

Jihočeská universita v Českých Budějovicích

Přírodovědecká fakulta



Fotochemicky generované oxidační částice v přírodních  
vodách, ověření funkce erioglaucinu jako činidla  
na stanovení hydroxylových radikálů.

Bakalářská diplomová práce

2008

Vypracovala: Zuzana Helekalová

Vedoucí práce: Doc., RNDr. Šárka Klementová, CSc.

Helekalová Z., 2008: Fotochemicky generované oxidační částice v přírodních vodách, ověření funkce erioglaucinu jako činidla na stanovení hydroxylových radikálů [Photochemically generated oxidative species in natural waters, verification of erioglaucine usage as a probe for hydroxyl radicals determination], 19 pp., Faculty of Science, The University of South Bohemia, České Budějovice, Czech Republic.

## Annotation

The bachelor thesis is focused on a dye erioglaucine and its function as a scavenger of hydroxyl radicals.

The experimental part of the thesis deal with:

- photochemical stability of erioglaucine
- degradation of erioglaucine in a model system with photochemical hydroxyl radicals production from nitrate ions
- degradation of erioglaucine in reaction mixtures with natural humic samples from upper soil horizon or from peat bog

A kinetic model for the reaction erioglaucine + hydroxyl radicals has been proposed.

Prohlašuji, že svoji bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejich internetových stránkách.

30. dubna 2008

.....

## Poděkování

Můj dík patří především mé školitelce, Doc. RNDr. Šárce Klementové, CSc., a to nejen za laskavý a přátelský přístup; dále potom mým přátelům, za to že jimi jsou; a v neposlední řadě děkuji za (nejen morální) podporu své rodině.

## Obsah

I.	Cíl práce	3
II.	Úvod	4
III.	Materiály a metody	7
IV.	Výsledky	8
V.	Diskuze	15
VI.	Závěr	17
VII.	Literatura	18

## Cíl práce

Cílem práce bylo ověřit funkci erioglaucinu jakožto činidla na stanovení hydroxylových radikálů (lapače hydroxylových radikálů) při fotochemických reakcích a otestování jeho funkce na vzorcích huminových látek z půdy a rašelinné vody.

## Úvod

Reaktivní oxidační částice hrají neopomenutelnou úlohu v přírodních vodách, kde se podílejí na oxidaci organických i anorganických komponent. K reaktivním oxidačním částicím patří částice obsahující kyslík, jako např. peroxid vodíku ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), singletový kyslík ( $^1\text{O}_2$ ), hydroxylový radikál ( $\text{HO}\cdot$ ), superoxidový radikál ( $\text{O}_2^{\cdot-}$ ).

Všechny tyto částice vznikají v povrchových vodách obsahujících rozpuštěné organické látky a rozpuštěný kyslík při ozáření slunečním zářením (VAUGHAN a BLOUGH, 1998; ROSE a WAITE, 2006) a jsou schopny tyto organické látky a další sloučeniny ve vodách neselektivně oxidovat. Mezi nejdůležitější oxidační částice přítomné ve vodách patří hydroxylové radikály.

Dlouhou dobu se předpokládalo že hydroxylové radikály vznikají v přírodních vodách v podstatě jen fotolýzou peroxidu vodíku (BREZONIK a FULKERSON-BREKKN, 1998), ale další práce (ZAFIROU a TRUE, 1979; ZAFIROU a BONNEAU, 1987; ZEPP a HOIGNER, 1987; ZELLNER a kol., 1990; VAUGHAN a BLOUGH, 1998) prokázaly, že hydroxylové radikály vznikají v přírodním prostředí též z dusičnanů a dusitanů reakcemi znázorněnými rovnicemi 1-3.



Do prokázání podílu dusičnanů na fotochemických reakcích vedoucích ke vzniku hydroxylových radikálů byla u dusičnanů uvažována pouze jediná biologická role ve vodních systémech – jakožto nutrientu. Předpokládalo se tedy, že jejich produkce a spotřeba je dána výhradně biologickými procesy – nitrifikací podílející se na tvorbě  $\text{NO}_3^-$ , asimilací planktonem a bakteriální denitrifikací vedoucí k úbytku  $\text{NO}_3^-$  ve vodním prostředí (DOJLIDO a BEST, 1993).

Po prokázání účasti dusičnanů na fotochemické produkci hydroxylových radikálů se začalo uvažovat též o úloze dusičnanů produkovaných hydroxylových radikálů při degradaci látek kontaminujících přírodní vody (BREZONIK a FULKERSON-BREKKN, 1998). Například pro polychlorované bifenyly (PCB) bylo prokázáno, že poločas rozpadu PCB ve vodě je 55 000 hodin (informace IUPAC – s mezí detekce  $0,002\mu\text{g/l}$ ), což odpovídá přibližně 6,27 roku. Při reakci hydroxylových radikálů s PCB vázanými na částice v přírodních vodách se

pohybuje poločas rozpadu PCB řádově ve dnech (SEDLAK a ANDREN, 1991; BREZONIK a FULKERSON-BREKKEN, 1998), ovšem jejich odbourání se významně zpomaluje s rostoucím obsahem chloru v molekule PCB (SEDLAK a ANDREN, 1994; BREZONIK a FULKERSON-BREKKEN, 1998).

Kochany a Maguire (1994) zjistili, že fotodegradace chinolinu (což je polycyklická aromatická sloučenina obsahující heterocyklus s dusíkovým atomem, jež je produkována při spalování fosilních paliv) se zrychlí, když je do vody přidán  $\text{NaNO}_3$ .

Nejobsáhlejší studii o fotolýze dusičnanů vydali v roce 1987 Zepp a kol.; ve své práci navrhli model k výpočtu koncentrace hydroxylových radikálů v ustáleném stavu – při slunečním svitu za jasné oblohy, a to uprostřed léta v povrchové vrstvě přírodních vod.

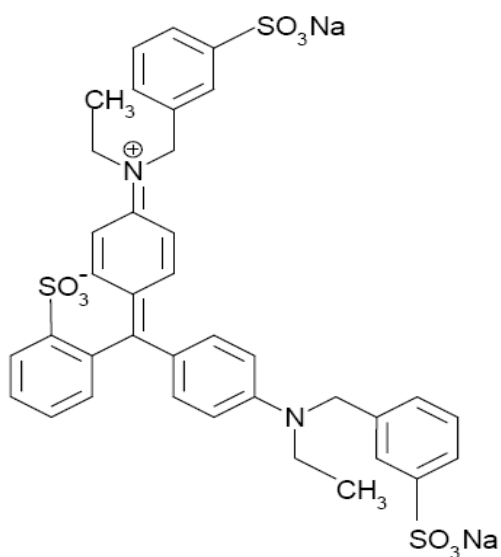
Hydroxylové radikály mohou být v přírodních vodách generovány též tzv. foto-Fentonovou reakcí. Fentonovo činidlo je směs  $\text{Fe}^{2+}$  iontů a peroxidu vodíku, přičemž katalytickým rozkladem peroxidu vodíku v přítomnosti  $\text{Fe}^{2+}$  iontů vznikají hydroxylové radikály. Při foto-Fentonově reakci je  $\text{Fe}^{2+}$  tvořeno fotochemickou reakcí z  $\text{Fe}^{3+}$  (v přítomnosti organických ligandů, které jsou donorem elektronu pro  $\text{Fe}^{3+}$ ).

Protože hydroxylové radikály jsou vysoce reaktivní a jsou tzv. neselektivní – tedy reagují se širokou škálou organických sloučenin, je jejich důležitost v roli oxidačního činidla v přírodních podmínkách dána hlavně dostupností pro oxidační reakce. Je tedy důležitější jejich koncentrace v ustáleném stavu než reaktivita vůči cílové skupině.

Dostupnost hydroxylových radikálů v přírodních vodách je ovlivněna kromě rychlosti jejich produkce (přímo úměrné koncentraci dusitanů, které se na ní podílejí nejvýznamněji) hlavně přítomností lapačů (*scavengers*) v daném prostředí, které naopak koncentraci hydroxylových radikálů snižují (BREZONIK a FULKERSON-BREKKEN, 1998). Na funkci lapačů jsou založena činidla na měření koncentrace hydroxylových radikálů, přičemž jedním z nich je i erioglaucin.

Erioglaucin je modré barvivo kyselého charakteru (strukturní vzorec viz. obr. 1) s širokou škálou použití – potravinářský, kosmetický a farmaceutický průmysl, například k testování celistvosti skleněných ampulí (JANK a kol., 1998), ale taktéž se využívá jako indikátor v analytické chemii a spektrofotometrii, ke specifickému barvení biologického materiálu (např. oocytů hlístic (*Nematoda*) – RU-GANG CHEN a kol., 2006), i jako oxidačně-redukční indikátor v analytické chemii (REGNER a KALOUS, 2004).

Sumární vzorec erioglaucinu je  $C_{37}H_{34}N_2Na_2O_9S_3$ , molekulová hmotnost 792,85 g/mol (JANK a kol., 1998). Erioglaucin má absorpční maximum v rozsahu vlnových délek 625 - 635 nm, dále při vlnové délce 410, 305 a 160 nm (JANK a kol., 1998), a absorpční minimum u 310 nm (14 % maximální absorpce) a 410 nm (13 % maximální absorpce) (MOLOT a kol., 2003).



Obr. 1: Strukturální vzorec erioglaucinu (JANK a kol., 1998).

## Materiály a metody

Erioglucin (sodná sůl) byl zakoupen od firmy Sigma-Aldrich;  $\text{KNO}_3$ , p. a., od firmy Lachema.

Deionizovaná ultračistá voda byla připravována na zařízení Filtr Premier CDP 6920 (USA).

Izolát huminové kyseliny T15 byl získán z Ústavu půdní biologie Biol. centra AVČR, jedná se o huminové kyseliny z vrchního půdního horizontu.

Voda z rašelinného jezírka Červené Blato byla poskytnuta Hydrobiologickým ústavem Biol. centra AVČR.

Zásobní roztok erioglaucinu byl připraven rozpuštěním 10,5 mg erioglaucinu v 11 deionizované vody; zásobní roztok byl uchováván ve tmě při laboratorní teplotě.

Pro pokusy s  $\text{KNO}_3$  byl nejprve připraven roztok o koncentraci  $2,314 \cdot 10^{-4}$  mol/l, pro pokusy různými koncentracemi  $\text{KNO}_3$  byly připraveny jeho roztoky o koncentracích  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/l až  $8 \cdot 10^{-3}$  mol/l; v obou případech byly roztoky  $\text{KNO}_3$  s erioglaucinem připraveny tak, že k 3 ml roztoků  $\text{KNO}_3$  byly přidány 3 ml zásobního roztoku erioglaucinu.

Ozařování bylo prováděno v křemenných kyvetách ve fotochemickém reaktoru Rayonet Photochemical Chamber Reaktor Model RPR-100, osazeném lampami RPR-3000 Å; které poskytují záření v rozmezí vlnových délek 250 – 350 nm, s maximem záření u 300 nm.

UV-VIS spektra byla měřena na spektrofotometru UV-1601, Shimadzu, ovládaném řídicím softwarem UV-probe.

Pro kinetické zpracování byly použity linearizované výnosy kinetiky prvního řádu (rovnice 4) a kinetiky druhého řádu (rovnice 5).

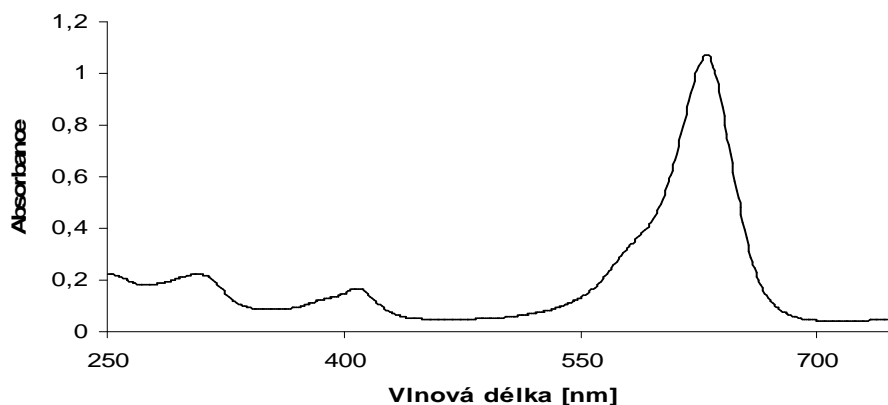
$$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt \quad (4)$$

$$1/[A]_t = kt + 1/[A]_0 \quad (5)$$



## Výsledky

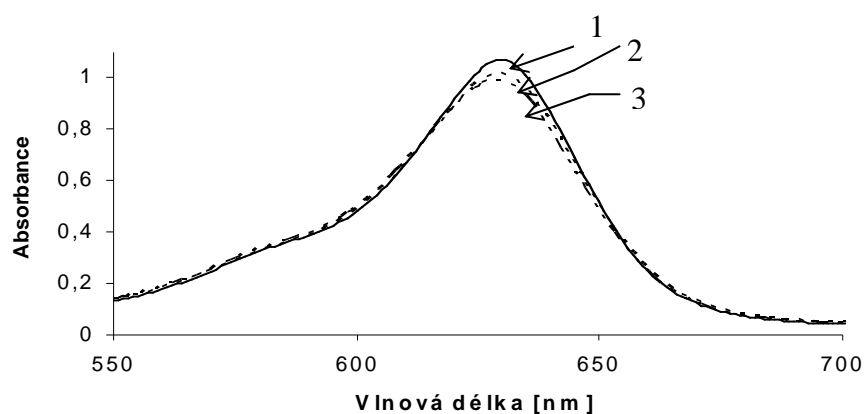
Erioglaucin absorbuje záření v ultrafialové a viditelné oblasti vlnových délek, ve viditelné oblasti je výrazné absorpční maximum u 630 nm (obr. 1).



Obr. 1: Absorpční spektrum erioglaucinu ve VIS a UV oblasti.

Z obrázku je vidět, že roztok erioglaucinu má intenzivní absorpční maximum při vlnové délce 630 nm a dvě menší maxima (307 a 408 nm). Roztok erioglaucinu je stabilní (nemění se absorbance) při pokojové teplotě a expozici VIS světlu za laboratorních podmínek (ve skleněné nádobě).

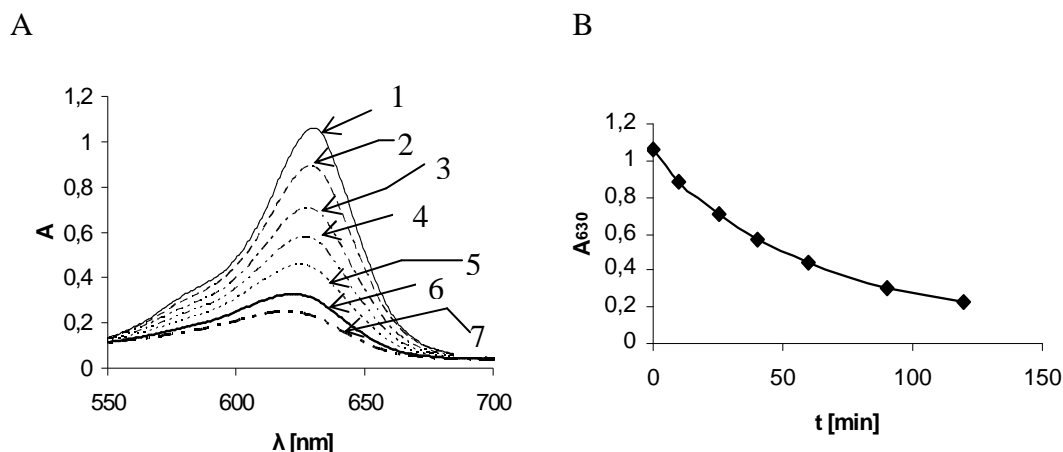
V práci byla nejprve testována stabilita chromoforu erioglaucinu při expozici UV záření (300 nm) ve fotochemickém reaktoru. Výsledek ukazuje obr. 2.



Obr. 2: Stabilita erioglaucinu při ozařování lampami RPR-3000 Å: 1 – neozářený erioglaucin, 2 - erioglaucin ozařovaný 30 minut, 3 - erioglaucin ozařovaný 90 minut.

Celkový pokles absorbance při 90 minutovém ozařování je 7,9 %, v nepřítomnosti látek tvořících radikály je tedy erioglaucin stabilní při ozařování světlem v rozmezí 250 - 350 nm.

Citlivost erioglaucinu k přítomnosti hydroxylových radikálů byla testována ozařováním roztoku erioglaucinu s přísávkem  $\text{KNO}_3$ , výsledky měření jsou zobrazeny na obr. 3.



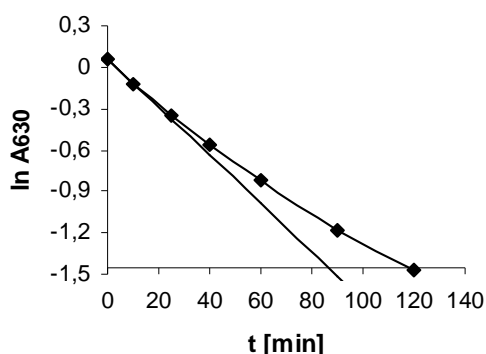
Obr. 3: A - Stabilita erioglaucinu při ozařování v přítomnosti  $\text{KNO}_3$  ( $2,3 \cdot 10^{-4}$  mol/l): 1 - neozářený, 2 - ozářený 10 minut, 3 - ozářený 25 minut, 4 - ozářený 40 minut, 5 - ozářený 60 minut, 6 - ozářený 90 minut, 7 - ozářený 120 minut.

B - Závislost absorbance erioglaucinu v přítomnosti  $\text{KNO}_3$  při 630 nm na době ozařování.

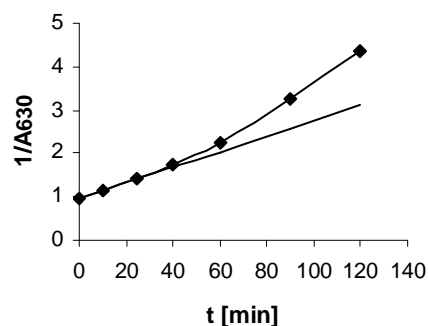
Absorpční spektra v jednotlivých časech ozáření ukazuje část A u obrázku 3, hodnoty absorbancí v absorpčním maximu erioglaucinu (při 630 nm) v závislosti na době ozařování jsou vyneseny v části B. Z obr. 3 je zřejmé, že v přítomnosti  $\text{NO}_3^-$  iontů dochází ke kontinuálnímu poklesu absorbance erioglaucinu s dobou ozařování, pokles absorbance s časem má exponenciální tvar.

Pro kinetické zpracování úbytku erioglaucinu s časem při ozařování v přítomnosti  $\text{NO}_3^-$  iontů byla použita kinetika prvního i druhého řádu (obr. 4), hodnoty absorbance odpovídají vlnové délce 630 nm.

A



B



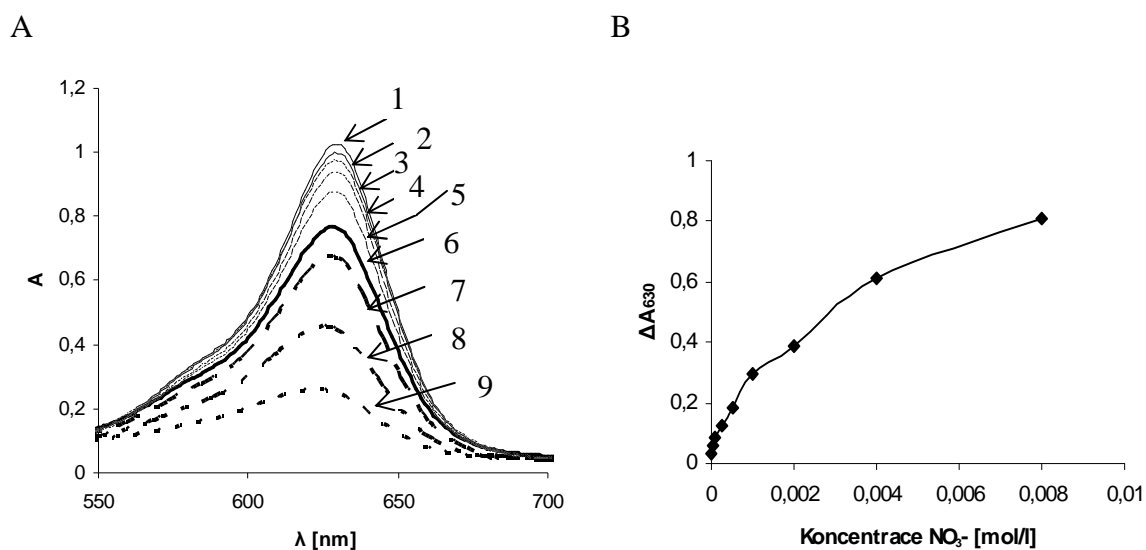
Obr. 4: A - Závislost přirozeného logaritmu absorbance erioglaucinu za přítomnosti  $\text{NO}_3^-$  iontů na době ozařování.

B - Převrácené hodnoty absorbance při 630 nm v časech ozařování 0, 10, 25, 40, 60, 90 a 120 minut za přítomnosti  $\text{NO}_3^-$  iontů.

Pro zpracování kinetiky podle prvního řádu byl vynesena logaritmus absorbance v závislosti na čase ozařování (část A obr. 4), pro kinetiku druhého řádu byla vynesena závislost převrácené hodnoty absorbance na čase ozařování (část B obr. 4).

V obou případech je zřejmé, že dochází k postupnému odklonu od linearizovaného výnosu, u modelu kinetiky prvního řádu je odklon patrný již u 30 minut ozařování, u modelu kinetiky druhého řádu po 40 minutách ozařování.

Dále byla v práci testována závislost úbytku erioglaucinu na koncentraci přítomných  $\text{NO}_3^-$  iontů při konstantní době ozařování (obr. 5). Použité koncentrace  $\text{KNO}_3$  se pohybovaly v rozmezí od  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/l do  $8 \cdot 10^{-3}$  mol/l, vzorky byly ozařovány 25 minut. Absorpční spektra jednotlivých vzorků ukazuje část A obr. 5, závislost velikosti poklesu absorbance erioglaucinu při vlnové délce 630 nm na koncentraci  $\text{NO}_3^-$  iontů ukazuje část B obr. 5.

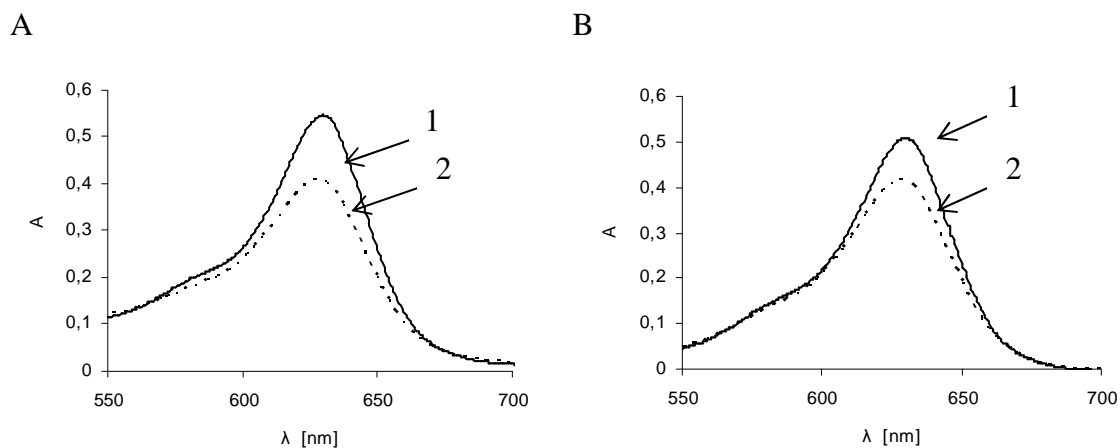


Obr. 5: A - Pokles absorbance erioglaucinu v roztocích o různých koncentracích  $\text{KNO}_3$  při konstantní době ozařování 25 minut. Koncentrace  $\text{KNO}_3$ : 1 –  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/l, 2 –  $5 \cdot 10^{-5}$  mol/l, 3 –  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l, 4 –  $2,5 \cdot 10^{-4}$  mol/l, 5 –  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/l, 6 –  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l, 7 –  $2 \cdot 10^{-3}$  mol/l, 8 –  $4 \cdot 10^{-3}$  mol/l, 9 –  $8 \cdot 10^{-3}$  mol/l.

B - Závislost úbytku absorbance ( $\Delta A$ ) roztoku erioglaucinu při 630 nm na koncentraci  $\text{NO}_3^-$  iontů po 25 minutách ozařování.

Z obrázku 5 je patrné, že se zvyšující se koncentrací  $\text{NO}_3^-$  iontů dochází k většímu úbytku erioglaucinu, při koncentraci  $\text{NO}_3^-$  iontů vyšší než  $8 \cdot 10^{-3}$  mol/l je erioglaucin ze  $\frac{3}{4}$  (76 %) po 25 minutách ozařování odbourán.

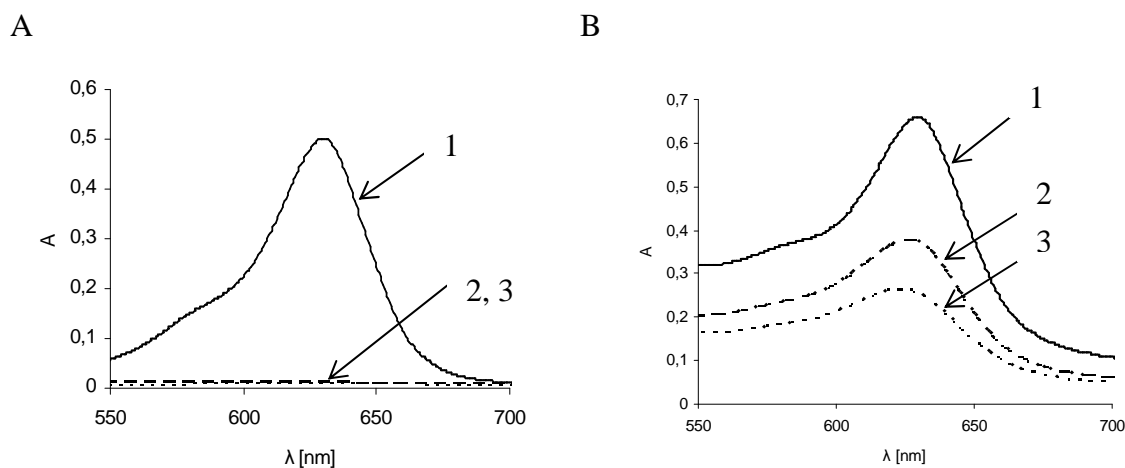
Vznik hydroxylových radikálů při ozařování roztoků huminových látek byl testován pomocí roztoku huminové látky T15, přičemž po 75 minutách ozařování poklesla absorbance erioglaucinu o 18,3 % (obr. 6 část A). Stejným způsobem byl ozařován i vzorek přírodní vody z rašelinného jezírka Červené Blato, po 75 minutách ozařování poklesla absorbance erioglaucinu o 25,5 %, výsledek měření ukazuje obr. 6 v části B.



Obr. 6: A - Absorpční spektrum erioglaucinu v roztoku T15 před ozařováním –1, a po 75 minutách ozařování – 2.

B - Absorpční spektrum erioglaucinu v roztoku Červeného Blata před ozařováním –1, a po 75 minutách ozařování – 2.

Dále byl v práci testován vznik hydroxylových radikálů při ozařování erioglaucinu v roztocích huminových vod s přidavkem železitých iontů (10 mg Fe/1 l destilované vody). Vzorky byly ozařovány 0, 15 a 75 minut, výsledky měření ukazuje obr. 7.



Obr. 7: A - Absorpční spektrum erioglaucinu v roztoku T15 v přítomnosti  $\text{Fe}^{3+}$  iontů s dobou ozařování 1 – 0 minut, 2 - 15 minut, 3 - 75 minut.

B - Absorpční spektrum erioglaucinu v roztoku Červeného Blata v přítomnosti  $\text{Fe}^{3+}$  iontů s dobou ozařování 1 – 0 minut, 2 - 15 minut, 3 - 75 minut.

Z obrázku 7 (část A) je patrné, že v roztoku huminové vody T15 s  $\text{Fe}^{3+}$  ionty vzniká takové množství hydroxylových radikálů, že byl erioglaucin již po 15 minutách ozařování téměř veškerý odbourán - pokles absorbance roztoku o 98 %. Ve vzorku vody z rašelinného jezírka Červeného Blata s  $\text{Fe}^{3+}$  ionty (obr. 7 část B) poklesla absorbance roztoku po 15 minutách ozařování o 44 %, po 75 minutách ozařování o 61 %.

## Diskuse

V první části experimentální práce byla ověřena stabilita erioglaucinu nejen vůči působení viditelného světla při pokojové teplotě, ale též vůči ultrafialovému záření a při teplotách do 38 °C. Jak je ukázáno na obr. 2, je erioglaucin stabilní za všech uvedených podmínek a to i při ozařování UV světlem vlnových délek 250 – 350 nm.

Citlivost erioglaucinu vůči hydroxylovým radikálům byla testována ozařováním roztoků obsahujících dusičnanové ionty. Dusičnany se ve vodných roztocích při ozáření UV zářením rozkládají za vzniku částic  $O^-$  a  $NO_2$  (VAUGHAN a BLOUGH, 1998), jak je zobrazeno v rovnici 2.

Částice  $O^-$  pak reakcí s vodou poskytuje hydroxylový radikál a hydroxylový ion – zobrazeno rovnicí 3.

Z obrázků 3 a 5 je patrné, že erioglaucin je odbouráván je-li ozařován přítomnosti dusičnanových iontů, a že jeho odbourávání je tím rychlejší, čím vyšší je koncentrace dusičnanových iontů roztoku.

Závislost úbytku erioglaucinu na čase ozařování jsem vyhodnotila jak pomocí kinetiky prvního řádu (linearizovaný výnos přirozeného logaritmu absorbance na čase ozařování), tak pomocí kinetiky druhého řádu (linearizovaný výnos převrácené hodnoty absorbance na čase ozařování). Podle očekávání model kinetiky prvního řádu nevyhovuje pro tuto reakci. Model kinetiky druhého řádu vyhovuje pro prvních přibližně 40 minut ozařování – tedy do stadia, kdy je přibližně 50 % erioglaucinu odbouráno. Hodnota z výnosu získané rychlostní konstanty je  $0,0182 \text{ min}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3$ .

Kdybychom udělali předpoklad, že – po dobu, kdy je v reakční směsi dostatek erioglaucinu, tedy po dobu prvních 40 minut reakce – vznikající hydroxylové radikály nezanikají žádnými konkurenčními reakcemi, ale pouze reakcí s lapačem (erioglaucinem), mohli bychom za použití schematické rovnice, kde stechiometrie výchozích látek je 1 : 1 (rovnice 6) odhadnout množství vzniklých hydroxylových radikálů v reakční směsi.



Takto odhadnuté množství erioglaucinu činí  $1,98 \cdot 10^{-8}$  molu ve 3 ml reakční směsi. Protože dusičnanových iontů je ve 3 ml reakční směsi  $3,47 \cdot 10^{-7}$  molu na začátku reakce, a protože



podle rovnic 2 a 3 vznikne z jednoho dusičnanového iontu pouze jeden hydroxylový radikál, je možné takovýto jednoduchý model uvažovat.

Dosud byl erioglaucin využíván jako lapač radikálů v přírodních vodách a v řasových kulturách (MOLOT a kol.), mechanismus jeho oxidace hydroxylovými radikály ovšem studován nebyl. Při dostatečné koncentraci erioglaucinu v roztoku (v počátečních stádiích reakce) lze uvažovat, že v systému neprobíhají konkurenční reakce hydroxylových radikálů s jinými substráty či rekombinace navzájem, a že většina vzniklých radikálů zreaguje s erioglaucinem.

Erioglaucin byl v druhé části práce použit k otestování toho, zda v roztocích dvou vzorků huminových látek vznikají při jejich ozáření ultrafialovým světlem hydroxylové radikály. Jednalo se o vzorek huminové kyseliny extrahované z vrchního horizontu půdy z oblasti Šumavy a o vzorek huminové vody odebraný z rašeliniště Červené Blato. V obou případech byl pozorován úbytek erioglaucinu, který by měl být potvrzením vzniku hydroxylových radikálů při ozáření vzorku. Úbytek erioglaucinu nebyl příliš odlišný v jednotlivých vzorcích – 18 % pro vzorek T55 a 26 % pro Červené Blato.

Přídavek železitých iontů k huminovým roztokům měl výrazný efekt v obou případech – jak ukazuje obr. 7, u vzorku půdní huminové kyseliny byl efekt velmi výrazný, neboť po 15 minutovém ozařování zcela zmizela absorbance erioglaucinu, téměř veškerý erioglaucin byl odbourán.

Pro potvrzení, že v huminových vzorcích se tvoří skutečně hydroxylové radikály a že jejich produkce se tak výrazně zvětšuje při přidavku  $\text{Fe}^{3+}$  iontů, by bylo potřebné pokusy provést ještě s jiným lapačem než je erioglaucin. Úbytek erioglaucinu v těchto vzorcích může být způsoben i jinými reakcemi než oxidací hydroxylovými radikály (např. oxidací singletovým kyslíkem, pokud by tento byl z rozpuštěného kyslíku tvořen fotosenzitivovanou reakcí, kde by byly senzitivátorem huminové látky).

## Závěr

Bylo odzkoušeno, že erioglaucin je stabilní vůči UV záření až do vlnových délek 250 nm a že se odbourává, tvoří-li se v systému hydroxylové radikály.

Kinetiku reakce erioglaucinu s hydroxylovými radikály lze popsat modelem pro reakce druhého řádu.

Zdá se, že reakční mechanismus reakce erioglaucinu s hydroxylovými radikály zahrnuje reaktivní meziprodukty schopné přispívat k degradaci erioglaucinu, čímž se nadhodnocuje množství vznikajících hydroxylových radikálů.

V roztocích dvou testovaných huminových látek došlo při ozařování k úbytku erioglaucinu; přidavek  $\text{Fe}^{3+}$  iontů do reakční směsi vedl k zásadnímu zvýšení rychlosti odbourávání erioglaucinu. Nelze ovšem potvrdit, že odbourávání erioglaucinu je v tomto systému skutečně způsobeno hydroxylovými radikály.

## Literatura

Brezonik, P.L.; Fulkerson-Brekken, J. (1998): Nitrate-Induced Photolysis in Natural Waters: Controls on Concentrations of Hydroxyl Radical Photo-Intermediates by Natural Scavenging Agents.

*Environ. Sci. Technol.* **32**, 3004-3010.

Dojlido, J. R.; Best, G. A. (1993): Influence of biological and physico-chemical processes on water duality.

In „Chemistry of Water and water pollution“, Ellis Horwood Ltd; 319-340.

IUPAC: <http://voda.chmi.cz/ojv2/htm/pasporty/PCB/PCB138.htm> (14. 2. 2008).

Jank, M.; Köser, H.; Lücking, F.; Martienssen, M.; Wittchen, S. (1998): Decolorization and degradation of ferrioxalate (acid blue 9) dye in wastewater.

*Environ. Technol.* **19**, 741-747.

Kochany, J.; Maguire, R. J. (1994): Photodegradation of quinoline in water.

*Chemosphere* **28** (6), 1097 – 1110.

Molot, L. A.; Miller, S. A.; Dillon, P. J.; Trick, C. G. (2003): A simple method of assaying extracellular hydroxyl radical activity and its application to natural and synthetic waters.

*Can. J. Fish. Aquat. Sci.* **60**, 203-213.

Regner, F.; Kalous, J. (2004): Analytická chemie I., 137-139.

[http://www.natur.cuni.cz/cho/data2/44\\_A\\_Renger-Kalous\\_skripta\\_analytika.pdf](http://www.natur.cuni.cz/cho/data2/44_A_Renger-Kalous_skripta_analytika.pdf)  
(10.2. 2008).

Rose, A. L.; Waite, T. D. (2006): Role of superoxide in the photochemical reduction of iron in sea water.

*Geochim. Cosmochim. Acta* **70**, 3869-3882.

Ru-Gang Chen, Li-Ying Zhang, Ju-Hong Zhang, Wei Zhang, Xue Wang, Bo Ouyang, Han-Xia Li, Zhi-Biao Ye (2006): Functional Characterization of Mi, and Root-knot Nematode Resistance Gene from tomato (*Lycopersicon esculentum L.*).

*J. Integr. Plant Biol.* **48** (12); 1458-1465.

Sedlak, D. L.; Andren, A. W. (1991): Aqueous-phase oxidation of polychlorinated biphenyls with hydroxyl radicals.

*Environ. Sci. Technol.* **25** (8), 1419-1427.

Sedlak, D. L.; Andren, A. W. (1994): The effect of sorption on the oxidation of polychlorinated biphenyls (PCBs) by hydroxyl radical.

*Water Res.* **28** (55), 1207-1215.

Vaughan, P.; Blough, N. V. (1998): Photochemical Formation of Hydroxyl Radical by Constituents of Natural Waters.

*Environ. Sci. Technol.* **32**, 2947-2953.

Zafiriou, O.; True, M. (1979 b): Nitrate photolysis in seawater by sunlight.

*Mar. Chem.* **8**, 9-32.

Zafiriou, O.; True, M. (1979 a): Nitrate photolysis in seawater by sunlight.

*Mar. Chem.* **8**, 33-42.

Zafiriou, O.; Bonneau, R. (1987): Wavelength-dependent quantum yield of OH radical formation from photolysis of nitrite ion in Water.

*Photochem. Photobiol.* **45**, 723-727.

Zellner, R.; Exner, M.; Hermann, H. (1990): Absolute hydroxyl radical quantum yields in the laser photolysis of nitrate, nitrite and dissolved hydrogen peroxide at 308 and 351 nm in the temperature range 278–353 K. J.

*Atmosph. Chem.* **10**, 411-425.

Zepp, G. R.; Hoigné, J.; Bader, H. (1987): Nitrate-induced photooxidation of trace organic chemicals in water.

*Environ. Sci. Technol.* **21**, 443-450.