

CHLOROVANÉ FENOLY A ZPŮSOBY JEJICH DEGRADACE

LEONA VLKOVÁ a VLADIMÍR CÍRKVA

Ústav chemických procesů, AV ČR, Rozvojová 135, 165 02
Praha 6
vlkova@icpf.cas.cz

Došlo 2.2.04, přepracováno 16.6.04, přijato 9.11.04.

Klíčová slova: chlorované fenoly, dechlorace, destrukce, detoxifikace, PCDD/F

Obsah

1. Úvod
2. Vlastnosti chlorovaných fenolů
 - 2.1. Fyzikálně chemické vlastnosti
 - 2.2. Toxikologické vlastnosti
3. Původ chlorovaných fenolů v životním prostředí
4. Degradace a odstraňování chlorfenolů
 - 4.1. Fyzikální metody
 - 4.2. Chemické metody
 - 4.3. Elektrochemické zpracování a γ -ozářování
 - 4.4. Fotochemické zpracování
 - 4.5. Mikrobiální degradace
5. Závěr

1. Úvod

Vzhledem k širokému výskytu a persistenci chlorovaných fenolů v životním prostředí a k jejich negativnímu vlivu na živé organismy, je problematika spojená s nimi častým tématem mnoha environmentálně zaměřených prací. Chlorované fenoly tvoří součást reziduí pesticidních, herbicidních a fungicidních přípravků, jsou přítomny v průmyslových exhalacích a v odpadních vodách. Ve značné míře vznikají rovněž jako vedlejší produkt chlorace ligninu při výrobě papíru. Chlorfenoly jsou také prekurzory vzniku PCDD/F (polychlorovaných dibenzodioxinů/furanů), které se řadí mezi nejtoxičtější látky.

Dnes existuje poměrně mnoho metod, kterými lze degradovat chlorované fenoly na produkty přijatelnější pro životní prostředí. V množství literatury, která popisuje širokou škálu těchto metod, je však poněkud ztížená orientace. Dosud nebyl publikován článek, který by shrnoval možné způsoby degradace chlorovaných fenolů, jimiž lze remediaci životního prostředí realizovat.

2. Vlastnosti chlorovaných fenolů

2.1. Fyzikálně chemické vlastnosti

Na aromatickém jádře chlorfenolů (CP) je vázána reaktivní hydroxylová skupina, zbývající polohy jsou substituovány jedním až pěti atomy chloru (monoCP až penta-CP). Může tak vznikat 19 isomerů s rozdílnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, kde poloha atomu chloru vzhledem k hydroxylové skupině hraje zásadní roli (tabulka I). Za normálních podmínek jsou chlorfenoly krystalické látky, mající bod varu nad 200 °C, kromě kapalného 2-monoCP s bodem varu 175 °C. Z hlediska disociace se jedná o slabé kyseliny, jejichž disociační konstanta (K_a) obecně vzrůstá s počtem chlorových substituentů. S rostoucím počtem atomů chloru se snižuje rozpustnost chlorfenolů ve vodě (roste hydrofobní charakter). Schopnost adsorpce na povrchu nepolárních látek roste s klesající hodnotou pK_a (tj. s počtem atomů chloru).

2.2. Toxikologické vlastnosti

Chlorfenoly mají charakteristický pronikavý a štiplavý zápach, jsou nehořlavé, při vyšších teplotách se rozkládají na CO, CO₂ a HCl. Silně dráždí sliznice, oči a vstřebávají se kůží. Toxicita chlorfenolů spočívá v jejich schopnosti rozpojit oxidační fosforylaci v dýchacím řetězci a ukončit tak přeměnu ADP na ATP, čímž mohou být ovlivněny všechny aerobní eukaryontní formy života. Všeobecně lze říci, že chlorfenoly jsou imunotoxické, fyto-toxické, embryotoxické, ale určitě nejsou neurotoxické a teratogenní. Mutagenní a karcinogenní účinky nebyly prokázány.

V efektu na toxicitu nejsou všechna substituční místa na fenolu rovnocenná. Zjednodušeně platí, že s rostoucím stupněm chlorace se zvyšuje toxicita chlorfenolů (tabulka I, IC₅₀), a to především vlivem jejich lepší rozpustnosti v tucích. Distribuce molekul mezi lipidní a vodnou fází je také důležitým aspektem pro jejich akumulaci v životním prostředí. Tuto vlastnost charakterizuje rozdělovací koeficient oktanol/voda $K_{o/w}$, který modeluje chování a transport organických látek v životním prostředí. Z termodynamického hlediska je pak tento koeficient definován jako poměr molární koncentrace látky v oktanolu nasyceném vodou c_s^o k molární koncentraci látky ve vodě nasyceném oktánolem c_s^w za rovnovážných podmínek, tj. $K_{o/w} = c_s^o/c_s^w$.

Poloha chlorových atomů na aromatickém jádru u chlorfenolů ovlivňuje účinnost mikrobiálního odbourávání tak, že sloučeniny substituované v poloze *meta* (3-monoCP a 3,5-diCP) jsou více rezistentní k mikrobiální degradaci a tudíž více toxické, než sloučeniny substituované v poloze *ortho* (2-monoCP a 2,6-diCP). Nižší toxicita u *ortho*-substituovaných chlorfenolů je přisuzována vodíkové vazbě a stínění skupiny OH chlorem. Platí, že

Tabulka I
Některé vlastnosti chlorovaných fenolů

Chlorovaný fenol	B.v. ^a [°C]	B.t. ^c [°C]	Rozpustnost (pH) ^{e,l} [g.l ⁻¹]	pK _a ^{i,l}	log K _{o/w} (25 °C) ^m	IC ₅₀ ^s (20 °C) ^q [mg.l ⁻¹]
pentaCP	309–310	173–174	0,018 (4,8)	4,74 ^e	5,12 ⁿ	0,76
2,3,4,5-tetraCP	275 ^b	116–117	0,166 (4,9)	5,64 ^j	4,69 ^o	1,76
2,3,4,6-tetraCP	275 ^b	69–70	0,166 (4,6) ^h	5,22 ^h	4,45 ^o	2,7 ^r
2,3,5,6-tetraCP	275 ^b	114–115	0,100 (5,0)	5,03 ^k	4,90 ^p	2,27
2,3,4-triCP	257 ^c	79–81	0,915 (5,1)	7,34	4,07	2,24
2,3,5-triCP	253–254	61–62	0,771 (4,7)	6,92	4,21	2,28
2,3,6-triCP	257 ^c	57–58	0,591 (4,5)	6,10	3,88	7,38
2,4,5-triCP	252–253	68–70	0,649 (4,9)	7,20	3,72	2,08
2,4,6-triCP	245–246	69–70	0,708 (4,7)	6,51	3,69	5,47
3,4,5-triCP	276–277	100–101 ^f	–	7,57	4,39	0,88
2,3-diCP	206 ^d	58–60	8,215 (4,9)	8,52	3,19	5,19
2,4-diCP	209–210	42–43	5,547 (5,1)	8,51	3,08	2,68
2,5-diCP	210–211	55–57 ^e	–	7,69	3,20	4,5 ^r
2,6-diCP	219–220	65–68	2,625 (4,5)	7,15	2,86	9,38
3,4-diCP	253–254	66–68	9,256 (5,1)	8,87	3,37	2,77
3,5-diCP	232–233	67–69	7,394 (4,7)	8,54	3,52	2,09
2-monoCP	174–175	8–10	23,256 (4,8)	9,13	2,17	17,95
3-monoCP	213–214	33–34	22,190 (4,6)	9,53	2,50	15,78
4-monoCP	219–220	43–44	26,390 (4,6)	9,70	2,35	8,07

^a Cit.¹; ^b vypočteno z Antoinovy konstanty (cit.^{1,2}); ^c průměr hodnot jiných trichlorfenolů (cit.¹); ^d cit.³; ^e cit.⁴; ^f cit.⁵; ^g cit.⁶; ^h cit.⁷; ⁱ cit.⁸; ^j cit.⁹; ^k cit.¹⁰; ^l měřeno při 25 °C ve vodě; ^m cit.⁸; ⁿ cit.¹¹; ^o cit.¹²; ^p cit.¹³; ^q *Daphnia magna* (cit.¹⁴); ^r hodnoty určené analýzou QSAR, ^s IC₅₀ – inhibiční koncentrace – koncentrace, při které dochází k zamezení růstu 50 % sledovaných jedinců

v jakékoli isomerní skupině kongenerů jsou toxicitější ty, které mají chlor v poloze *para* (4-monoCP). Je-li dále chlor v poloze *meta* (3,5-diCP a 3,4,5-triCP), je toxicita ještě vyšší.

3. Původ chlorovaných fenolů v životním prostředí

Vlivem stálosti a vysoké bioakumulace jsou chlorfenoly rozšířeny ve všech sférách životního prostředí. Je prakticky nemožné je nenáležet ve vodě, sedimentech, půdách i živých organismech. Drtivá většina znečištění pochází z antropogenní činnosti. Všudypřítomnost chlorfenolů je dána jejich širokým použitím v mnoha oblastech průmyslu i zemědělství.

Průmyslová syntéza chlorfenolů (Schéma 1) je především založena na dvou základních postupech, a to na katalytické chloraci fenolu¹⁵⁻¹⁷ nebo na alkalické hydrolyze odpovídajících chlorbenzenů^{18,19}.

Některé chlorfenoly slouží jako intermediáty pro výrobu herbicidů (2,4-D; 2,4,5-T; 2,4,5-TP; Triadimefon) či dezinfekčních prostředků (Triclosan, Hexachlorophene) (Schéma 2). Monochlorfenoly se využívají především jako

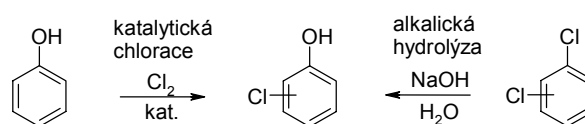


Schéma 1. Průmyslová výroba chlorovaných fenolů

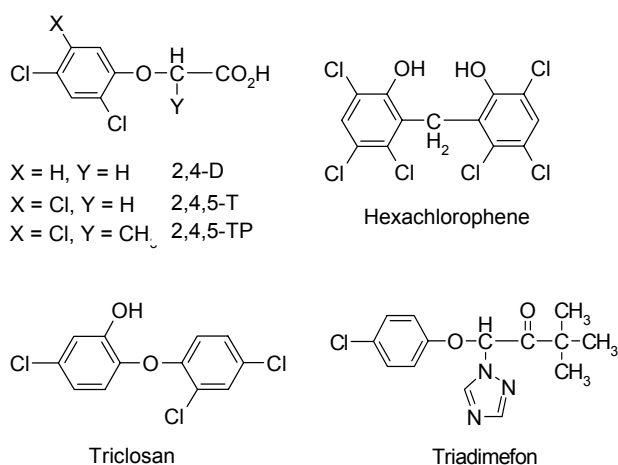


Schéma 2. Příklady herbicidů a dezinfekčních prostředků

výchozí látky pro přípravu vyšších chlorfenolů nebo jako rozpouštědla (extrakce síry z uhlí, rafinace olejů).

Chlorfenoly jako skupina byly používány v širokém spektru biocidů. Specificky byly aplikovány jako herbicidy, pesticidy, fungicidy, algicidy, insekticidy, ovicidy, baktericidy a moluskicidy. Širokého využití se jim dostalo rovněž v domácnostech. Hlavní uplatnění vyšších chlorfenolů v praxi je např. při ochraně dřeva před houbami, při impregnaci textilních látek, barev, laků, kůže či při zpracování celulosy.

Chlorfenoly vznikají v životním prostředí také nepřímo, a to z fenolu při chloraci odpadních vod, při degradaci herbicidů, při odbourávání bakteriemi v půdě, při spalování komunálního odpadu, mohou být přítomny ve výtocích při zpracování dřeva, celulosy a papíru.

Minoritní podíl chlorfenolů vyskytujících se v přírodě pochází z naturální činnosti, kde převažují²⁰ abiogenní procesy (vulkány, geo-projevy, lesní požáry) nad biogenními^{21,22}, např. 2,6-diCP byl nalezen jako sexuální feromon u roztočů²³ a 2,5-diCP byl identifikován ve slinách kobylek²⁴. Přírodní deriváty chlorfenolů vznikají jako produkty tlení dřeva houbami²⁵ či účinkem lidských myeloperoxidás při nemocích²⁶ (3-chlorotyrosin).

Většina zemí světa uznává nyní nutnost omezit či dokonce zakázat výrobu a použití některých chlorfenolů.

4. Degradace a odstraňování chlorfenolů

Ekologická legislativa (Nařízení vlády č. 61/2003 Sb.) definuje hodnotu 0,1 mg.l⁻¹ jako maximální přípustný limit pro vypouštění chlorfenolů do odpadních vod. Ve skutečnosti se však pohybují výtokové hodnoty²⁸ okolo 100-1000 mg.l⁻¹. Pro degradaci a odstraňování chlorfenolů bylo navrženo několik technologií²⁹, které je možno rozčlenit do pěti skupin.

4.1. Fyzikální metody

Fyzikální metody jsou vesměs nedestruktivní. Využívají procesu adsorpce nebo rozdílné distribuce látek mezi dvě různé fáze. Pro zpracování odpadních vod se využívá jak polárních, tak nepolárních sorbentů, kterými jsou například přírodní sedimenty³⁰, hlíny typu aluminomontmorillonit³¹, pórovité látky jako je aktivní uhlí³², popílek³³ a bentonit³⁴. Nevýhodou je potřeba následného zpracování sorbentů se zachycenými látkami. Řešením je následná oxidace chlorfenolů na povrchu³⁵ MnO₂.

Pro kontaminovanou zeminu (< 500 mg chlorfenolů na 1 kg) byla použita sanace destilací vodní parou³⁶, kdy přehřátá vodní pára (teplota > 100 °C) přechází přes okyselenou hlinu (pH < 2, H₂SO₄) a tvoří azeotropní směs s chlorfenoly. Po kondenzaci jsou látky ve vodě následně odbourávány metodami pro zpracování odpadních vod.

Jako efektivní nástroj pro zpracování většího množství odpadních výtoků se jeví zakoncentrování chlorfenolů extrakcí emulzní fází, která je tvořena vodou, NaOH, tenzidem (Span-80) a nepolárním solventem (kerosin). Tato emulze je vlastně kapalnou membránou, ve které se chlorfenoly³⁷ kvantitativně zachytí.

4.2. Chemické metody

Podstatou chemických metod je chemická reakce, která vede k přeměně chlorfenolů na méně toxické produkty destruktivní nebo nedestruktivní cestou, přičemž je využíváno oxidačně redukčních pochodů. Široce používanou technologií pro destrukci chlorovaných aromátů je spalování. Vysoká teplota a delší čas jsou obvykle dostačující pro rozklad chlorfenolů. Nevýhodou je požadavek velmi citlivého nastavení podmínek spalování, tak aby v oblasti chlazení spalných plynů nevznikaly nežádoucí sekundární produkty jako PCB, PCDD/F (cit.³⁸).

Oxidační činidla, zejména chlor, peroxid vodíku nebo ozon, jsou používána k oxidaci chlorfenolů v odpadních vodách³⁹, kdy se účastní reakce hydroxylový radikál (OH) (cit.⁴⁰). Velmi vysokou oxidační schopností se vyznačují tzv. „Advanced Oxidation Processes“ (AOPs)⁴¹, které využívají kombinace několika oxidačních systémů: UV/H₂O₂, UV/O₃ nebo H₂O₂/Fe²⁺ (Fentonovo činidlo)⁴². Při reakci chlorfenolů s peroxidem vodíku katalyzované modifikovaným aktivním uhlím⁴³ nebo tetrasulfoftalokyaninem železa⁴⁴ dochází k oxidační dechloraci za současného štěpení aromatického jádra. Produktem je směs fenolu, kyseliny chlormaleinové a chlorfumarové, CO₂ a Cl⁻.

Z průmyslových odpadních vod lze také chlorfenoly odstraňovat enzymaticky pomocí křenové peroxidasy (*horseradish peroxidase*, HRP)⁴⁵, která v přítomnosti peroxidu vodíku katalyzuje oxidaci chlorfenolů. Takto jsou generovány fenoxylvé radikály ArO[•], které spontánně tvoří nerozpustné sedimentující polymery.

Další možnou metodou je reduktivní dechlorace chlorfenolů, která využívá buď systémy hydridů (LiAlH₄-CeCl₃ (cit.⁴⁶), NaBH₄-Cp₂TiCl₂ (cit.⁴⁷), NaBH₄-tetraglym⁴⁸, NaBH₂(OC₂H₄OCH₃)₂-NiCl₂ (cit.⁴⁹)) nebo destrukci solvovanými elektrony (Na/NH₃) (cit.⁵⁰). V kapalně fázi lze

realizovat katalytickou dechloraci chlorfenolů přechodnými kovy⁵¹ (Pd/C (cit.⁵²), Pd/Fe (cit.⁵³), Pt/C (cit.⁵⁴), Rh/C (cit.⁵⁵), Ni-Al klastry (cit.⁵⁶), Ru/C (cit.⁵⁷)). Zdrojem vodíku je voda, methanol, NaH či plynný vodík. Velmi reaktivní jsou systémy Fe⁰ a Mg⁰ v kombinaci s Pd a 2-propanolem⁵⁸, kdy v případě pentachlorofenolu je produktem až cyklohexanol. V plynné fázi lze aplikovat pro triCP až monoCP katalytickou dechloraci na systémech Ni/SiO₂ (cit.⁵⁹) nebo CuCl/Al₂O₃ (cit.⁶⁰). Jedná se o metodu nedestruktivní vůči C-C vazbám, a tím je předurčen jako hlavní produkt fenol.

K aktivaci vodných roztoků je často využíváno elektromagnetické vlnění o frekvenci 20-530 kHz (ultrazvuk). Toto záření produkuje na mikroskopické hladině teplo a tlak, dochází ke kolapsu kavitačních bublin. Tím je podporován vznik hydroxylových a vodíkových radikálů, které pak následně podle charakteru prostředí (vzduch, kyslík, argon, peroxid vodíku) oxidují či redukují pentaCP až na monoCP (cit.⁶¹).

4.3. Elektrochemické zpracování a γ -ozařování

Elektrochemické metody jsou založeny na elektrolýze vody. Nejrozšířenější je anodická oxidace⁶². Na anodě se adsorbuje hydroxylový radikál $\cdot\text{OH}$, který se dále velmi aktivně účastní destrukce chlorfenolů. Druhou možností, kterou elektrochemické metody poskytují, je využití chemisorpce vodíku na povrchu katody, kterou tvoří uzavřená uhlíková elektroda s Pd/Al₂O₃ či Rh/Al₂O₃. Tato katalytická hydrogenace⁶³ probíhá v alkalickém prostředí za vzniku fenolu nebo cyklohexanolu.

Ionizující γ -záření (⁶⁰Co) způsobuje rozklad vody a vznik reaktivních částic, tj. hydratovaného elektronu a hydroxylového radikálu⁶⁴. Následně probíhá jednoelektronová redukce chlorfenolů na fenol.

4.4. Fotochemické zpracování

Přímým ozařováním polychromatickým světlem dochází u chlorfenolů k rozkladným reakcím^{65,66}. Transformace probíhají přes fotoexcitované stavy s následným homolytickým štěpením vazeb C-Cl a O-H za tvorby chlorfenoxylových radikálů. Redukční dechloraci vznikají méně chlorované fenoly. Adice hydroxylového radikálu vede ke vzniku katecholů, hydrochinonů a benzochinonů. V případě oxidace aromatického jádra je produktem dichlormaleinová kyselina. Nevýhoda této metody spočívá v možnosti vzniku PCDD/F (cit.²⁷) a celkově je výkonnost mineralizace nízká. Další možností je využití fotochemického generování hydroxylového radikálu, který se ve výše zmíněných procesech AOP_s (cit.⁴⁰) uplatňuje při totální oxidaci látek. Kvalita mineralizačních systémů⁶⁷ klesá v řadě UV/H₂O₂/Fe²⁺ > UV/O₃ > UV/H₂O₂.

Velmi rozšířenou metodou degradace a mineralizace chlorfenolů⁶⁸ je fotokatalýza na povrchu polovodičů (TiO₂, ZnO, ZrO₂, MoO₃). Nevýhodou je však nízký kvantový výtěžek a kontaminace fotokatalyzátoru. V přítomnosti fotosenzibilátorů (bengálská červeň, porfyriny, methyleno-

vá modř) probíhají fotooxidace chlorfenolů pomocí singletového⁶⁹ kyslíku ¹O₂, který je velmi aktivním oxidačním činidlem.

4.5. Mikrobiální degradace

Mikroorganismy mají schopnost čerpat z pestré palety chemikálií uhlík, který je nezbytný k jejich životu. Této vlastnosti lze využít pro degradaci chlorovaných fenolů. Je však nevyhnutelnou podmínkou, aby daný organismus produkoval enzym dehalogenasu, který katalyzuje štěpení C-Cl vazeb. Vznikají tak látky, kde chlor je substituován vodíkem nebo hydroxylovou skupinou. Rychlá adaptace mikroorganismů k novému zdroji potravy dovoluje široký výběr kmenů vhodných pro degradaci škodlivin⁷⁰. Dehalogenační enzymy se mohou podle mechanismu účastnit redukční nebo oxidační dehalogenace.

Redukční dehalogenace chlorfenolů jako elektronakceptoru (ArX + e⁻ → ArX⁻) probíhá za anaerobních podmínek, kdy tyto látky mohou kompletně degradovat na oxid uhličitý a methan (methanogenní a sulfidogenní kmeny)⁷¹. Byla zkoumána reaktivita jednotlivých poloh atomu chloru na fenolu⁷². Nejochotněji byla dechlorována poloha *ortho* a ze dvou *ortho* poloh ta, která má vedle sebe atom chloru. Pokud nebyla *ortho* poloha přítomna, byla preferována poloha *meta* před polohou *para*.

Oxidační dehalogenace chlorfenolů jako elektronodonoru (ArX → ArX⁺ + e⁻) probíhá za aerobních podmínek⁷³ a je katalyzována monoxygenasami. Konečnými produkty jsou katecholy či chinony.

5. Závěr

V současné době je k dispozici mnoho metod, které z větší či menší části nabízejí řešení daného problému. Ideální metoda, která by byla vysoce účinná, ekonomicky nenáročná, zároveň šetrná k životnímu prostředí a její průběh by byl spolehlivý bez možnosti vzniku nebezpečných meziproductů, neexistuje.

Tento přehled byl zpracován s podporou grantových projektů GA AV (IAA4072206) a GAČR (203/02/0879).

LITERATURA

1. Jaw C.-G., Chen I.-M., Yen J.-H., Wang Y.-S.: *Chemosphere* 39, 2607 (1999).
2. Dean J. A.: *Lange's Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill, New York 1985.
3. Weast R. C., Grasselli J. G.: *Handbook of Data on Organic Compounds* (2. vydání), CRC Press, Boca Raton 1989.
4. Ma K.-C., Shiu W.-Y., Mackay D.: *J. Chem. Eng. Data* 38, 364 (1993).
5. Chantooni Jr. M. K., Kolthoff I. M.: *J. Phys. Chem.* 80, 1306 (1976).
6. Highet R. J., Highet P. F.: *J. Org. Chem.* 30, 902 (1965).

7. Huang G.-L., Xiao H., Chi J., Shiu W.-Y., Mackay D.: *J. Chem. Eng. Data* **45**, 411 (2000).
8. Boyd E. M., Killham K., Meharg A. A.: *Chemosphere* **43**, 157 (2001).
9. Hunter A., Renfrew M., Rettura D., Taylor J. A., Whitmore J. M. J., Williams A.: *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 5484 (1995).
10. Könemann H., Musch A.: *Toxicology* **19**, 223 (1981).
11. Boxall A. B. A., Brown C. D., Barrett K. L.: *Pest Manage. Sci.* **58**, 637 (2002).
12. Sangster J.: *LOGKOW Data bank*, Sangster Research Lab, Montreal 1993. <http://logkow.cisti.nrc.ca>, staženo 17. prosince 2003.
13. Hansch C., Leo A.: *Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology*. John Wiley & Sons, New York 1979.
14. Devillers J., Chambon P.: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **37**, 599 (1986).
15. Stoesser W. C. (Dow Chemical): US 2131259; *Chem. Abstr.* **32**, 9102 (1938).
16. Widiger Jr. A. H. (Dow Chemical): US 2756260 (C07C37/62) (1956).
17. Watson W. D.: *J. Org. Chem.* **50**, 2145 (1985).
18. Hirsch A., Rosen I. (Diamond Alkali Co.): US 2812367 (1957).
19. Widiger Jr. A. H., Aaron M. L., Dugan G. F. (Dow Chemical): US 2799713 (C07C37/02) (1957).
20. Green N. J. L., Jones J. L., Johnston A. E., Jones K. C.: *Environ. Sci. Technol.* **35**, 1974 (2001).
21. Hoekstra E. J., De Weerd H., De Leer E. W. B., Brinkman U. A. T.: *Environ. Sci. Technol.* **33**, 2543 (1999).
22. Gribble G. W.: *Chemosphere* **52**, 289 (2003).
23. Berger R. S.: *J. Med. Entomol.* **20**, 103 (1983).
24. Eisner T., Hendry L.B., Peakall D. B., Meinwald J.: *Science* **172**, 277 (1971).
25. Field J. A., Verhagen F. J. M., De Jong E.: *Trends Biotechnol.* **13**, 451 (1995).
26. Hazen S. L., Heinecke J. W.: *J. Clin. Invest.* **99**, 2075 (1997).
27. Latch D. E., Packer J. L., Arnold W. A., McNeill K.: *J. Photochem. Photobiol., A* **158**, 63 (2003).
28. Cooper V. A., Nicell J. A.: *Water Res.* **30**, 954 (1996).
29. Meunier B., Sorokin A.: *Acc. Chem. Res.* **30**, 470 (1997).
30. Schellenberg K., Leuenberger C., Schwarzenbach R. P.: *Environ. Sci. Technol.* **18**, 652 (1984).
31. Danis T. G., Albanis T. A., Petrakis D. E., Pomonis P. J.: *Water Res.* **32**, 295 (1998).
32. Nelson P. O., Yang M.: *Water Environ. Res.* **67**, 892 (1995).
33. Bishop D. J., Knezovich J. P., Harrison F. L.: *Water, Air, Soil Pollut.* **49**, 93 (1990).
34. Lin S. H., Cheng M. J.: *Environ. Technol.* **21**, 475 (2000).
35. Ulrich H.-J., Stone A. T.: *Environ. Sci. Technol.* **23**, 421 (1989).
36. Fitzpatrick M. G.: PCT Int. Appl. WO 03 013749 (B09C1/06; C07C37/76).
37. Lin S. H., Pan C. L., Leu H. G.: *Chem. Eng. J.* **87**, 163 (2002).
38. Narang A. S., Swami K., Narang R. S., Eadon G. A.: *Chemosphere* **22**, 1029 (1991).
39. Lu M. C.: *Chemosphere* **40**, 125 (2000).
40. Benitez F. J., Beltran-Heredia J., Acero J. L., Rubio F. J.: *Chemosphere* **41**, 1271 (2000).
41. Pera-Titus M., García-Molina V., Baños M. A., Giménez J., Esplugas S.: *Appl. Catal., B* **47**, 219 (2004).
42. Bigda R. J.: *Chem. Eng. Prog.* **91**, 62 (1995).
43. Huang H. H., Lu M. C., Chen J. N., Lee C. T.: *Chemosphere* **51**, 935 (2003).
44. Hadasch A., Sorokin A., Rabion A., Meunier B.: *New J. Chem.* **22**, 45 (1998).
45. Song H.-Y., J.-Z. Liu, Y.-H. Xiong, L.-P. Weng, L.-N. Ji: *J. Mol. Catal., B* **22**, 37 (2003).
46. Imamoto T., Takeyama T., Kusumoto T.: *Chem. Lett.* **1985**, 1491.
47. Schwartz J., Yumin L. (Univ. Princeton): PCT Int. Appl. WO 93 21117 (A62D3/00E5; A62D3/00E10).
48. Yang C. M., Pittman C. U.: *Synth. Commun.* **28**, 517 (1998).
49. Tabaei S.-M. H., Pittman C. U.: *Tetrahedron Lett.* **1993**, 3263.
50. Sun G.-R., He J.-B., Pittman C. U.: *Chemosphere* **41**, 907 (2000).
51. Grushin V. V., Alper H.: *Chem. Rev.* **94**, 1047 (1994).
52. Yuan G., Keane M. A.: *Chem. Eng. Sci.* **58**, 257 (2003).
53. Liu Y., Yang F., Yue P. L., Chen G.: *Water Res.* **35**, 1887 (2001).
54. Qin J., Zhang Q., Chuang K. T.: *Appl. Catal., B* **29**, 115 (2001).
55. Ukisu Y., Miyadera T.: *J. Mol. Catal., A* **125**, 135 (1997).
56. Massicot F., Schneider R., Fort Y., Illy-Cherrey S., Tillement O.: *Tetrahedron* **56**, 4765 (2000).
57. Felis V., De Bellefon C., Fouilloux P., Schweich D.: *Appl. Catal., B* **20**, 91 (1999).
58. Morales J., Hutcheson R., Cheng I. F.: *J. Hazard. Mater.* **90**, 97 (2002).
59. Shin E.-J., Keane M. A.: *Appl. Catal., B* **18**, 241 (1998).
60. Brainerd A. E., Poffenberger N. (Dow Chemical): US 2803669 (1957).
61. Teo K. C., Xu Y., Yang C.: *Ultrason. Sonochem.* **8**, 241 (2001).
62. Rodrigo M. A., Michaud P. A., Duo I., Panizza M., Cerisola G., Cominellis C.: *J. Electrochem. Soc.* **148**, D60 (2001).
63. Dabo P., Cyr A., Laplante F., Jean F., Menard H., Lessard J.: *Environ. Sci. Technol.* **34**, 1265 (2000).
64. Taghipour F., Evans G. J.: *Radiat. Phys. Chem.* **49**, 257 (1997).
65. Shi Z., Sigman M. E., Ghost M. M., Dabestani R.: *Environ. Sci. Technol.* **31**, 3581 (1997).
66. Hong J., Kim D.-G., Cheong C., Jung S.-Y., Yoo M.-

- R., Kim K.-J., Kim T.-K., Park Y.-C.: *Anal. Sci.* 16, 621 (2000).
67. Ruppert G., Bauer R., Heisler G.: *Chemosphere* 28, 1447 (1994).
68. Androulaki E., Hiskia A., Dimotikali D., Minero C., Calza P., Pelizzetti E., Papaconstantinou E.: *Environ. Sci. Technol.* 34, 2024 (2000).
69. Ozoemena K., Kuznetsova N., Nyokong T.: *J. Mol. Catal., A* 176, 29 (2001).
70. Fetzner S.: *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 50, 633 (1998).
71. Becker J. G., Stahl D. A., Rittmann B. E.: *Appl. Environ. Microbiol.* 65, 5169 (1999).
72. Takeuchi R., Suwa Y., Yamagishi T., Yonezawa Y.: *Chemosphere* 41, 1457 (2000).
73. Langwaldt J. H., Puhakka J. A.: *Water Res.* 37, 1378 (2003).

L. Vlková and V. Církva (*Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Chlorinated Phenols and Methods of Their Degradation**

The aim of the review is to point to some physical, chemical and toxicological properties of chlorophenols and their harmful effect on the environment. A survey of methods of their elimination and degradation by physical, chemical, electrochemical, photochemical and microbial processes is given.

ČESKO – AMERICKÁ SPOLUPRÁCE

V RÁMCI MEZIVLÁDNÍ DOHODY O VTS MEZI ČR A USA

Podpora společných česko-amerických projektů vychází z Dohody mezi vládou ČR a vládou USA o vědeckotechnické spolupráci, podepsané v roce 1998.

TYPY AKTIVIT

1. Společný výzkumný projekt
2. Vědecké konference, semináře, kurzy a workshopy

Každá strana bude krýt základní výdaje na činnosti probíhající na vlastním území.

Finanční prostředky pro mezinárodní spolupráci slouží pouze k doplnění zdrojů, které již obě strany mají, a jsou určeny pro podporu vzájemné spolupráce.

O finanční podporu se mohou ucházet **všechny české výzkumné instituce**, jak univerzitní a akademické, tak i rezortní a soukromé.

Informace o postupu při předkládání návrhů – www.amvis.cz .
