situ* remediation methods potentially providing rapid organic contaminant removal. In comparison with conventional oxidants, *in situ* chemical oxidation using peroxydisulfate has many potential advantages, such as the stability in the soil matrix and groundwater, low soil oxidant demand and the range of activation options. However, to utilize these advantages, a complex assessment of chemism of the environment and many other critical factors has to be made, including the selection of the peroxydisulfate activation method and thorough laboratory testing. The aim of this review is to concisely introduce fundamental physical and chemical properties of peroxydisulfate, including activation methods and contaminants treatability to serve as a guide through critical factors influencing possible field applications.

**Keywords:** *in situ* chemical oxidation, peroxydisulfate, soil and groundwater contamination

*Acknowledgements*

*This research was financially supported by Institutional Program of University of Chemistry and Technology Prague (IP 2019–2020).*