

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



Fytoextrakce těžkých kovů lnem setým a možnosti jeho využití

Diplomová práce

Vedoucí práce: Prof. Ing. Pavel Tlustoš, CSc.

Konzultant práce: Ing. Miroslav Punčochář, DSc.

Autor práce: Bc. Markéta Tošnarová

2009

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „**Fytoextrakce těžkých kovů lnem setým a možnosti jeho využití**“ vypracovala samostatně a použila jen pramenů, které cituji a uvádím v příložené bibliografii.

V Praze, dne: 30.3.2009

.....
Markéta Tošnarová

Poděkování

Za cenné rady, připomínky a odborné vedení práce velmi děkuji vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Pavlu Tlustošovi, CSc.

Dále bych ráda poděkovala celému vedení ÚCHP AV ČR za poskytnuté prostory a podmínky pro vypracování experimentální části této diplomové práce, jmenovitě především konzultantovi práce Ing. Miroslavu Punčochářovi, DSc., dále pak Ing. Michaelu Pohořelému a Ing. Michalu Šycovi, Ph.D. za odborné a cenné informace při zpracování diplomové práce. Také děkuji doc. Ing. Jiríně Szákové, CSc. za odborné rady v oblasti stanovení těžkých kovů v biomase a v neposlední řadě bych ráda poděkovala Pavlu Beerovi za technickou pomoc během práce v laboratoři.

Autoreferát

V současné době je kontaminovaná biomasa po fytoextrakci většinou nevhodně skladována a nejčastěji končí uložena na skládkách. Jejím využití se nevěnuje příliš pozornosti. Jako nejvhodnější způsoby využití tohoto materiálu se jeví termické procesy (spalování, zplyňování a pyrolýza). V průběhu těchto procesů dochází nejen k získání energie a snížení objemu a hmotnosti, ale také ke koncentraci méně těžkých těžkých kovů v popelovinách.

Cílem diplomové práce je kvantifikovat množství těžkých kovů v biomase lnu setého po fytoextrakci kontaminované půdy a množství těchto kovů, které se může uvolnit zpět do životního prostředí, a to jak přímo z kontaminované biomasy, tak z popelovin po jejím termickém využití.

Teoretická část obsahuje literární rešerši zaměřenou na fytoremediace těžkých kovů a způsoby nakládání s kontaminovanou biomasou.

V experimentální části jsou popsány postupy fyzikálního a chemického rozboru biomasy, termofyzikální rozbor tuhých paliv a metodika vyluhovacích experimentů tuhých materiálů. Kvantifikace těžkých kovů byla provedena jak v biomase lnu setého, tak i v popelu po jejím spálení. Dále bylo stanoveno množství těžkých kovů v popelu jednotlivých částí rostliny lnu setého (semena, stonky s listy, kořeny). Vyluhovací experimenty s biomasou a popely byly provedeny v prostředí několika modelových roztoků podle ČSN EN 12457–2. Pro zjištění vyluhovatelnosti těžkých kovů z biomasy lnu byly použity následující roztoky: destilovaná voda, kyselina chlorovodíková (1 M; 0,1 M; a 0,01 M) a hydroxid sodný (0,1 M). Pro výluhy z popelů lnu setého připravených v oxidačním a redukčním prostředí byla použita destilovaná voda. Během jednotlivých experimentů byly sledovány následující těžké kovy: Pb, Cu, Cd, Cr, Ni a Zn. Experimentální část této diplomové práce byla provedena v rámci širšího výzkumného projektu v Ústavu chemických procesů Akademie věd ČR (ÚCHP AV ČR) v Praze.

Zjištěné výsledky lze shrnout do následujících bodů:

- V biomase lnu setého se po fytoextrakci nacházelo následující množství sledovaných těžkých kovů: 29,84 mg Cu/kg; 0,51 mg Cd/kg; 24,60 mg Pb/kg; 98,86 mg Zn/kg; 13,84 mg Ni/kg a 58,76 mg Cr/kg. Po spálení biomasy byly v popelu zjištěny nižší

hodnoty sledovaných kovů u těkavých a polotěkavých prvků, u téměř netěkavých prvků jako je Ni a Cr byl jejich obsah srovnatelný. Obsahy těžkých kovů v jednotlivých částech rostliny se snižovaly v tomto pořadí: kořen > stonek s listy > semena. Výjimkou byla Cu, jejíž nejvyšší obsah byl nalezen v semenech (35,91 mg/kg), a Zn, který byl nejvíce obsažen ve stoncích s listy (117,41 mg/kg).

- Vyluhovatelnost těžkých kovů je silně závislá na pH prostředí. Tato závislost byla pozorována v kyselém prostředí HCl. V silně kyselém prostředí docházelo k vyluhování největšího množství sledovaných kovů. S postupným zvýšením pH se množství těchto kovů ve výluhu snižovalo. Tato závislost byla nalezena u všech sledovaných kovů: Cu, Cd, Pb, Zn, Ni a Cr.
- Nejagresivnějším prostředím pro Cd, Cu, Zn, Ni a Pb bylo prostředí 1 M HCl. Konverze jednotlivých těžkých kovů do kapalné fáze byla následující: Cu (34,82 %), Cd (31,37 %), Zn (26,94 %), Ni (25,65 %) a Pb (5,45 %). Nejvyšší vyluhovatelnost Cr (12,27 %) byla zjištěna v prostředí 0,1 M NaOH. Olovo bylo ze všech sledovaných kovů nejméně mobilní.
- Stanovené koncentrace těžkých kovů ve výluzích z biomasy byly ve všech případech vyšší než přípustné hodnoty ukazatelů pro vyluhovatelnost odpadů I. třídy. Zvláště koncentrace Pb a Zn v silně kyselém prostředí HCl a koncentrace Cr v zásaditém prostředí NaOH lze považovat za značně rizikové pro životní prostředí. V případě výluhů popelů připravených v oxidační a redukční atmosféře, kde byla jako vyluhovací roztok zvolena destilovaná voda, nedocházelo k nežádoucímu uvolňování těžkých kovů.

Klíčová slova: fytoextrakce, těžké kovy, len setý, vyluhovatelnost, využití kontaminované biomasy

Abstract

Contaminated biomass from phytoextraction is often stored under unsuitable conditions and in most cases ends up at landfills. Usage of this biomass is usually not taken under consideration. Suitable methods of utilization of this material could be thermal processes (incineration, gasification and pyrolysis). These processes lead not only to energy production but also to concentration of heavy metals with lower volatility in the ashes.

The aim of this work is to quantify the amount of heavy metals in flax after phytoextraction of contaminated soil and the amount of these metals that can be reintroduce into environment either directly from contaminated biomass or from ashes after thermal utilization.

The theoretical part is focused on heavy metals phytoremediation and methods of contaminated biomass treatment.

The experimental part gives the descriptions of physical and chemical characterization of biomass, thermo-physical analysis of solid fuels and methodology of leaching experiments of solid materials. Heavy metals analyses in flax biomass and also in ash after its incineration were performed. Heavy metals content was also analyzed in ash from different parts of flax plant (seeds, stems with leaves, roots). Leaching experiments with biomass and ashes were done in several model solutions according to ČSN EN 12457-2. The solutions used for determination of leachability of flax biomass were: distilled water, hydrochloric acid (1 M; 0,1 M; a 0,01 M) and sodium hydroxide (0,1 M). Distilled water was used for leachates of flax ashes prepared under oxidizing and reducing atmosphere. Heavy metals observed during the experiments were: Pb, Cu, Cd, Cr, Ni and Zn. The experimental part of this work was done at the Institute of Chemical Process Fundamentals of the AS CR in Prague.

Results can be summarized in following points:

- Amounts of studied heavy metals in flax biomass after phytoextraction were: 29,84 mg Cu/kg; 0,51 mg Cd/kg; 24,60 mg Pb/kg; 98,86 mg Zn/kg; 13,84 mg Ni/kg and 58,76 mg Cr/kg. After biomass incineration lower values of volatile and semi-volatile metals were found in the ash, content of low-volatile metals as Ni and Cr was comparable. Heavy metals content in different parts of the plant decreased in this order: root > stem with leaves > seeds, with the exception of Cu, where the highest

content was found in seeds (35,91 mg/kg), and Zn, where it was in stems with leaves (117,41 mg/kg).

- Heavy metals leachability is strongly dependent on pH, which was observed in the solution of HCl. The greatest amount of heavy metals was leachable in strong acid. With the increase of pH value the amount of heavy metals decreased. This dependence was found for all studied metals: Cu, Cd, Pb, Zn, Ni a Cr.
- The most aggressive solution for Cd, Cu, Zn, Ni and Pb was 1 M HCl. Metals conversion into liquid phase was: Cu (34,82 %), Cd (31,37 %), Zn (26,94 %), Ni (25,65 %) and Pb (5,45 %). The highest leachability of Cr (12,27 %) was found in 0,1 M NaOH. Pb was the least mobile among studied metals.
- Heavy metals concentrations in the leachates from biomass were in all cases higher than admissible values for leachability of 1st class wastes. Especially concentrations of Pb and Zn in strongly acidic HCl and Cr in alkalic solution of NaOH can be considered as highly hazardous for the environment. In case of leachates of ashes prepared in oxidizing and reducing atmosphere into the solution of distilled water undesirable leaching of heavy metals was not observed.

Keywords: phytoextraction, heavy metals, flax, leachability, utilization of contaminated biomass

Obsah

1	Úvod	1
2	Teoretická část	2
2.1	Půda	2
2.2	Kontaminace půdy	2
2.2.1	Těžké kovy	3
2.2.1.1	Kadmium	4
2.2.1.2	Olovo	5
2.2.1.3	Měď	6
2.2.1.4	Zinek	6
2.2.1.5	Níkl	7
2.2.1.6	Chrom	7
2.3	Dekontaminace půdy	8
2.3.1	Rozdělení dekontaminačních technologií	8
2.4	Bioremediace	9
2.4.1	Rozdělení bioremediačních technologií	10
2.5	Fytoremediace	10
2.5.1	Rozdělení fytoimediačních technologií	11
2.5.1.1	Fytodekontaminační technologie	11
2.5.1.1.1	<i>Rhizofiltrace</i>	12
2.5.1.1.2	<i>Rhizodegradace</i>	12
2.5.1.1.3	<i>Fytodegradace</i>	12
2.5.1.1.4	<i>Fytovolatilizace</i>	13
2.5.1.2	Fytostabilizační metody	13
2.5.1.2.1	<i>Fytostabilizace</i>	13
2.5.2	Výhody a nevýhody fytoremediací	14
2.5.3	Genové modifikace	15
2.6	Fytoextrakce	15
2.6.1	Rozdělení fytoextrakčních metod	16
2.6.1.1	Přirozená fytoextrakce	16
2.6.1.2	Indukovaná fytoextrakce	17
2.6.2	Rostliny vhodné pro fytoextrakce	17
2.6.2.1	Hyperakumulující rostliny	18

2.6.2.2	Rychle rostoucí rostliny (rostliny s vysokou produkcí biomasy).....	19
2.6.2.3	Len setý (<i>Linum usitatissimum</i>).....	20
2.7	Využití biomasy po fytoextrakci.....	22
2.7.1	Kompostování	23
2.7.2	Kompakce	23
2.7.3	Pyrolýza.....	24
2.7.4	Zplyňování	24
2.7.5	Spalování.....	24
2.7.6	Mineralizace	26
2.7.7	Přímé nakládání.....	26
2.7.8	Kapalná extrakce.....	27
3	Cíl práce	28
4	Experimentální část.....	29
4.1	Popis použitého materiálu a příprava vzorků	29
4.2	Palivářská charakteristika tuhého paliva (len setý).....	30
4.2.1	Fyzikální vlastnosti	30
4.2.1.1	Sypná hmotnost a sypná hmotnost sklepaná	30
4.2.1.2	Distribuce částic	31
4.2.2	Chemické vlastnosti	32
4.2.2.1	Hrubý rozbor paliva.....	32
4.2.2.1.1	<i>Stanovení obsahu vody</i>	32
4.2.2.1.2	<i>Stanovení obsahu popela</i>	33
4.2.2.1.3	<i>Stanovení obsahu hořlaviny</i>	34
4.2.2.2	Elementární rozbor paliva	35
4.2.2.3	Stanovení spalného tepla a výhřevnosti	36
4.2.2.4	Stanovení sledovaných těžkých kovů v biomase lnu setého	36
4.2.2.5	Stanovení sledovaných těžkých kovů v popelu lnu setého	37
4.2.3	Stanovení termofyzikálních vlastností popela	38
4.3	Vyluhovatelnost těžkých kovů.....	38
4.4	Rozklad biomasy.....	39
4.4.1	Stanovení tříslavin	39
4.4.2	Stanovení pryskyřičných látek	40
4.4.3	Stanovení ligninu dle Klasona	41
4.4.4	Stanovení holocelulózy	41

5	Výsledky a diskuze	42
5.1	Fyzikální vlastnosti vzorku lnu setého.....	42
5.1.1	Sypná hmotnost a sypná hmotnost sklepaná	42
5.1.2	Distribuce částic	43
5.2	Chemické vlastnosti vzorku lnu setého	43
5.2.1	Hrubý rozbor	44
5.2.2	Elementární rozbor	47
5.2.3	Spalné teplo a výhřevnost	47
5.2.4	Obsah sledovaných těžkých kovů	48
5.3	Termofyzikální vlastnosti popela.....	51
5.4	Vyluhovatelnost těžkých kovů.....	55
5.5	Rozklad biomasy.....	60
6	Závěr	61
7	Použitá literatura.....	63
8	Seznam použitých zkratk a symbolů.....	71

1 Úvod

Průmyslová výroba, energetika, doprava, zemědělství a jiné činnosti člověka jsou spojeny s produkcí odpadů a s uvolňováním různých polutantů do prostředí. Tímto způsobem dochází ke znečišťování půdy, vody a ovzduší. Pro trvale udržitelný rozvoj lidstva na Zemi je třeba vznikající odpad a škodliviny z prostředí odstraňovat a obecně pečovat o co nejmenší znečišťování a poškozování životního prostředí.

V souvislosti se znečištěním prostředí včetně znečištění půdy znamená remediace odstranění, degradaci nebo omezení pohybu polutantů. Pokud jsou při remediaci využity organismy či enzymy, můžeme použít specifitější termín bioremediace. Právě tyto technologie jsou k životnímu prostředí šetrnější než jiné metody dekontaminace, které jsou většinou i velmi nákladné. Jednou z metod bioremediace je tzv. fytořemediace, kdy se pro čištění využívají rostliny. Nevýhodou fytořemediací však zůstává dlouhá doba sanace znečištěného území a problém s následným využitím kontaminované biomasy. V současné době bývá kontaminovaný rostlinný materiál nejčastěji ukládán na skládkách, což nepředstavuje trvalé řešení pro odstranění kontaminované biomasy. Navíc množství biologicky rozložitelného odpadu ukládaného na skládky by se mělo postupně snižovat podle směrnice EU o skládkách odpadů. Právě z těchto důvodů je nezbytné věnovat pozornost využití kontaminované biomasy. Jako nejvhodnější způsoby využití kontaminovaného rostlinného materiálu se jeví termické procesy (spalování, zplyňování a pyrolýza). V průběhu těchto procesů dochází nejen k získání energie a snížení objemu a hmotnosti, ale také ke koncentraci méně těkavých těžkých kovů v popelovinách.

2 Teoretická část

2.1 Půda

Půda je povrchová vrstva souše, která se vyvíjí v důsledku působení půdotvorných faktorů a podmínek. Je schopna zajišťovat životní podmínky organismům v ní a na ní žijícím (Kozák a kol., 2004). Proces vzniku půdy se obecně nazývá zvětrávání a podle převahy daného faktoru jde o zvětrávání fyzikální, chemické, biologické nebo jejich kombinaci.

Půda je nezastupitelná v plnění těchto funkcí (Greenland a kol., 1994):

- reguluje mnoho biotických procesů včetně zásobování rostlin minerálními živinami a vodou, tím umožňuje tvorbu biomasy, jež se poté stává zdrojem pro další komponenty potravního řetězce,
- v mnoha ekosystémech je hlavním zásobníkem organické hmoty,
- tvoří přechodnou zónu mezi biosférou a litosférou, a tím reguluje a kontroluje cykly a toky látek, zejména cykly tzv. bioelementů,
- jako porézní systém přispívá k vodní a tepelné rovnováze atmosféry,
- redistribuuje vodu, umožňuje zasakování srážek a mění jejich chemické složení,
- pufruje a reguluje destrukční procesy svrchní části zemské kůry,
- pokrývá povrch Země – je místem pro stavby, budovy, silnice apod.,
- je životním prostředím organismů a také zdrojem a zásobárnou jejich genů.

2.2 Kontaminace půdy

Kontaminace půdy je nejčastěji důsledkem antropogenního působení. Je to stav, kdy se v důsledku lidské činnosti v půdě vyskytují látky pro dané prostředí cizorodé svojí podstatou, koncentrací nebo množstvím. Kontaminace se projevuje zejména zvýšením obsahu škodlivých sloučenin v půdě, nebo změnou fyzikálně-chemických vlastností půdy (např. změnou hodnoty pH). Obecně se cizorodé látky v zeminách dělí na anorganické a organické. Mezi anorganické látky se řadí těžké kovy, radionuklidy a ostatní anorganické složky (např. azbest, kyanidy, fluoridy). Organické kontaminanty půdy zahrnují těkavé organické látky, semivolatilní organické látky (polyaromatické uhlovodíky, polychlorované bifenyly, pesticidy) a ropné látky (Kafka, 2005). Zdrojem kontaminujících látek jsou různé emise, dále pak odpady, které byly nebo jsou v půdách likvidovány (čistírenské kaly), průsaky ze starých skládek, průmyslové a zemědělské závody, úniky ropných produktů při jejich

dopravě, čerpání a skladování. Znečištěné půdy jsou většinou zcela znehodnoceny pro zemědělské použití a v mnoha případech i pro stavební účely (Wittlingerová a kol., 2002).

2.2.1 Těžké kovy

Těžké kovy jsou normální součástí hornin a minerálů, tudíž se běžně vyskytují v půdě, vodě, sedimentech, atmosféře i v organismech.

Hlavní antropogenní zdroje těžkých kovů v prostředí jsou (Šimek, 2004):

- těžba a zpracování rud,
- spalování fosilních paliv,
- chemický průmysl a jeho výrobky,
- zemědělská činnost (minerální a organická hnojiva, pesticidy aj.),
- odpadní vody a kaly,
- výroba, užívání a odpady kovových předmětů, konstrukcí atp.,
- výroba, užívání a odpady elektroniky,
- skládky odpadů,
- válečné operace a vojenská cvičení.

Těžké kovy se řadí k perzistentním kontaminantům půdy, které se obyčejně kumulují v půdním prostředí (Styk, 2001). Bowen (1979) uvádí údaje o jejich poločase setrvání v půdě následovně: Cd 75–380 let; Hg 500–1000 let; Cu, Ni, Pb, Zn 1000–3000 let.

Obohacení půdy těžkými kovy je tolerováno v určitých velmi omezených hranicích, které jsou závislé na geogenním obsahu těžkých kovů a na způsobu využití půdy. Půda nereprezentuje pouze úložiště těžkých kovů, ale slouží jako transformační médium pro přechod škodlivin do potravin nebo vody. Pro určení zatížení půd těžkými kovy platí vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 13/1994 Sb. (příloha 1) (viz tab. 1).

Tab. 1: Mezní hodnoty koncentrací prvků stanovených ve výluhu lučavkou královskou (mg/kg sušiny) (MŽP, 1994)

	As	Be	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mo	Ni	Pb	V	Zn
Lehké půdy	30,0	7,0	0,4	25,0	100,0	60,0	0,6	5,0	60,0	100,0	150,0	130,0
Ostatní půdy	30,0	7,0	1,0	50,0	200,0	100,0	0,8	5,0	80,0	140,0	220,0	200,0

Těžké kovy mají v čistém stavu měrnou hmotnost vyšší jak 5 g/cm³. Požadavek na měrnou hmotnost splňuje celkem 38 kovů (Šimek, 2004). Mezi ně patří i životně důležité prvky pro výživu organismů (Cu, Fe, Mn, Zn, Co aj.), ale také potenciálně toxické – neesenciální prvky (Hg, Pb, Cd aj). Toxicitu těžkých kovů je potřebné hodnotit z hlediska koncentrace, protože všechny kovy i esenciální působí při překročení specifické koncentrace toxicky. Obecně toxicita kovů klesá v řadě Hg > Cd > Ni > Pb > Cr (Makovníková, 2000).

Kovy se v půdě mohou vyskytovat v různých fyzikálně-chemických formách. Velice často se jedná o takové formy, které jsou pro rostliny méně dostupné. Pro fytoremediaci je forma výskytu kovu kritickým hlediskem. Rostliny mohou svými kořeny absorbovat kovy, jestliže jsou rozpuštěné v půdním roztoku.

Formy výskytu kovů v přírodě jsou (Macková a kol., 2005):

- volné ionty kovů a jejich rozpustné komplexy,
- ionty kovů specificky adsorbované na anorganické složky půdy,
- organicky vázané kovy,
- sraženiny nebo nerozpustné sloučeniny (oxidy, uhličitany, hydroxidy),
- křemičité minerály.

2.2.1.1 Kadmium

Kadmium je lesklý, kujný a stříbřitě bílý kov. Nemá žádné známé funkce v organismech a je vysoce toxický pro rostliny i živočichy (Stoepler, 1992). V prostředí se nenachází jako samostatný kov, ale doprovází řadu neželezných rud (Zn, Pb a Cu rudy) a při jejich těžbě a zpracování se Cd uvolňuje do prostředí. Dalším zdrojem kontaminace jsou recyklované plasty a některá fosforečná hnojiva. Kadmium se mimo jiné používalo na ochranu železných předmětů, zejména před korozi mořskou vodou. V současnosti vzrůstá jeho použití v Ni-Cd článcích. Sloučeniny CdS a CdSe se používají jako barviva plastických

hmot a v televizních obrazovkách (Šimek, 2004). Přirozený obsah kadmia v zeminách obvykle nepřevyšuje 1 mg/kg. Doporučený limit pro zahájení dekontaminačních prací činí 30 mg Cd/kg (Kubal a kol., 2002). V zeminách se kadmium vyskytuje v oxidačním stavu Cd^{2+} . Nerozpuštěné nebo sorbované formy kadmia ochotně přecházejí do roztoku již na rozhraní neutrální a mírně kyselé oblasti, čímž se kadmium odlišuje od Cr nebo Cu. Jeho chování je velmi podobné chování Zn (Kubal a kol., 2002). U rostlin se negativní dopad vysoké koncentrace kadmia projevuje sníženou fotosyntetickou aktivitou, poškozením membránových systémů, chlorózou a nekrózou listů a celkovým poklesem biomasy s potenciálním snížením výnosů. Hlavním zdrojem Cd pro lidský organismus je potrava, depozice z okolního prostředí a kouření. Uvádí se, že cca 25 % přijatého Cd se kumuluje v organismu, a to především v ledvinách a játrech. Kadmium má statisticky prokázanou přímou toxicitu pro lidský organismus a ve vyšších koncentracích má karcinogenní, mutagenní a teratogenní účinky (Makovníková, 2000).

2.2.1.2 Olovo

Olovo je měkký, modrošedý, velmi těžký toxický kov. V přírodě se nachází nejčastěji jako olověná ruda – galenit (PbS). Elementární olovo se v přírodě vyskytuje vzácně (Stoeppler, 1992). Nejvýznamnějšími zdroji kontaminace olovem jsou elektrické akumulátory, výroby barev a do nedávna ještě olovnatý benzín, do něhož se přidávalo olovo jako antidetonační přísada. V současné době se olovnatý benzín nepoužívá. Přirozený obsah olova v zeminách se pohybuje v rozmezí od 10 mg/kg do 30 mg/kg. Doporučený limit pro zahájení sanace půdy činí 800 mg Pb/kg (Kubal a kol., 2002). V půdách se olovo nachází ve třech oxidačních stavech Pb^0 , Pb^{2+} a Pb^{4+} . Olovo a jeho sloučeniny jsou poměrně nepohyblivé a mají tendenci se v půdě a sedimentech akumulovat (Kubal a kol., 2002). Rostlinami je olovo přijímané jen ve velmi malých množstvích, ukládá se hlavně v kořenech, přičemž až 80 % Pb akumulovaného v rostlinách může pocházet z atmosféry. Fytotoxicky působí při extrémně vysokých koncentracích. Do lidského organismu olovo vniká především dýchacími cestami, méně přes kontaminovanou potravu a nepatrně se může vstřebávat pokožkou. Část olova se z organismu vylučuje a část se ukládá v kostech. Pb má negativní vliv na systém krvevotvorby, poškozuje centrální nervovou soustavu, trávicí ústrojí a způsobuje poruchy imunitního systému (Makovníková, 2000).

2.2.1.3 Měď

Měď je ušlechtilý kov načervenalé barvy. Vyznačuje se velmi dobrou tepelnou a elektrickou vodivostí. V přírodě se může vyskytovat v čisté formě, ale častěji je vázán v různých sloučeninách. Vysoká afinita mědi k síře způsobuje to, že je jednou z nejtýpictejších složek sulfidických rud (pyrit, chalkopyrit, tetraedrit, chalkosin). Plní velmi důležité biologické funkce pro rostliny i pro živočichy, ale pokud se nachází ve zvýšených koncentracích, působí jako značně rizikový stopový prvek (Styk, 2001). Významným zdrojem mědi je elektrotechnický průmysl a výroba slitin. Přírodní obsah mědi v zeminách se pohybuje v rozmezí 20–30 mg/kg. Doporučený limit pro zahájení sanace zeminy činí 1500 mg Cu/kg (Kubal a kol., 2002). V kontaminovaných zeminách se nachází ve formě Cu^{2+} , velmi často ovšem v komplexech s organickými ligandy (Kubal a kol., 2002). Měď se v rostlinách hromadí v chloroplastech. Ve vztahu k chlorofylu má specifickou stabilizační funkci, zintenzivňuje oxidační pochody a dýchání rostlin, napomáhá syntéze bílkovin tvořících strukturu chloroplastů. Vyšší obsahy mědi v lidském organismu působí toxicky, což se projevuje negativním vlivem na gastroendokrinnologický systém a respirační trakt, dále inhibuje tvorbu hemu a způsobuje anémii (Makovníková, 2000).

2.2.1.4 Zinek

Zinek je leskle bílý a relativně měkký kov. Patří k esenciálním prvkům jak pro živočichy, tak i pro rostliny. V přírodě se nejčastěji nachází ve formě sfaleritu (ZnS), zřídka ve formě zinkitu (ZnO) nebo smithsonitu (ZnCO_3). Ke kontaminaci prostředí dochází především z kovozpracujícího průmyslu, ale také ze zemědělství (hnojiva, kaly, pesticidy). Zinek se díky svým vlastnostem používá k pokovování, slouží jako antikorozi ochranný materiál. Dále se uplatňuje při výrobě galvanických článků a slitin. Průměrný obsah zinku v zemské kůře je 69–76 mg/kg (Styk, 2001). V přírodě se nejčastěji nachází v oxidačním stavu Zn^{2+} . V kyselých půdách je pro zinek příznačná snížená adsorpce, což vede k jeho mobilizaci a následnému vymývání. Zinek se v rostlinách akumuluje převážně v kořenech. Tento prvek patří mezi aktivátory a stabilizátory mnohých enzymů, aktivuje biosyntézu bílkovin, ovlivňuje hromadění a transport sacharidů a je důležitý při syntéze tryptofanu. Toxicita iontů zinku má pravděpodobně příčinu v jeho schopnosti tvořit cheláty s transportéry železa. Do lidského organismu se zinek dostává převážně přes trávicí trakt. Silná kontaminace se projevuje chudokrevností a celkovým oslabením organismu (Makovníková, 2000; Styk, 2001).

2.2.1.5 Nikl

Nikl je stříbrně bílý, kujný a tažný kov, který je velmi rozšířený v životním prostředí. Nejčastěji se nachází v oxidačním stavu Ni^{2+} . Důležitými sloučeninami niklu jsou oxidy, sulfidy, hydroxidy, sulfáty a chloridy. Do prostředí se dostává z úpraven rud, hutí, rafinerií a používá se k výrobě slitin a baterií. Typické množství niklu v nekontaminované zemině je menší než 70 mg/kg (Stoepler, 1992). V rostlinách je jeho příjem a transport do nadzemních částí brzděn Cu^{2+} a Zn^{2+} . Fytotoxické koncentrace niklu dosahují hodnot 10–100 mg/kg sušiny. Jeho vysoký obsah omezuje růst rostlin a potlačuje fotosyntézu a transpiraci (Richter, 2004). Dvojmocné sloučeniny niklu jsou v běžných koncentracích netoxické pro zvířata, rostliny a člověka. Pro lidské zdraví jsou nebezpečné ve vodě rozpustné anorganické sloučeniny niklu. Při kontaktu s kůží mohou mít za následek tvorbu dermatitid. Inhalace toxických sloučenin niklu může způsobit podráždění respiračního traktu a vyvolat astma. Pokud se tyto sloučeniny obsažené ve výfukových plynech dostanou do dýchacího ústrojí, hrozí riziko rakoviny. Extrémně toxickou sloučeninou je karbonyl niklu (Stoepler, 1992).

2.2.1.6 Chrom

Chrom je stříbrně lesklý kov. V přírodě se nachází nejčastěji jako ruda chromit, která kromě Cr obsahuje také Fe, Al a Mn. V nízkých koncentracích patří ve výživě lidí a zvířat mezi esenciální mikronutrienty, ve vysokých koncentracích je jako chroman známým karcinogenem (Stoepler, 1992). Nejvýznamnějšími antropogenními zdroji chromu v životním prostředí jsou metalurgický a kožedělný průmysl, výroba barev a impregnace dřeva. Přírodní obsah chromu v zemině se pohybuje v rozmezí 10–100 mg/kg. Doporučený limit pro zahájení sanace je stanoven na 1000 mg Cr/kg zeminy (Kubal a kol., 2002). V půdě se chrom vyskytuje ve dvou oxidačních stavech Cr^{3+} a Cr^{6+} . Podstatně více toxický Cr^{6+} , který v závislosti na pH existuje ve formě chromanu nebo dichromanu, není příliš stabilní. Zejména v přítomnosti organických látek nebo při nižších hodnotách pH poměrně rychle přechází na stabilní Cr^{3+} . Ve většině zemin se Cr^{3+} vyskytuje ve formě minimálně rozpustného oxidu nebo hydroxidu chromitého (Kubal a kol., 2002). Rostliny přijímají tento kov jako Cr^{6+} , který se nejvíce kumuluje v kořenech, méně pak v listech a stoncích. Chrom stimuluje vývoj rostlin a kladně působí na metabolismus cukrů. Toxické pro člověka jsou šestimocné kationty chromu. Jejich účinek je vysvětlován změnou hemoglobinu na methemoglobin. Cr^{6+} jsou karcinogenní a mohou způsobit rakovinu plic (Richter, 2004).

2.3 Dekontaminace půdy

Dekontaminací půdy obecně rozumíme odstranění nebo omezení pohybu škodlivých látek a navrácení půdy k původnímu nebo náhradnímu využití. Procesy dekontaminace půd jsou označovány termínem remediace.

Technických postupů a technologií pro odstraňování polutantů je velké množství. Pro výběr vhodné remediační technologie jsou důležité vlastnosti odstraňovaných látek, případně jejich směsí a vlastnosti půdního komplexu.

2.3.1 Rozdělení dekontaminačních technologií

Dekontaminační technologie se dělí podle různých hledisek (Kubal a kol., 2002):

1. podle místa realizace:

- in-situ,
- ex-situ (on-site, off-site),

2. podle používané strategie:

- destrukce nebo přeměna kontaminantu,
- extrakce nebo separace kontaminantu,
- imobilizace kontaminantu,

3. podle míry používání a účinnosti:

- ověřené a používané,
- ve fázi poloprovozního nebo provozního ověřování,
- vyvíjené.

Metody in-situ jsou přímo aplikované v kontaminované lokalitě. Jde o technologie relativně levné, nicméně jejich průběh je obtížně kontrolovatelný. Jejich opakem jsou metody ex-situ, ve kterých je kontaminovaný materiál odstraněn z původní lokality. Přemístování znečištěné zeminy značně zvyšuje celkové náklady, ale proces je velmi dobře kontrolovatelný. Pokud k dekontaminaci dochází v místě odstranění, pak se jedná o metody on-site. Je-li odstraněná kontaminovaná matrice převezena na jiné místo, pak jde o metody off-site (Holoubek a kol., 2003).

K metodám používající destrukci nebo přeměnu kontaminantu patří metody termické,

chemické a biologické. Skupina metod používající extrakci nebo separaci zahrnuje ošetření zemin termickou desorpcí, praním, extrakcí rozpouštědly a tzv. venting (odsávání půdního vzduchu). Imobilizační technologie zahrnují stabilizaci, solidifikaci a tzv. „containment“ technologie.

Rozdělení dekontaminačních technologií podle míry používání a účinnosti slouží jen k hrubé orientaci při vyhledávání potenciálních metod remediace a jsou významná spíše až v souvislosti s konkrétní kontaminovanou lokalitou.

2.4 Bioremediace

Bioremediace je souhrnný termín pro technologie, které využívají biologických systémů (mikroorganismy, rostliny) k úplnému rozkladu nebo transformaci polutantů na látky méně nebezpečné (Šuta, 2007).

Biologický způsob čištění půdy je většinou spojen s remediací organických polutantů. Vzhledem k závažnosti účinků některých polutantů na zdraví nebo životní prostředí se bioremediační technologie v současnosti soustřeďují zejména na degradaci ropy, ropných produktů, polycyklických aromatických uhlovodíků, chlorovaných aromatických a alifatických uhlovodíků a v poslední době se ukazuje i perspektivnost využití těchto technologií pro polychlorované uhlovodíky (Holoubek a kol., 2003).

Biologické systémy je také možné použít při remediaci půdy, sedimentů, anebo vody znečištěné anorganickými polutanty jako jsou těžké kovy, radionuklidy, nitráty a kyanidy. Anorganické polutanty jsou na rozdíl od organických polutantů nedegradovatelné, a proto je jejich bioremediace založená na změně jejich transportních vlastností (Dercová a kol., 2005).

Biologické procesy mají řadu výhod oproti chemickým a fyzikálním metodám využitelných pro odstraňování nežádoucích polutantů. Jedná se zejména o velkou flexibilitu biologických systémů, jednoduchost aplikace a v neposlední řadě nízkou cenu. Za nevýhodu se považuje omezené využití pro odstraňování anorganických sloučenin, delší doba procesu a nutnost detailní charakterizace znečištěné lokality (Demnerová, 2003).

2.4.1 Rozdělení bioremediačních technologií

Obecně se dají biotechnologické postupy stejně jako remediační technologie rozdělit na in-situ techniky a na techniky ex-situ.

In situ metody

- bioventing
- podpořená bioremediace
- přirozená atenuace
- fyto-remediace

Ex situ metody

- bioremediace v suspenzním systému
- bioremediace v pevné fázi (land farming, kompostování)

K odstraňování těžkých kovů z prostředí slouží z výše jmenovaných metod pouze fyto-remediace, ostatní metody slouží především k degradaci organických látek.

2.5 Fyto-remediace

Pojem fyto-remediace vznikl spojením řeckého slova „phyton“ – rostlina a slova latinského původu „remediare“ – odstranění, náprava.

Fyto-remediace je bioremediační technologie nejčastěji aplikovaná in-situ. Je definována jako užití zelených rostlin k přesunu, akumulaci nebo odstraňování kontaminantů z životního prostředí (Kučerová a kol., 1999). Fyto-remediační technologie využívá všech biologických, chemických a fyzikálních procesů, které mají spojitost s růstem a výživou vyšších rostlin. Pro úspěch této technologie je nutná biologická přístupnost kontaminantu pro rostlinu (Smrček, 2003). Fyto-remediace může být aplikována na půdu, kaly, sedimenty, podzemní vodu a v posledních letech je zkoumána i možnost čištění vzduchu.

Metoda je vhodná pro anorganické i organické polutanty. Mezi anorganické látky odstraňované pomocí fyto-remediace patří především těžké kovy. Rostliny přijímají ze svého prostředí živiny a tento mechanismus umožňuje rostlinám současně přijímat toxické těžké kovy a akumulovat je ve svých tkáních. Kovy jsou většinou, po vazbě k různým sloučeninám snižujících jejich toxicitu a umožňujících jejich transport, ukládány ve vakuolách ve formě

ligninu (Macková a kol., 2005). Mechanismus fytořemediace těžkých kovů může být zjednodušeně popsán jako odstranění kovů z půdy jejich transportem do kořenů, stonků a listů. Rostliny jsou následně sklizeny a odstraněny. Plocha je opět osázena rostlinami do té doby, než se koncentrace kovů v půdě sníží na přijatelnou hladinu (Soudek a kol., 2008).

Mezi organické kontaminanty odstraňované v procesu fytořemediace se řadí ropné uhlovodíky, muniční odpady (trinitrotoluen, dinitrotoluen), nitrososloučeniny, chlorovaná rozpouštědla, bojové chemické látky, polyaromatické uhlovodíky, chlorované pesticidy, organofosfátové insekticidy (parathion) a polychlorované uhlovodíky (Demnerová, 2003). Při degradaci organických kontaminantů pomocí rostlin se tyto látky přeměňují na látky nefytotoxické. Ovšem nefytotoxické neznámá netoxické pro živočichy a pro člověka. V některých případech mohou rostliny měnit polutanty například na látky karcinogenní či mutagenní.

Fytořemediace se nejlépe uplatňuje na velkých plochách s povrchovým znečištěním, kde je kontaminace soustředěna především do aktivní zóny kořenů (Kučerová a kol., 1999). Rostliny při fytořemediaci jsou užitečné také při kontrole a zabezpečení kontaminované plochy tak, aby se kontaminanty nešířily do dalších míst.

2.5.1 Rozdělení fytořemediačních technologií

Podle metodického postupu závislého na charakteru znečištěného prostředí, kontaminantu a jeho koncentraci lze fytořemediace rozdělit na fytodekontaminační a fytostabilizační technologie.

2.5.1.1 Fytodekontaminační technologie

Tyto technologie využívají rostlin k odstranění kontaminace daného prostředí.

V současnosti se používají pro fytodekontaminaci tyto metody:

- rhizofiltrace,
- rhizodegradace,
- fytodegradace,
- fytovolatilizace,
- fytoextrakce (popsána v kapitole 2.6 Fytoextrakce).

Mezi nejpoužívanější typy fytoemediacce patří fytoextrakce a rhizofiltrace.

2.5.1.1.1 Rhizofiltrace

Rhizofiltrace se aplikuje při odstraňování kontaminantu z povrchových, splaškových nebo vyčerpaných podzemních vod použitím kořenového systému rostlin. Dochází k precipitaci polutantu na kořenovém systému nebo k absorpci přímo v kořenech. Při rhizofiltraci na rozdíl od fytoextrakce jsou cílovou částí rostliny kořeny (Soudek a kol., 2008). Většinou se rhizofiltrace uplatňuje u tzv. umělých mokřadů (*constructed wetlands*), které jsou cíleně konstruovány pro dekontaminaci odpadních a kontaminovaných vod (Macková a kol., 2005).

Metoda je vhodná především pro odstranění nízkých koncentrací kovů, kdy nelze efektivně využít jinou dekontaminační metodu. Vhodnými rostlinami pro akumulaci některých těžkých kovů rhizofiltrací jsou například kukuřice, slunečnice a rýže. Slunečnice roční (*Helianthus annuus*) za 24 hodin významně absorbovala kovy jako Cr, Mn, Co, Cu a Ni z vody (Vaněk a kol., 2002). Tato metoda se také s úspěchem používá v Černobyli, kde se díky slunečnicím odstraňují izotopy Cs a Sr z povrchových vod (Soudek a kol., 2008).

2.5.1.1.2 Rhizodegradace

Rhizodegradaci se také říká fytostimulace, v anglickém jazyce ji pak můžeme hledat pod pojmy *enhanced rhizosphere biodegradation* nebo *plant-assisted bioremediation/degradation*. Jde o snížení koncentrace kontaminantů v půdě díky mikrobiální aktivitě. Z rostlinných kořenů jsou uvolňovány přírodní látky (cukry, alkoholy a kyseliny), které stimulují mikroorganismy v rhizosféře. Tyto organické sloučeniny se stávají potravou pro půdní bakterie, kvasinky a houby. V půdě rychle stoupá jejich počet a dochází ke stimulaci jejich aktivity, což je důležité pro odbourávání okolních polutantů (Hauser a kol., 1999). Tato metoda je vhodná pro organické kontaminanty.

2.5.1.1.3 Fytodegradace

Fytodegradace je proces, při němž dochází k absorpci, transformaci a odbourávání kontaminantu uvnitř rostliny. Přeměněný kontaminant je v rostlině uskladněn nebo uvolněn do prostředí. V ideálním případě může dojít ke kompletní transformaci až na oxid uhličitý a vodu. Za fytodegradaci lze považovat i proces snižování kontaminantu v důsledku uvolňování enzymatických metabolitů rostliny do půdy. Podmínkou fytodegradace je, aby produktem metabolických aktivit byla látka netoxická nejen pro rostliny, ale i pro ostatní organismy.

Tato metoda se používá především pro odstraňování organických polutantů (ropných látek, polyaromatických uhlovodíků, chlorovaných pesticidů, výbušnin a jiných nitrolátek, organofosfátových pesticidů a detergentů) (Soudek a kol., 2008; Vaněk a kol., 2002).

2.5.1.1.4 Fytovolatilizace

Fytovolatilizace je příjem a transpirace kontaminující látky rostlinou, dochází k uvolnění kontaminantu nebo jeho modifikované formy z rostliny do atmosféry. Tato metoda je založena na schopnosti některých rostlin metabolizovat kontaminanty do těkavé formy. V procesu transpirace jsou tyto produkty a sloučeniny uvolňovány do atmosféry v poměrně nízkých koncentracích (EPA, 1999).

Metodu lze aplikovat spíše při odstraňování organických polutantů, jako je např. MTBE a jiné složky benzínu. V polovině 70. let 20. století byla ve Švédsku sledována schopnost různých druhů městské zeleně absorbovat polyaromatické uhlovodíky z výfukových plynů. Z těchto rostlin byl nejúčinnější jírovec maďal (Macková a kol., 2005). Fytovolatilizace se dá využít i pro sanaci půdy znečištěné anorganickými látkami. Při znečištění půdy rtuť se vysazuje topol žlutý, který díky bakteriím obsahujícím rtuť-reduktasu může redukovat Hg^{2+} na kovovou rtuť a následně ji vydýchat do ovzduší (Soudek a kol., 2008).

Nevýhodou této fyto-mediační techniky je, že nedochází k odstranění polutantu, ale pouze k jeho přesunu z půdy do atmosféry.

2.5.1.2 Fytostabilizační metody

2.5.1.2.1 Fytostabilizace

Fytostabilizace je proces, který napomáhá stabilizovat kontaminované místo, snaží se omezit rozšiřování kontaminantů (např. erozí nebo prosakováním do spodních vod) jejich pevnější vazbou na půdní částice. Při této metodě se využívá schopnosti rostlin chemicky fixovat, anebo stabilizovat polutanty v půdě. Bariéra kořenů rostlin může v určitých případech omezit migraci kontaminantů v půdě ať už mechanismem kořenové absorpce či adsorpce, nebo tvorbou nerozpustných forem v důsledku interakce kořenových exsudátů s kontaminantem. Fytostabilizace je vhodná především pro těžko extrahovatelné polutanty, kterým je například olovo, jinak slouží k dekontaminaci ploch znečištěných nejen kovy, ale i organickými látkami. Používá se pro finální úpravu ploch, kde byly k dekontaminaci použity

jiné remediační technologie a kde i přes poměrně nízké hladiny koncentrací polutantů neroste přírodní vegetace. Fytostabilizace se může kombinovat například s fytoextrakcí, kde v první fázi dochází k fytoextrakci biopřístupných frakcí kontaminantů a ve fázi druhé k fytostabilizaci ostatních frakcí polutantů v půdě (Demnerová, 2003; Dercová, 2005; Smrček, 2003).

2.5.2 Výhody a nevýhody fytoremediací

Jako každá metoda má i fytoremediace své výhody a nevýhody, které jsou uvedeny níže.

Výhody fytoremediace:

- je vhodná pro odstraňování anorganických i organických polutantů,
- kontaminovaná místa mohou být vyčištěna bez nutnosti odtěžení či odčerpání znečištěné zeminy nebo podzemní vody (in-situ metoda),
- nedochází k poškozování životního prostředí,
- využívá slunečního záření – nízké energetické náklady,
- finančně málo nákladná ve srovnání s jinými technologiemi,
- bezpečná metoda z hlediska omezení přímého styku pracovníků s kontaminanty,
- metoda akceptovaná veřejností.

Nevýhody fytoremediace:

- dlouhá doba dekontaminace prostředí (až několik desítek let),
- je závislá na klimatických podmínkách,
- omezení aplikace na místa znečištěná do větší hloubky mimo kořenový systém rostlin,
- je limitována na biologicky přístupné kontaminanty,
- biomasa po fytoremediaci může být označena jako nebezpečný odpad,
- využití rostlin jako produktu fytoremediace není zcela vyřešeno,
- potenciální možnost rozšiřování kontaminace (při opadu kontaminovaných listů do prostředí, při konzumaci těchto rostlin zvířaty – přenos do potravního řetězce).

2.5.3 Genové modifikace

S pomocí použití geneticky modifikovaných rostlin by mohly být odstraněny některé limitující faktory fytořemediace.

Genové modifikace spočívají v přeměně rostliny vložením specifických genů. Expresí těchto genů by zajistila zvýšení účinnosti přirozených metabolických drah a schopností rostlin. Transformovaná rostlina by pak lépe odolávala škodlivým účinkům pesticidů nebo herbicidů, lépe by vázala, akumulovala a detoxifikovala nebo degradovala polutanty a xenobiotika, snížila by se doba potřebná k dekontaminaci území, zejména při odstraňování těžkých kovů.

V současné době se v tomto oboru sledují dva hlavní cíle (Dercová a kol., 2005):

- zavedení vlastnosti hyperakumulace kovů do rychle rostoucích rostlin a rostlin s vysokou produkcí biomasy,
- využití transgenních rostlin s mikrobiálními geny pro biodegradaci organických sloučenin.

Zvýšení metabolických schopností rostlin může být dosaženo i tradičním šlechtěním (Dercová a kol., 2005; Macková a kol., 2005).

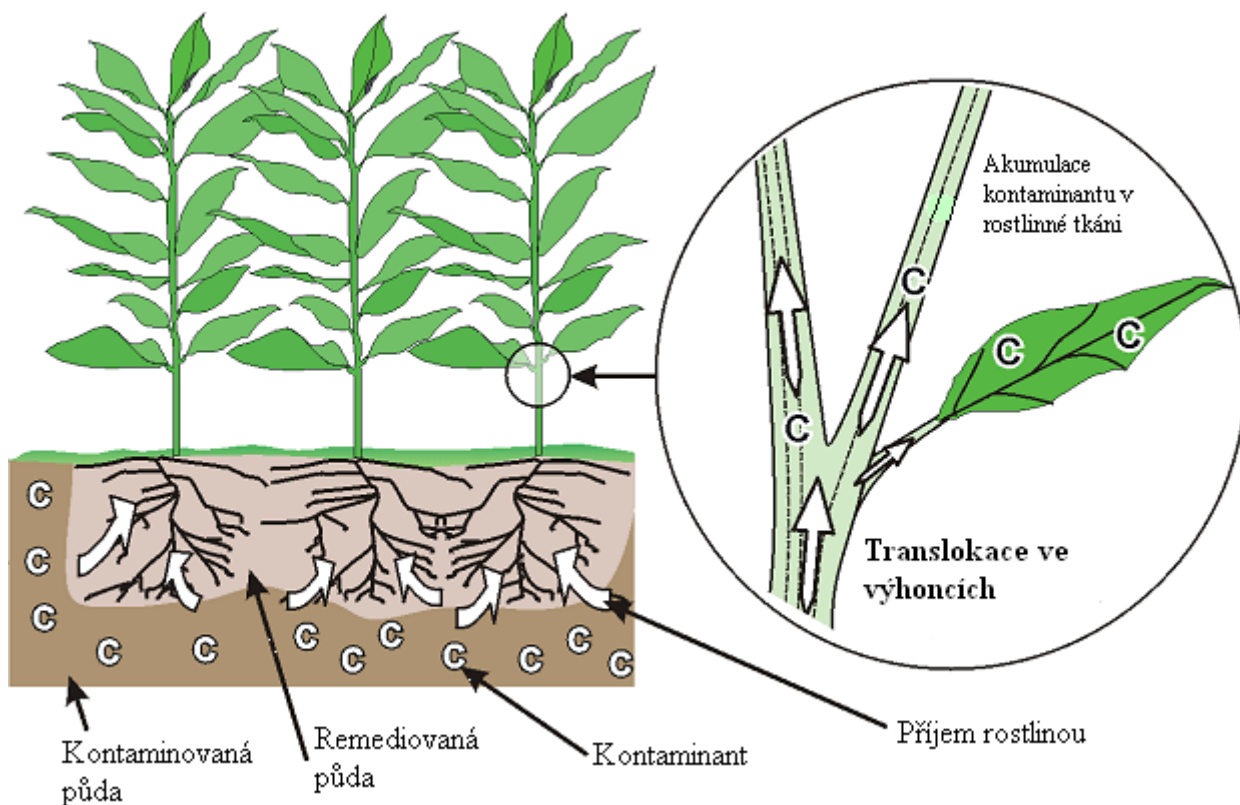
2.6 Fytoextrakce

Fytoextrakce (fytoakumulace) patří mezi fytoředekontaminační technologie, je založená na schopnosti rostlin přijímat a akumulovat škodlivé látky ve svých kořenech i nadzemních částech (Demnerová, 2003). Tato metoda je účinná jak pro organické polutanty, tak pro těžké kovy (Smrček, 2003).

Pro úspěšnou fytoextrakci musí být cílové znečišťující kovy přítomné v půdním roztoku. Obecně platí, že biodostupnými kovy pro příjem v rostlinách jsou Ni, Cd, Zn, Cu, As, Se. Méně dostupnými jsou Co, Mn, Fe a kovy jako Pb, Cr a U jsou bez přidání komplexačních činidel víceméně nedostupné (Macková a kol., 2005). Rozpouštění kovů vázaných v půdě se může uskutečňovat několika způsoby: aplikací chelatačních činidel do půdy, redukcí kovů kořenovým systémem, který produkuje specifické enzymy – reduktázy, snižováním pH půdy látkami vylučovanými z kořenů, nebo působením mikroorganismů nacházejících se v kořenové soustavě. Extrahovatelný kov pak musí být pro fytoextrakční účely akumulovaný ve sklizené části rostliny a je důležité, aby tyto rostliny byly schopné tolerovat toxické účinky akumulovaných kovů (Dercová a kol., 2005).

Po fytoextrakci jsou rostliny sklizeny a buď uloženy na bezpečné úložiště, nebo zpracovány termálně či chemicky (Pohořelý a kol., 2008). Obecné schéma fytoextrakce anorganických látek je znázorněno na obr. 1.

Obr. 1: Fytoextrakce anorganických látek (<http://www.itrcweb.org>)



2.6.1 Rozdělení fytoextrakčních metod

Fytoextrakci můžeme rozdělit podle uplatňované strategie na přirozenou fytoextrakci a indukovanou fytoextrakci.

2.6.1.1 Přirozená fytoextrakce

Přirozená fytoextrakce probíhá samovolně bez přidavků aditiv do půdy, nejčastěji je zmiňována v souvislosti s rostlinami, které mají fyziologickou dispozici akumulovat těžké kovy během jejich normálního růstového cyklu. Tyto rostliny by měly být schopné rozpouštět kovy v půdě a účinně je transportovat do rostliny. Počet těchto rostlin je omezený a nazývají se hyperakumulátory. Dokáží akumulovat kovy ve vysoké koncentraci a jsou tolerantní vůči

jejich toxickým účinkům (Dercová a kol., 2005).

2.6.1.2 Indukovaná fytoextrakce

Při indukované fytoextrakci se do půdy k pěstovaným rostlinám přidávají chemické přípravky, které podpoří příjem těžkých kovů rostlinou. Nejčastěji jsou v této souvislosti zmiňovány rychle rostoucí rostliny, které mají nižší fytoextrakční schopnost oproti hyperakumulátorům (Blaylock a kol., 1997). Používání těchto aditiv je sporné, protože zde hrozí potenciální riziko vyluhování kovů a možný negativní efekt těchto chemických přípravků na půdní organismy (Lasat, 2002).

Studie fytoextrakce těžkých kovů několika rostlinnými druhy v polních podmínkách ukázala, že žádná z testovaných rostlin, mezi které bylo zařazeno pět vysoce produkčních rostlin: vousatka draslavá (*Vetiveria zizanioides*), hvozdík čínský (*Dianthus chinensis*), tři druhy šťovíků (*Rumex K-1*, *Rumex crispus*, *Rumex acetosa*) a dva hyperakumulátory: violka (*Viola baoshanensis*), rozchodník (*Sedum alfredii*), nemá schopnost extrahovat olovo s vyšší účinností. Ovšem po přidání EDTA do půdy se zvýšila akumulace olova ve výhoncích u *V. zizanioides*, *S. alfredii*, *Rumex K-1* a *R. crispus* oproti variantě bez přísad činidel (Zhuang a kol., 2007). V dalším experimentu byla demonstrována simultánní akumulace Pb, Zn, Cd, Cu a Ni v brukvi sítinovité (*Brassica juncea*) po aplikaci EDTA do půdy. Účinnost akumulace kovu byla přímo úměrná afinitě aplikovaného chelátu ke kovu (Blaylock a kol., 1997). Na zlepšení účinnosti fytoextrakce by měly být používány syntetické cheláty, které mají vysokou afinitu k cílovému kovu například EDTA k Pb.

2.6.2 Rostliny vhodné pro fytoextrakce

Během růstu a kompletního životního cyklu rostliny přijímají nejen makronutrienty (N, P, K, S, Ca a Mg), ale také esenciální mikronutrienty jako Fe, Zn, Mn, Ni, Cu a Mo. Rostliny mají vyvinutý vysoce specifický mechanismus příjmu, translokace a akumulace těchto nutrientů. Pohyb kovů přes biologické membrány je zprostředkován proteiny s transportní funkcí. Rostliny preferují příjem některých iontů před ostatními. Tento selektivní příjem iontů závisí na struktuře a vlastnostech membránových transportérů, některé z nich zprostředkují například přepravu bivalentních kationtů, ale nerozpoznají mono- či trivalentní ionty. Mezi esenciální mikronutrienty patří také řada kovů. Běžně neakumulující rostliny jsou schopné přijímat tyto prvky v množství, které nepřekračuje jejich metabolickou potřebu

(< 10 mg/kg). Druhou skupinou rostlin jsou hyperakumulátory, které mohou akumulovat mimořádně vysoké množství těchto kovů (až tisíce mg/kg), ale také dokáží absorbovat určité množství neesenciálních kovů jako je například Cd (Lasat, 2000). K fytoextrakci jsou vhodné jednak zmíněné hyperakumulátory, ale také rostliny s vysokou produkcí biomasy.

2.6.2.1 Hyperakumulující rostliny

Hyperakumulátory jsou definovány jako druhy schopné akumulovat kovy v hladinách 100x vyšších, než jsou koncentrace stanovené v běžných neakumulujících rostlinách. Hyperakumulující rostliny jsou schopny koncentrovat více než 10 mg/kg Hg, 100 mg/kg Cd, 1 000 mg/kg Co, Cr, Cu a Pb a 10 000 mg/kg Ni a Zn (Soudek a kol., 2008). Bylo popsáno kolem 400 rostlinných druhů z více než 45 rostlinných čeledí schopných hyperakumulovat kovy. Těmito rostlinami je nejvíce biokoncentrován Ni, okolo 30 hyperakumulátorů absorbuje buď Co, Cu a/nebo Zn a ještě méně druhů akumuluje Cd a Mn (Lasat, 2000). Hyperakumulátory jsou většinou planě rostoucí rostliny s malou produkcí biomasy a pomalým růstem. Jejich agronomické požadavky jsou málo známé, což může být důvodem jejich rozdílných ročních výnosů a fytoextrakčních schopností (Keller a kol., 2005).

Mezi dominující čeledi hyperakumulátorů patří hvězdnicovité (*Asteraceae*), brukvovité (*Brassicaceae*), hvozdíkovité (*Caryophyllaceae*), šáchorovité (*Cyperaceae*), bobovité (*Fabaceae*), hluchavkovité (*Lamiaceae*), lipnicovité (*Poaceae*), violkovité (*Violaceae*) a pryšcovité (*Euphorbiaceae*). Z čeledi brukvovitých je známo 7 rodů a 72 druhů, které jsou schopny hyperakumulovat Ni a 3 rody a 20 druhů, které hyperakumulují Zn. Druhy z rodu penízků (*Thlaspi*) dokáží hyperakumulovat více než jeden kov. Příkladem můžou být penízek modravý (*T. caerulescens*) (Cd, Zn), *T. goesingense* (Ni, Zn), *T. ochroleucum* (Ni, Zn) a penízek okrouhlostý (*T. rotundifolium*) (Ni, Pb, Zn) (Prasad a kol., 2003). Dalšími známými hyperakumulátory z této čeledi jsou huseníček Hallerův (*Arabidopsis halleri*), brukev sítinovitá (*Brassica juncea*) a druhy z rodu tařic (*Alyssum*). Haag-Kerwe a kol. (1999) uvádějí, že *B. juncea* má schopnost akumulovat ve své nadzemní biomase zvýšené množství Cd, Zn, Pb, Cu, Ni a Se.

Nejčastěji používaným hyperakumulátorem je *Thlaspi caerulescens*, který podle polních pokusů Hammera a kol. (2003) dokáže extrahovat 0,53 kg Cd a 20 kg Zn na hektar. *Viola baoshanensis* je schopna extrahovat 0,17 kg Cd na hektar v jedné sklizni a *Sedum alfredii* je hyperakumulátor Zn, který dokáže akumulovat 32,7 kg Zn na hektar v jedné sklizni. Porovnáním těchto výsledků je zřejmé, že *V. baoshanensis* a *S. alfredii* mají obdobně

vysokou fytoextrakční schopnost těchto kovů jako *T. caerulea* (Zhuang a kol., 2007). I přes vysokou fytoextrakční schopnost *T. caerulea* (Hammer a kol., 2003), Brown a kol. (1994) zjistili, že úplná sanace kontaminované půdy tímto druhem by trvala desítky let.

2.6.2.2 Rychle rostoucí rostliny (rostliny s vysokou produkcí biomasy)

Do této skupiny se řadí rostliny s vysokým výnosem biomasy a rychlým růstem, které přirozeně akumulují rizikové prvky ve svých pletivech. Na rozdíl od hyperakumulátorů mají nižší fytoextrakční schopnost. Jejich nevýhodou může být obtížná adaptace na kontaminovaných místech (Keller a kol., 2005).

Nejčastěji bývají využívány rychle rostoucí dřeviny, a to zejména rody topolů (*Populus spp.*) a vrby (*Salix spp.*). Vrby a topoly se řadí mezi vytrvalé dřeviny, které se využívají nejen pro fytofarmaceutiku, ale i pro energetické účely. Keller a kol. (2005) zjistili, že koncentrace Cd a Zn změřená v listech a větvích vrby košíkářské (*Salix viminalis*) se s časem snižuje. Snižování extrakční účinnosti s časem je pravděpodobně zapříčiněno růstem kořenů do větší hloubky mimo ložisko kontaminace. Z tohoto hlediska je nutné odstraňovat vytrvalé rostliny každé 2–3 roky, aby se udržela jejich optimální extrakční účinnost. Keller a kol. (2005) dále poukázali na nutnost sběru opadaných listů, aby nedocházelo k sekundární kontaminaci prostředí. Fytoextrakční schopnost vrby pro Cd a Zn potvrdil i Tlustoš (2004), ve tříletém nádobovém vegetačním experimentu bylo sledováno 7 klonů vrby. Fytoextrakční účinnost nadzemní části vrby v případě Cd se pohybovala v rozmezí 8,6–12,5 % na zemině Suchdol (nekontaminovaná půda) a 8,6–18,5 % na zemině Příbram (středně kontaminovaná půda) za jedno vegetační období. V průběhu tří let bylo z půdy odstraněno v průměru 30 % Cd. U Zn dosahoval remediační faktor hodnot 1,6–3,9 % na zemině Suchdol a 2,4–5,0 % na zemině Příbram. Dále byly sledovány prvky jako Pb a As, ale jejich remediační faktory dosahovaly setin procent. Schopnost vrby odstraňovat tyto prvky je tedy zanedbatelná.

V souvislosti s fytoextrakcemi také bývá často zkoumána slunečnice (*Helianthus annuus*), která je podle Madejóna a kol. (2003) značně tolerantní vůči těžkým kovům a vykazuje vysoký příjem těchto kovů do kořenů. Nevýhodou je jejich nízká translokace do nadzemní biomasy.

Angelova a kol. (2004) zkoumali akumulaci těžkých kovů pomocí konopí a bavlny. Vysoké koncentrace kovů byly zaznamenány v kořenech konopí. Autoři uvádějí, že konopí je rostlina vhodná pro pěstování v průmyslově znečištěných regionech a může být použita pro fytoextrakce. Naproti tomu Linger a kol. (2002) zjistili, že fytoextrakční schopnost konopí

setého (*Cannabis sativa*) je pro Ni, Pb a Cd relativně nízká i přes jejich zvýšené obsahy v listech. U bavlny byla nejvyšší koncentrace kovů zjištěna v listech, ale její fytoextrakční schopnosti nejsou příliš velké (Angelova a kol., 2004). Tento fakt potvrdili i Litvinovich a kol. (2000), kteří objevili značnou rezistenci bavlny ke znečištění.

2.6.2.3 Len setý (*Linum usitatissimum*)

Len setý (viz obr. 2 a 3) patří mezi nejstarší pěstované rostliny. Řadí se do čeledi lnovité (*Linaceae*) a pochází z jihovýchodní Asie. Tato hospodářsky významná plodina poskytuje v nadzemní části přírodní vlákno, tuky a bílkovinu. Kromě potravinářského průmyslu se využívá i v celé řadě jiných odvětví. Nejvýznamnější je jeho využití v textilním průmyslu, ale také ve farmaceutickém a kosmetickém průmyslu, v živočišné výrobě, stavebnictví, papírenství atd. V neposlední řadě je možné len využívat jako energetickou plodinu s celkovým výnosem sušiny, který může dosáhnout 6–13 t/ha. Len setý patří mezi jednoleté rostliny. Je nenáročný na pěstování, vhodný pro oblasti s nadmořskou výškou 480–550 m a s ročními atmosférickými srážkami nad 500 mm. Pro jeho pěstování jsou vhodné hlinité nebo hlinitopísčité půdy s neutrální nebo mírně kyselou reakcí. V České republice těmto požadavkům vyhovují především bramborářské oblasti. Vegetační doba lnu je 150–170 dní. Rozděluje se na dva základní typy – len přadný a len olejný. Také existuje přechodná forma – len olejnopřadný (Ježková, 2002; Šnobl a kol., 2004; Šyc a kol., 2008).

Obr. 2 a 3: Len setý

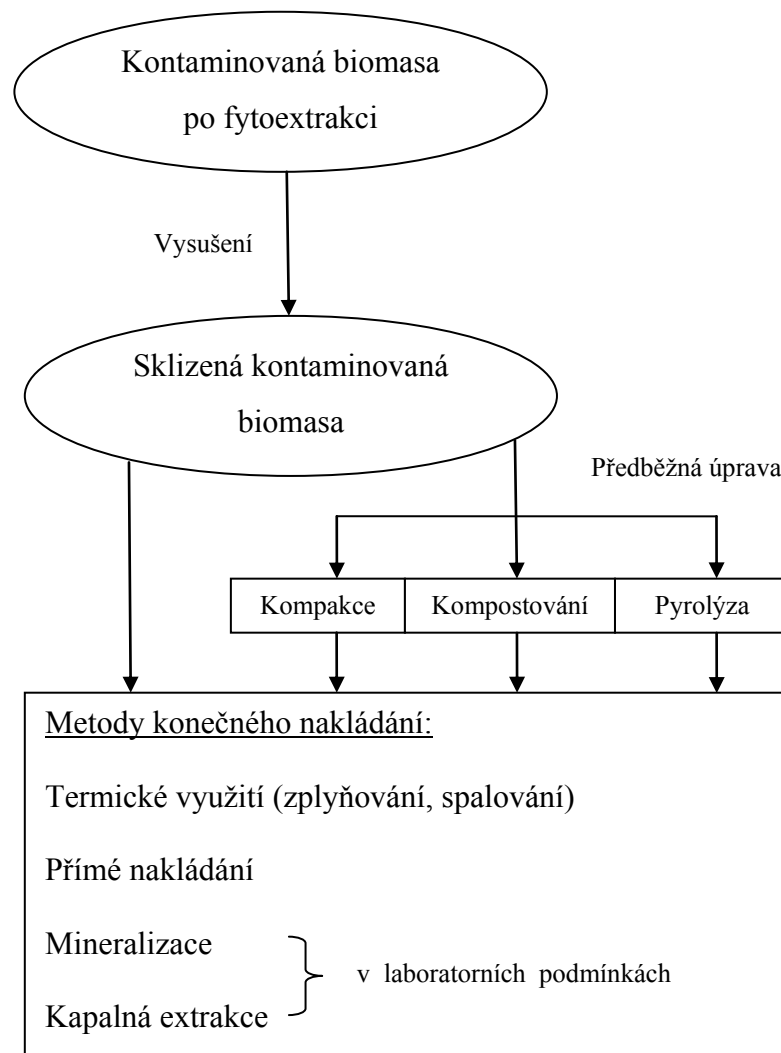


Angelova a kol. (2004) zkoumali fytoextrakci těžkých kovů lnem setým. Nejvyšší koncentrace sledovaných kovů objevili v kořenech lnu: Pb (104,4 mg/kg), Cu (30,5 mg/kg), Zn (211,8 mg/kg) a Cd (8,69 mg/kg). Distribuce těžkých kovů v rostlinných pletivech lnu setého byla následující a jejich obsahy klesaly v tomto pořadí: kořeny > stonky > listy > semena. Dále uvádějí, že výnosy této plodiny ze semen a stonků nejsou významně ovlivněny jejím pěstováním na kontaminovaných půdách. Autoři také zjistili, že obsahy těžkých kovů ve lnu klesají se snižující se kontaminací půdy. Také Kozłowski a kol. (1994) a Mańkowski a kol. (1994) potvrdili nejvyšší akumulaci těžkých kovů v kořenech lnu a uvádějí len setý jako vhodnou rostlinu pro fytoextrakce. Baraniecki a kol. (2001) objevili nejvyšší obsahy mědi a olova v pazdeří lnu. Ve stoncích byla koncentrace Cu 7,8 mg/kg, Pb 3,47 mg/kg, Zn 24,3 mg/kg a Cd 0,40 mg/kg. V semenech byla nalezena nejvyšší koncentrace Zn (44,8 mg/kg), ostatní prvky se nacházely v koncentracích nižších (Cu–19,03 mg/kg, Pb–0,26 mg/kg a Cd–0,25 mg/kg). Podle Schneidera a kol. (1996) má len schopnost silně akumulovat kadmium a tato schopnost závisí na výběru vhodného kultivarů. Z uvedených výsledků je patrné, že len setý je vhodnou plodinou pro fytoextrakci Cd, Pb, Zn a Cu.

2.7 Využití biomasy po fytoextrakci

Po úspěšné fytoextrakci zůstává velké množství kontaminovaného rostlinného materiálu, který nejčastěji bývá uložen na skládkách. Využití této biomasy se příliš neřeší, proto je nezbytné tomuto tématu věnovat pozornost. Jako nejvhodnější metody využití kontaminované biomasy se jeví termické procesy. Nejběžněji navrhované techniky nakládání s biomasou po fytoextrakci znázorňuje obr. 4.

Obr. 4: Nejběžněji navrhované techniky nakládání s biomasou po fytoextrakci (podle Sas-Nowosielské a kol., 2004)



Metody předběžné úpravy jsou důležité z hlediska snížení objemu rostlinného materiálu a odstranění nadbytku vody. Tím se zlepší technické parametry biomasy a sníží se cena dopravy do místa konečného nakládání s kontaminovanou biomasou. Metody konečné úpravy této biomasy řeší její finální využití a/nebo odstranění.

2.7.1 Kompostování

Význam kompostování je především ve snížení objemu a hmotnosti rostlinného materiálu bez ohledu na vlastnosti konečného produktu. Kompostováním se nebezpečné vlastnosti materiálu neztratí. Výhodou této úpravy ve srovnání s kompakcí je snížení celkové hmotnosti sušiny. Na druhou stranu tento předběžný krok trvá 2–3 měsíce a prodlužuje tak dobu od sklizně po konečné zpracování daného materiálu. Důležitým faktorem je vytvoření optimálních podmínek během kompostování. Nežádoucí vliv na jeho průběh mohou mít různá aditiva, například chelatační činidla, která byla použita při indukované fytoextrakci (Sas-Nowosielska a kol., 2004).

Hetland a kol. (2001) uskutečnili laboratorní experiment s biomasou kontaminovanou olovem po indukované fytoextrakci, která byla kompostována ve 125 ml nádobách s konstantní aerací po dobu 2 měsíců. Výsledkem bylo snížení celkové hmotnosti sušiny o cca 25 %. Během pokusu byla zjištěna tvorba rozpustných organických sloučenin, které zvyšují rozpustnost olova a jeho mobilitu v prostředí. Především kvůli vzniku těchto nežádoucích výluhů by měl být proces kompostování pečlivě řízen a kontrolován.

2.7.2 Kompakce

Pro stlačení se používá kontejner vybavený lisovacím zařízením a sběrným systémem na výluh. Tento výluh může obsahovat vysoké koncentrace komplexů těžkých kovů s cheláty (indukovaná fytoextrakce) nebo kovů v rozpustných a biopřístupných formách (přirozená fytoextrakce), které se mohou zpětně dostat do životního prostředí (Sas-Nowosielska a kol., 2004). Účelem stlačování je především zmenšení objemu, a tím i snížení nákladů na přepravu nebezpečného materiálu do zařízení pro jeho konečné odstranění. Výhodou oproti kompostování zůstává krátká doba zpracování (Ghosh a kol., 2005).

2.7.3 Pyrolýza

Pyrolýza je termický rozklad organických látek na nízkomolekulární sloučeniny a uhlíkatý zbytek. Proces se provádí v oblasti teplot 300–1000 °C za nepřítomnosti vzduchu ($\lambda = 0$). Procesem vzniká pyrolýzní plyn, olej a koks, či polokoks, jejichž vzájemný poměr závisí na provozních podmínkách, tj. zejména teplotě a době zdržení vsázky. Vzniklý pyrolýzní plyn se dále spaluje a slouží jako zdroj tepelné a popřípadě i elektrické energie (Pohořelý, 2009). Těžké kovy se podle Sas-Nowosielské a kol. (2004) koncentrují v koksovém prášku, který se může využít při spalování ve vysokých pecích namísto koksu, nebo se tento prášek skládá jako nebezpečný odpad. Z tohoto důvodu je tato metoda autory řazena mezi předběžné úpravy. Helsen a kol. (1997) provedli nízkoteplotní pyrolýzní experiment s Cu, Cr a As v dřevní hmotě a potvrdili koncentraci těžkých kovů v tuhém zbytku po pyrolýze. Bridgwater a kol. (1999) uvádějí, že pyrolýza je alternativním termickým procesem pro nakládání s komunálním odpadem, který by mohl být využit i pro nakládání s kontaminovanou biomasou po fytoextrakci. Nevýhodou při využití této metody jsou velmi vysoké náklady na instalaci a provoz zařízení na pyrolýzu, čemuž se můžeme vyhnout společným termickým zpracováním kontaminované biomasy s komunálním odpadem v již existujících zařízeních. Dalším omezením při použití pyrolýzy je vlhkost materiálu, která by měla být maximálně 30 % (Sas-Nowosielska, 2004).

2.7.4 Zplyňování

Zplyňování neboli parciální oxidace je termochemická konverze uhlíkatého materiálu pomocí zplyňovacího média, kterým může být volný či chemicky vázaný kyslík, na výhřevný plyn (Jeremiáš a kol., 2008). Probíhá za nedostatku vzduchu ($1 > \lambda > 0$). Zplyňování je potenciálně možný proces pro nakládání s kontaminovanou biomasou. Předpokládá se rozdílné chování těžkých kovů během zplyňování a spalování kontaminované biomasy. Výzkum distribuce těžkých kovů mezi popelovinami vzniklých z kontaminované biomasy je zatím v raném stádiu (Pohořelý, 2009).

2.7.5 Spalování

Během spalování je organická hmota kompletně zoxidována v prostředí přebytku kyslíku ($\lambda > 1$). Proces spalování kontaminované biomasy se uskutečňuje buď ve speciálních rotačních pecích, které tolerují heterogenní materiál pocházející z fytoextrakce,

nebo ve spalovnách. Množství rostlinného materiálu bývá před transportem a spalováním sníženo vysušením. K tomu se používají herbicidy jako je např. glyfosfát, které se aplikují na biomasu před sklizením. Tato úprava má za následek také snížení pravděpodobnosti tvorby výluhů během sklizně a přepravy kontaminované biomasy. Rizika spojená s jeho použitím jsou zanedbatelná. Jedná se o běžně používaný herbicid s velmi nízkou toxicitou pro půdní organismy, který se v půdě rychle rozkládá. Navíc koncentrace používaná pro vysušení bývá nižší než koncentrace doporučená od výrobce. Výhodou této metody je redukce celkové hmotnosti sušiny kontaminované biomasy, která je větší než 90 % (Sas-Nowosielska a kol., 2004). Tyto moderní technologie spalování kontaminované biomasy jsou šetrné k životnímu prostředí a umožňují získat tepelné a popřípadě i elektrické energie.

Při procesu spalování se budou těžké kovy nacházet především ve formě oxidů. Velmi důležitou informací je distribuce těchto kovů mezi jednotlivé produkty spalování. Těžké kovy mohou odcházet ze spalovací komory společně se spalinami, nebo se hromadit v ložovém popelu. Ve spalinách se kovy dále mohou dělit mezi dvě fáze – plynnou a pevnou. Pevnou fází spalin představuje úletový prach (tzv. popílek). Moderní technologie čištění spalin zaručují účinné zachycení takto kontaminovaného prachu.

Distribuce těžkých kovů mezi jednotlivé produkty spalování závisí na jejich volatilizaci. Základními prvky rostlinné biomasy jsou uhlík, vodík, kyslík, dusík, chlor a síra. Obsah Cl a S má vliv na chování těžkých kovů během spalování. Jejich přítomnost snižuje teplotu tání některých těžkých kovů (Cd, Cu a Pb) (Lind a kol., 1999). Hartman a kol. (2008) uvádějí, že silnější oxidační prostředí obvykle vypařování kovů zpomaluje. Tento efekt potvrdili u Cu a Zn. Naproti tomu v redukčních podmínkách se těkavost celé řady kovů zvětšovala (např. Cd, Ni, Pb, Zn). Těžké kovy jako Cd, Pb a Zn patří ke středně těkavým kovům a mezi téměř netěkavé těžké kovy se řadí Ni, Cr a Cu (Oberberger a kol., 1997). Lind a kol. (1999) naopak uvádějí kadmium jako extrémně těkavý prvek. Také Clark (1991) dělí těžké kovy do několika skupin v závislosti na jejich schopnosti tání. Během spalovacího experimentu Cd, Cu, Pb a Zn vykazovaly těkavé chování ve spalovací komoře, ale při dalším průchodu spalovacím zařízením se kondenzovaly a byly koncentrovány v úletovém prachu. Autor ve své práci dále konstatoval, že ne všechny těžké kovy vykazují jednoznačné chování během spalovacího procesu. Přechodové chování při distribuci mezi ložovým popelem a úletovým prachem bylo možno vystopovat např. u Cr a Ni. Z uvedených dat je zřejmé, že stanovení chování těžkých kovů během spalování je bez provedení experimentu velmi obtížné.

2.7.6 Mineralizace

Mineralizace je rozklad organických látek na látky anorganické za pomoci chemických činidel nebo spálením. Jedná se tedy o drastický rozklad kontaminované biomasy v laboratorních podmínkách. Během mineralizace dochází ke snížení objemu kontaminovaného materiálu a jeho hmotnosti. Jako jeden ze způsobů nakládání s kontaminovanou biomasou bývá často zmiňována (Kumar a kol., 1995; Blaylock a kol., 1997), ale v reálných podmínkách se nepoužívá.

2.7.7 Přímé nakládání

Přímé využití nebo uložení kontaminované biomasy je nejjednodušším způsobem jejího zpracování.

Přímé využití biomasy po fytoextrakci je možné u průmyslových rostlin, které se nedostávají do potravního řetězce člověka a využívají se k výrobě průmyslových produktů. Podle Angelové a kol. (2004) zvýšená koncentrace těžkých kovů v těchto produktech nemusí mít nezbytně negativní vliv na lidské zdraví nebo životní prostředí. Například len a konopí se mohou využít v textilním, papírenském, stavebním, chemickém průmyslu, na výrobu nábytku apod. Pouze vysoký obsah těžkých kovů ve vláknech, ze kterých je vyráběno oblečení, může představovat určité zdravotní riziko. Mańkowski a kol. (1994) potvrdili využití konopí a lnu po fytoextrakci na výrobu papíru.

Skládkování kontaminované biomasy je nejméně preferovaným způsobem před dříve popsány metodami, jelikož se jedná pouze o uložení tohoto materiálu na bezpečné místo bez jakéhokoli využití. Jedinou výhodou tohoto nakládání je časová efektivnost.

Během skladování kontaminované biomasy může docházet k tvorbě výluhů, v nichž se mohou těžké kovy zpětně vyloučit do životního prostředí. Při řízeném skládkování toto nebezpečí nehrozí, protože skládka je opatřena těsnícím a odvodňovacím systémem. Pohořelý a kol. (2008) prováděli experiment vyluhovatelnosti těžkých kovů ze vzorku penízku modravého použitého pro fytoextrakci. Ve slabě kyselém prostředí destilované vody (pH 5,37–5,70) zjistili dobrou vyluhovatelnost Cd, Cu a Zn. U Cd byla zjištěna konverze do kapalně fáze 8,6 %, u Cu 15,0 % a u Zn 27,8 %. Nízkou vyluhovatelnost, nižší než 2 %, uvádějí pro Pb. Konverze těžkých kovů v silně kyselém prostředí HCl má klesající tendenci v tomto pořadí: Cd (38,6 %) > Zn (33,6 %) > Cu (17,6 %) > Pb (3,9 %). V zásaditém prostředí NaOH bylo sledováno zvyšování množství vyloučeného těžkého kovu do roztoku s rostoucím pH pouze u Pb a Cd. V silně zásaditém prostředí hydroxidu sodného byly zjištěny

nejvyšší hodnoty konverze pro Cd (34,6 %) a Cu (32,8 %), nižší hodnoty pro Zn (21,6 %) a nejnižší hodnoty pro Pb (7,8 %).

Vyluhovací testy Pb, Zn a Cu v popílku a škváře tuhého komunálního odpadu v simulovaných podmínkách skládky provedli Li a kol. (2007). Těžké kovy se nejvíce vyluhovaly v silně kyselém prostředí, a to v pořadí $Zn > Pb > Cu$.

2.7.8 Kapalná extrakce

K odstranění těžkých kovů ze sklizené kontaminované biomasy mohou být použity metody na principu kapalné extrakce.

Hetland a kol. (2001) zkoumali extrakci pomocí chelatačních činidel a došli k závěru, že je to vhodná technika pro opětovné získání Pb ze sklizené biomasy. Při použití EDTA v molárním poměru 1:4,76 (Pb:EDTA) a pH 4,5 je možné extrahovat 98,5 % Pb přítomného v biomase, a to užitím dvou po sobě jdoucích extrakcí. Tato technika by byla velmi lákavá, pokud by existovalo efektivní a finančně nenáročné oddělení olova od chelatačních činidel, která by se následně recyklovala. Pozitivem je, že s tuhým zbytkem po extrakci se může nakládat jako s komunálním odpadem. Bylo totiž zjištěno, že rostlinný materiál, který obsahoval 2000 mg Pb/kg, bude mít po extrakci pouze 30 mg Pb/kg sušiny.

3 Cíl práce

Cílem diplomové práce je kvantifikovat množství těžkých kovů v biomase lnu setého po fytoextrakci a množství těchto kovů, které se může uvolnit zpět do životního prostředí, a to jak přímo z kontaminované biomasy, tak z popelovin po jejím termickém využití. Zjištěné výsledky jsou cenným vodítkem pro bezpečné nakládání s kontaminovanou biomasou. Jako nejvhodnější ze způsobů využití tohoto materiálu se jeví termické procesy (spalování, zplyňování a pyrolýza), proto je nezbytné získat informace o chování biomasy lnu setého jako paliva (tj. provést palivářskou charakteristiku).

Tato práce vznikla na základě dvou projektů, a to projektu Grantové agentury ČR číslo 104/07/0977 (Odstraňování biomasy z fytoextrakce – neřešený problém) a projektu Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR číslo 2B08048 (Odpady jako suroviny a zdroje energie).

Cílem experimentální části diplomové práce bylo provést následující stanovení:

- provedení palivářské charakteristiky lnu setého s důrazem na homogenizaci vzorku a kvantitativní stanovení veškerých popelovin,
- stanovení celkového množství sledovaných těžkých kovů (Cu, Cr, Cd, Pb, Zn a Ni) v původním vzorku lnu setého,
- provedení sintračních zkoušek a stanovení termofyzikálních vlastností popela lnu setého,
- provedení vyluhovacích experimentů se sledováním vlivu pH a prostředí (porovnání vyluhovatelnosti popelovin v oxidačním a redukčním prostředí a v biomase lnu setého),
- provedení chemického rozboru lnu setého, který je zaměřen na stanovení obsahu tříslavin, pryskyřičných látek, ligninu a holocelulózy.

Dále byly sledovány tyto parametry vzorku:

- fyzikální vlastnosti lnu setého (sytná hmotnost, sytná hmotnost sklepaná a distribuce částic),
- elementární rozbor vzorku lnu setého (tj. obsah C, H, N, O, Cl, S a P),
- spalné teplo a výhřevnost biomasy lnu setého.

4 Experimentální část

4.1 Popis použitého materiálu a příprava vzorků

Pro jednotlivá stanovení byl k dispozici materiál lnu setého (*Linum usitatissimum*), konkrétně se jednalo o len setý olejný. Len byl pěstován na kontaminované zemině v okolí chemického závodu Spolana Neratovice. Při sklizni byl len vytrhán i s kořeny a bez omytí uskladněn (viz obr. 5).

Pro přípravu vzorků celé rostliny bylo nutné len namlít (cca 100 kg), k čemuž byl použit střížný mlýn SM 2000 od firmy Retsch (viz obr. 6). Pak následovalo sítování na požadovanou frakci 0,25–2 mm. Prosítované množství lnu se následně homogenizovalo ve stavební míchačce po dobu cca 15 minut. Pro analytická stanovení se odebíral vzorek tzv. kvartací. Z různých částí hromady lnu o frakci 0,25–2 mm se odebralo přibližně stejné množství, které se nasypalo na čistou podložku a rozdělilo se na 4 díly. Z každého dílu pak bylo postupně odebíráno poměrné množství materiálu, což vedlo k další homogenizaci. Tato frakce byla ještě namleta na analytickém mlýnku IKA A 10 (viz obr. 7) a prosítována na frakci menší než 0,2 mm. Příprava analytických vzorků jednotlivých částí rostliny byla provedena obdobně. Kořeny, stonky s listy a semena byly namlety na analytickém mlýnku a prosítovány na frakci menší než 0,2 mm.

Obr. 5: Část uskladněného lnu setého



Obr. 6: Střížný mlýn SM 2000



Obr. 7: Analytický mlýnek IKA A 10



4.2 Palivářská charakteristika tuhého paliva (len setý)

4.2.1 Fyzikální vlastnosti

4.2.1.1 Sypná hmotnost a sypná hmotnost sklepaná

Pro stanovení sypné hmotnosti a sypné hmotnosti sklepané byl použit odměrný válec o objemu 500 ml. Prázdný odměrný válec byl zvážen a volným nasypáním materiálu naplněn až po rysku. Tento objem byl zaznamenán jako počáteční nesklepaná hodnota (sypná hmotnost). Poté byl odměrný válec se vzorkem sklepan a byl zaznamenán úbytek objemu. Tento krok byl několikrát opakován do té doby, než byl objem konstantní. Hodnoty byly zapsány pro každou fázi sklepaní. Rozdíl hmotností plného a prázdného válce vztahený k jeho objemu představuje sypnou hmotnost, popř. sypnou hmotnost sklepanou (g/l).

4.2.1.2 Distribuce částic

Distribuce částic podle velikosti byla provedena následujícím způsobem. Na třepačku bylo naskládáno 12 sít s různou velikostí ok, od největšího (2 mm) po nejmenší (0,25 mm) (viz obr. 8). Předem zvážené množství biomasy (100 g) bylo nasypáno na horní síto a přikryto víkem. Sítování probíhalo 20 minut. Po uplynutí stanovené doby byla jednotlivá množství z každého síta zvážena.

Obr. 8: Třepačka se síty



4.2.2 Chemické vlastnosti

4.2.2.1 Hrubý rozbor paliva

Hrubý rozbor paliva byl proveden ve vzorcích celé rostliny (CR) lnu setého (viz obr. 9), ale i v jeho jednotlivých částech: semenech (S), stoncích s listy (SL) a kořenech (K).

Obr. 9: Len setý (CR)



Základním rozbohem tuhých paliv je stanovení obsahu vody (W), popela (A) a hořlaviny (h). Součet těchto tří hodnot dává 100 % (viz vzorec 1.1).

$$W + A + h = 100 \quad 1.1$$

4.2.2.1.1 Stanovení obsahu vody

Obsah vody ve vzorcích lnu setého byl stanoven následujícím způsobem. Do předem zváženého porcelánového kelímku byl navážen cca 1 g vzorku (m_n) v případě stanovení obsahu vody pro jednotlivé části rostliny a cca 5 g pro stanovení obsahu vody v celé rostlině. Hmotnosti byly zváženy na analytických vahách (viz obr. 10) na čtyři desetinná místa. Takto připravené vzorky se vložily do sušárny (viz obr. 11) vyhřáté na 105 ± 5 °C na 2 hodiny. Po jejich vyjmutí se vzorky vložily do exsikátoru ke zchlazení na laboratorní teplotu. Pak následovalo jejich vážení. Postup byl opakován do té doby, než dvě po sobě následující vážení byla shodná na dvě desetinná místa (m_s). Hmotnostní obsah vody byl vypočítán dle vzorce:

$$W = m_s/m_n \times 100 \quad 1.2$$

Obr. 10: Analytické váhy



Obr. 11: Sušárna



4.2.2.1.2 Stanovení obsahu popela

Obsah popela (A) byl stanoven v předem vysušených vzorcích biomasy, které se pomalu zahřívaly nad mírným plamenem kahanu, až došlo k jejich oddělení a odhoření (viz obr. 12). Poté byly vloženy do muflové pece (viz obr. 13) na 2 hodiny, v případě jednotlivých částí rostliny na teplotu 750 °C (popel S, SL, K viz obr. 14) a při spalování celé rostliny na teplotu 850 °C (popel CR viz obr. 15). Po uplynutí stanovené doby se vzorky nechaly vychladnout v exsikátoru a byly zváženy ($m_{750(850)}$). Z naměřených hodnot byl vypočítán obsah popela dle vzorce:

$$A = m_{750(850)} / m_s \times 100$$

1.3

Obr. 12: Oddoutnávání vysušeného vzorku



Obr. 13: Spálení v muflové peci



4.2.2.1.3 Stanovení obsahu hořlaviny

Hořlavina (h) se rozděluje na dva typy – prchavou (V) a neprchavou (FC). Obsah hořlaviny se spočítá podle vzorce:

$$h = V + FC \quad 1.4$$

Při stanovení prchavé hořlaviny (V^{daf}) byly vysušené vzorky vloženy na 7 min. do muflové pece zahřáté na teplotu 750 °C v uzavřených porcelánových kelímcích. Po uplynutí stanovené doby se vzorky nechaly vychladnout v exsikátoru a byly zváženy ($m_{750/7}$). Obsah prchavé hořlaviny se počítá následovně:

$$V^{\text{daf}} = (m_{750/7} 100/m_s) \times (100/(100 - A^d))$$

1.5

Neprchavá hořlavina se poté dopočítá ze vzorců 1.1 a 1.4.

Obr. 14: Popel ze semen (vlevo), stonků s listy (uprostřed) a kořenů (vpravo)



Obr. 15: Popel z celé rostliny lnu setého



4.2.2.2 Elementární rozbor paliva

Stanovení obsahu C, H, N, O, Cl a S bylo provedeno v laboratoři organické elementární analýzy VŠCHT v Praze. Obsah C, H a N se zjišťoval na přístroji firmy Elementar Vario El III. Základní princip stanovení těchto prvků je spálení vzorků v proudu kyslíku za vysokých teplot (až 1200 °C). Plynné produkty spálení (dusík, oxid uhličitý, oxid siřičitý a voda) byly následně vyčištěny, odděleny na jednotlivé složky a analyzovány na TCD detektoru. Stanovení obsahu Cl a S bylo provedeno na přístroji TOX – 100 od firmy Mitsubishi chemical corporation. Principem metody je spálení vzorků v atmosféře O₂/Ar. Po zjištění obsahu zmíněných prvků byl bilančně dopočítán obsah kyslíku do 100 % (VŠCHT, 2009a).

Stanovení obsahu P bylo provedeno v Ústavu energetiky VŠCHT v Praze pomocí optického emisního spektrometru s indukčně vázanou plazmou ICP – OES Optima 2000.

4.2.2.3 Stanovení spalného tepla a výhřevnosti

Spalné teplo (Q_s) je teplo uvolněné dokonalým spálením jednotkového množství paliva. Vzniklá voda zkondenzuje a nachází se v kapalném stavu. U tuhých paliv se stanovuje spálením v kalorimetrické bombě. Výhřevnost (Q_i) je teplo uvolněné za stejných podmínek, ale vzniklá voda je ve formě páry (VŠCHT, 2009b).

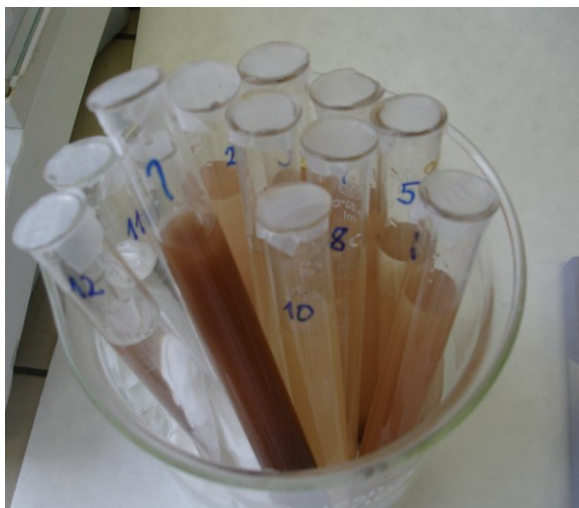
Spalné teplo bylo stanoveno v Ústavu energetiky VŠCHT v Praze na přístroji IKA 2000. Výhřevnost pak byla dopočítána podle vzorce:

$$Q_i = Q_s - 2,4535 (W/100 + 8,94H/100) \quad 1.6$$

4.2.2.4 Stanovení sledovaných těžkých kovů v biomase lnu setého

Příprava roztoků pro stanovení sledovaných kovů pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP-OES) byla provedena následovně. Do reakčních nádob z křemenného skla byl navážen cca 1 g předem vysušeného analytického vzorku. Společně se vzorky lnu byl navážen i cca 1 g referenčního materiálu NCS DC73348 a stanovení proběhlo i se dvěma slepými vzorky. Mineralizace vzorků probíhala 8 hodin při teplotě 400 °C v mineralizátoru APION v prostředí superoxidační směsi plynů $O_2 + O_3 + NO_x$. Následně se popel kvantitativně převedl do zkumavek a pro jeho rozpuštění se použilo 20 ml 1,5% HNO_3 (Tlustoš a kol., 2006). Zkumavky byly uzavřeny pomocí přilnavé fólie a několikrát překlopeny, aby se obsah promíchal. Poté se nechaly stát do druhého dne kvůli úplnému rozpuštění popela. Takto připravené vzorky (viz obr. 16) byly analyzovány optickou emisní spektrometrií s indukčně vázanou plazmou v laboratoři KAVR ČZU v Praze.

Obr. 16: Vzorky připravené pro analýzu ICP-OES



4.2.2.5 Stanovení sledovaných těžkých kovů v popelu lnu setého

Příprava roztoku pro stanovení kovů pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS) byla provedena následovně. Do předem zváženého porcelánového kelímku byl navážen cca 1 g vzorku v případě jednotlivých částí rostlin (S, SL, K) a v případě celé rostliny (CR) navážka činila cca 5g. Pak byly kelímky i s navážkou vysušeny do konstantní hmotnosti při teplotě 105 ± 5 °C. Před vložením do pece se vzorky oddoutnávaly nad mírným plamenem. Vzorky jednotlivých částí rostlin byly vloženy do muflové pece zahřáté na 700 °C na 20 min. a vzorky celé rostliny byly vloženy do pece předehřáté na 850 °C na 2 hod. Po jejich vychladnutí a zvážení se vařily po dobu cca 50 min. nad mírným plamenem s 35% kyselinou chlorovodíkovou. Po skončení varu se kelímek nechal zchladnout a jeho obsah se přefiltroval do odměrné baňky, která se doplnila destilovanou vodou po rysku (viz obr. 17). Takto připravený vzorek byl analyzován atomovou absorpční spektrometrií v laboratořích analytické chemie ÚCHP AV ČR v Praze.

Obr. 17: Vzorky připravené pro analýzu AAS



4.2.3 Stanovení termofyzikálních vlastností popela

Termofyzikální vlastnosti popela byly sledovány v oxidační a redukční atmosféře. Redukční atmosféra byla vytvořena zavedením N_2 do pece během spalování. Do předem zvážených porcelánových kelímků bylo naváženo cca 5 g vzorku celé rostliny. Následně byly vzorky vloženy do pece rozehráté na 600 °C na dobu 30 minut. Po jejím uplynutí byly zchladlé vzorky zváženy a opět vloženy do pece s teplotou vyšší o 50 °C, než byla teplota předchozí. Tento postup se opakoval do doby, než bylo dosaženo teploty 1200 °C. Během sintračních zkoušek se sledoval úbytek hmotnosti a vlastnosti spalovaného materiálu.

4.3 Vyluhovatelnost těžkých kovů

Výluhy byly provedeny podle ČSN EN 12457–2. Konkrétně se jedná o ověřovací zkoušku vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů – Část 2: jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 4 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním) (ČNI, 2003).

Pro výluhy v případě použití nevysušeného vzorku biomasy lnu setého o frakci 0,25–2 mm byly vybrány následující vyluhovací kapaliny: destilovaná voda, kyselina chlorovodíková (1 M; 0,1 M; 0,01 M) a hydroxid sodný (0,1 M). Dále byly provedeny výluhy s popelem lnu setého připraveného v oxidačním a redukčním prostředí a jako vyluhovací kapalina byla zvolena destilovaná voda.

Poměr kapalné a pevné fáze (L/S) 10:1 musí být podle normy zachován. Navážka u popela činila 5 g, tudíž objem kapalné fáze byl 50 ml. U nevysušeného vzorku celé rostliny lnu setého byla navážka 10 g a objem kapalné fáze 100 ml. Kapalná a pevná fáze byly smíchány ve vzorkovnici a bylo změřeno pH (viz obr. 18). Poté byla vzorkovnice umístěna do třepačky na $24 \pm 0,5$ hod. Měření pH bylo opakováno po 10 min., 1 a 24 hod. Nakonec byl výluh zfiltrován do odměrných baněk. Obsah těžkých kovů ve výluhu byl stanoven v laboratořích analytické chemie ÚCHP AV ČR v Praze.

Obr. 18: Měření pH



4.4 Rozklad biomasy

Chemický rozbor předem vysušené biomasy byl zaměřen na stanovení tříslovin, pryskyřičných látek, ligninu a holocelulózy (celulóza + hemicelulóza) (Milichovský, 2009).

4.4.1 Stanovení tříslovin

Stanovení tříslovin odpovídá TAPPI normě T 264 cm – 97, která se používá při stanovení ligninu dle Klasona a je jeho modifikovanou podobou.

Přibližně 2 g vysušeného lnu o frakci 0,25–2 mm (m_s) se vložily do patrony Soxhletova přístroje (viz obr. 19) a extrahovaly se po dobu 4 hod. 96% etanolem (500 ml).

Po skončení extrakce se patrona se vzorkem opatrně vysušila v digestoři v proudu vzduchu a určila se hmotnost zbývajícího lnu (m_1). Množství tříslovin (X_T) se následně určilo ze vztahu:

$$X_T = (m_s - m_1)/m_s \times 100 \quad 1.7$$

Takto upravený vzorek se dále použil na stanovení pryskyřičných látek.

Obr. 19: Extrakce v Soxhletově přístroji



4.4.2 Stanovení pryskyřičných látek

Stanovení pryskyřičných látek odpovídá TAPPI normě T 264 cm – 97, která se používá při stanovení ligninu dle Klasona a je jeho modifikovanou podobou.

Patrona se vzorkem lnu po extrakci tříslovin se opět vložila do Soxhletova přístroje, který byl naplněn benzen-etanolicou směsí (500 ml) v poměru 1:2. Extrakce se prováděla 6 hod. Po jejím skončení byl vzorek lnu převeden na Büchnerovu nálevku a byl odsát přebytek extrakčního činidla. Vzorek se dále promýval etanolem tak dlouho, až odtékající kapalina byla bezbarvá. Poté bylo provedeno promytí destilovanou vodou (cca 100 ml) k odstranění alkoholu. Následně byl vzorek převeden do Erlenmayerovy nádoby a bylo

přidáno 500 ml horké destilované vody. Nádoba se zahřívala na vodní lázni po dobu 1 hod. Po uplynutí doby se obsah nádoby opět přefiltroval na Büchnerově nálevce. Vzorek se následně vysušil při 105 ± 5 °C a určila se jeho hmotnost (m_2). Množství pryskyřičných látek (X_r) bylo vypočteno ze vztahu:

$$X_r = (m_1 - m_2)/m_s \times 100 \quad 1.8$$

Takto upravený vzorek se následně použil na stanovení ligninu.

4.4.3 Stanovení ligninu dle Klasona

Stanovení ligninu odpovídá TAPPI normě T 264 cm – 97 a je založeno na hydrolyze a rozpuštění všech polysacharidických podílů ve vzorku pomocí 72% kyseliny sírové.

Vysušený vzorek po stanovení pryskyřičných látek byl přelit 72% kyselinou sírovou o teplotě 10–15 °C a to v množství, které odpovídalo 15 ml této kyseliny na 1 g vysušeného vzorku. Směs byla intenzivně míchána po dobu 1 min. a poté se nechala stát 2 hod. při laboratorní teplotě za občasného zamíchání. Po uplynutí doby se směs zředila přidávkem destilované vody tak, aby koncentrace kyseliny sírové klesla na hodnotu 3 %. Fytomasa s kyselinou se vařila pod zpětným chladičem po dobu 4 hod. Nerozpustný hnědý zbytek se odfiltroval přes Büchnerovu nálevku a promyl se 500 ml horké destilované vody. Vzorek se pak vysušil při teplotě 105 ± 5 °C a určila se jeho hmotnost (m_3). Obsah ligninu (X_l) se určil ze vztahu:

$$X_l = (m_3 - A^d 100)/m_s \times 100 \quad 1.9$$

4.4.4 Stanovení holocelulózy

Množství holocelulózy (X_c) ve vzorku lnu bylo získáno dopočtem. K výpočtu se použil následující vztah:

$$X_c = 100 - A^d - X_T - X_r - X_l \quad 1.10$$

5 Výsledky a diskuze

5.1 Fyzikální vlastnosti vzorku lnu setého

Fyzikální vlastnosti byly stanoveny v nevysušeném vzorku lnu setého o frakci 0,25–2 mm.

5.1.1 Sypná hmotnost a sypná hmotnost sklepaná

Tab. 2: Sypná hmotnost a sypná hmotnost sklepaná lnu setého

Stupeň sklepaní	Hmotnost (g)	Objem (ml)	Hustota (g/l)
nesklepano	112,7	500	225,4
1	112,7	480	234,8
2	112,7	460	245,0
3	112,7	450	250,4
4	112,7	440	256,1
5	112,7	430	262,1
6	112,7	425	265,2
7	112,7	420	268,3
8	112,7	415	271,6
9	112,7	410	274,9
10	112,7	410	274,9
maximum	112,7	395	285,3

Sypná hmotnost vzorku lnu setého byla 225,4 g/l (viz tab. 2). Ze stanovené sypné hmotnosti lze usoudit, že len je typickým představitelem nedřevní biomasy, tj. velmi lehký materiál. Pro srovnání sypná hmotnost dřevěné drti o stejné frakci připravené z dubu je vyšší a pohybuje se kolem 280 g/l (pro 10% vlhkost) (Pohořelý a kol., 2007). Sypná hmotnost sklepaná lnu byla 285,3 g/l.

5.1.2 Distribuce částic

Tab. 3: Distribuce částic lnu setého

Velikost ok u sít (mm)	Četnost (%)
< 0,25	8,3
0,25 - 0,315	3,6
0,315 - 0,355	4,7
0,355 - 0,4	1,2
0,4 - 0,5	11,3
0,5 - 0,63	12,4
0,63 - 0,71	6,6
0,71 - 1,0	41,1
1,0 - 1,25	7,4
1,25 - 1,4	1,3
1,4 - 1,6	1,3
1,6 - 2,0	0,4
> 2,0	0,4
Σ	100

Nejvíce materiálu lnu setého (41,1 %) se nacházelo ve frakci o velikosti 0,71–1,0 mm. Výsledky ukázaly, že i přes důkladné vysítování během přípravy vzorku, které u celého vzorku trvalo cca 50–60 hodin, dosahovala podsítná frakce při tomto stanovení 8,3 % (viz tab. 3).

5.2 Chemické vlastnosti vzorku lnu setého

Chemické vlastnosti byly stanoveny v analytickém vzorku lnu setého (tj. frakce < 0,2 mm).

Rozbor vybraných vlastností byl proveden jak pro celou rostlinu, tak pro jednotlivé části: semena (S), stonky s listy (SL) a kořeny (K). Z energetického hlediska je důležitý rozbor celé rostliny, z hlediska fytořediačního pak i rozbor jednotlivých částí, neboť lze zjistit distribuci těžkých kovů do jednotlivých částí rostliny.

5.2.1 Hrubý rozbor

Homogenizace

Tab. 4: Hrubý rozbor celé rostliny lnu setého po 1. homogenizaci

	(hm. %)	Počet měření
W	7,10 ± 0,3	6
A	21,90 ± 4,2	
h	71,00 ± 4,4	
h^d	76,42 ± 4,6	
A^d	23,58 ± 4,6	

Tab. 5: Hrubý rozbor celé rostliny lnu setého po 2. homogenizaci

	(hm. %)	Počet měření
W	5,63 ± 0,7	5
A	26,43 ± 2,4	
h	67,94 ± 2,1	
h^d	72,00 ± 2,4	
A^d	28,00 ± 2,4	

Tab. 6: Hrubý rozbor celé rostliny lnu setého po 3. homogenizaci

	(hm. %)	Počet měření
W	6,50 ± 1,0	10
A	25,80 ± 1,4	
h	67,70 ± 1,5	
h^d	72,41 ± 1,4	
A^d	27,59 ± 1,4	

Tab. 7: Hrubý rozbor celé rostliny lnu setého po 4. homogenizaci

	(hm. %)	Počet měření
W	5,71 ± 0,6	6
A	25,34 ± 1,2	
h	68,95 ± 1,5	
h^d	73,12 ± 1,3	
A^d	26,88 ± 1,3	

Tab. 8: Hrubý rozbor celé rostliny lnu setého po 5. homogenizaci

	(hm. %)	Počet měření
W	6,84 ± 0,1	6
A	25,88 ± 0,4	
h	67,28 ± 0,4	
h^d	72,22 ± 0,4	
A^d	27,78 ± 0,4	

Homogenizace vzorku lnu setého proběhla celkem pětkrát. Po první homogenizaci byl proveden hrubý rozbor paliva. Zjištěná směrodatná odchylka u sledovaných parametrů byla vysoká. Z toho důvodu byl vzorek lnu ještě několikrát míchán do doby, než se směrodatná odchylka snížila pod 1 hm. %. Hrubý rozbor byl proveden po každé homogenizaci (viz tab. 4–8). Z posledních tří homogenizací bylo vybráno 18 měření, podle kterých se počítaly požadované parametry. Po poslední homogenizaci bylo provedeno stanovení prchavé hořlaviny a byl vypočítán hmotnostní podíl celkové hořlaviny (viz tab. 9).

Hrubý rozbor celé rostliny lnu setého

Tab. 9: Hrubý rozbor celé rostliny lnu setého (CR)

	(hm. %)	Počet měření
W	6,44 ± 0,9	18
A	25,63 ± 0,9	
h	67,93 ± 1,2	
h^d	72,60 ± 1,0	
A^d	27,40 ± 1,0	
V^{daf}	78,31 ± 0,3	6
FC^{daf}	21,69 ± 0,3	

Zkoumaný vzorek lnu setého obsahoval nízký podíl vlhkosti (6,44 hm. %). Stanovená vlhkost není přírodní vlhkostí lnu, neboť vzorek lnu byl uskladněn po dobu více než jednoho roku v provozní hale ÚCHP AV ČR při průměrných teplotách okolo 20 °C, a tudíž došlo k částečnému vysušení biomasy. Z toho důvody byly stanovené hodnoty přepočítány na suchý vzorek. Podíl popela v suchém vzorku byl 27,40 hm. %. Nedřevní biomasa obvykle obsahuje cca 1–6 hm. % popela v suchém vzorku. Z dosažených výsledků vyplývá, že nespalitelný podíl vzorku lnu setého se skládá kromě popelovin, které jsou přirozenou součástí zkoumaného vzorku, i z přimíšené půdy. Hořlavina v suchém vzorku byla tvořena 72,60 hm. %, z toho 78,31 hm. % tvořilo hořlavinu prchavou a zbylých 21,69 hm. % představovalo hořlavinu neprchavou.

Hrubý rozbor jednotlivých částí lnu setého

Hrubý rozbor jednotlivých částí rostliny lnu setého byl několikrát opakován. K analýze se odebíraly vzorky z hromady uskladněného lnu. Odebrané rostliny byly značně zaprášené a na kořenech se nacházely zbytky zeminy po vytrhání. Dvakrát byl proveden hrubý rozbor S, SL a K v pěti opakováních, ale získané výsledky byly velmi rozdílné. U semen se hodnoty A^d pohybovaly v rozmezí 13,62–32,24 hm. %, u stonků s listy dosahovaly hodnot od 6,62 hm. % do 7,95 hm. % a u kořenů se nacházely v rozmezí 6,37–30,26 hm. %. Z toho důvodu byl hrubý rozbor opakován, tentokrát byl proveden odběr vzorků ze tří různých částí hromady uskladněného lnu. Získané výsledky byly opět nehomogenní a jejich průměry by neměly žádnou vypovídající hodnotu. Nakonec byl len omyt, čímž došlo k odstranění prachu a půdy z kořenů. Získané výsledky jsou zaznamenány v níže uvedených tabulkách (tab. 10–12).

Tab. 10: Hrubý rozbor semen lnu setého (S)

	(hm. %)	Počet měření
W	4,19 ± 0,2	3
A	7,72 ± 0,2	
h	88,09 ± 0,3	
h^d	91,95 ± 0,2	
A^d	8,05 ± 0,2	

Tab. 11: Hrubý rozbor stonků s listy lnu setého (SL)

	(hm. %)	Počet měření
W	4,10 ± 0,0	3
A	6,13 ± 0,6	
h	89,77 ± 0,5	
h^d	93,61 ± 0,6	
A^d	6,39 ± 0,6	

Tab. 12: Hrubý rozbor kořenů lnu setého (K)

	(hm. %)	Počet měření
W	4,90 ± 0,0	3
A	7,07 ± 0,1	
h	88,03 ± 0,1	
h^d	92,57 ± 0,1	
A^d	7,43 ± 0,1	

Nejvyšší obsah vody byl zjištěn v kořenech (4,90 hm. %), nejvíce popela bylo obsaženo v semenech lnu setého (8,05 hm. %) a nejvyšší hodnota hořlaviny byla stanovena ve vzorcích stonků s listy (93,61 hm. %).

5.2.2 Elementární rozbor

Tab. 13: Elementární rozbor lnu setého

	Původní vzorek* (hm. %)	Sušina (hm. %)
C	33,89	36,11
H	4,11	4,38
N	1,87	1,99
O	23,94	25,51
Cl	0,47	0,50
P	0,996	1,06
S	0,17	0,18

* vlhkost v původním vzorku byla 6,15 hm. %

Ve vzorku lnu setého se nacházelo významné množství Cl a S (0,50 hm. % a 0,18 hm. %) (viz tab. 13). Přítomnost těchto prvků snižuje teplotu tání některých těžkých kovů jako je Cd, Cu a Pb (Lind a kol., 1999). Tyto prvky mohou během spalování, i při nižších teplotách, volatilizovat a jejich obsah v popelu bude nízký, nebo zde nebudou detekovány vůbec.

5.2.3 Spalné teplo a výhřevnost

Tab. 14: Spalné teplo a výhřevnost lnu setého

	Původní vzorek* (MJ/kg)	Sušina (MJ/kg)
Q_s	14,07	14,99
Q_i	13,03	14,04

* vlhkost v původním vzorku byla 6,15 hm. %

Výhřevnost biomasy lnu setého činila 14,04 MJ/kg (viz tab. 14). Pro srovnání, výhřevnost slámy se pohybuje od 12 MJ/kg do 15 MJ/kg při obsahu sušiny 80–85 % hmotnosti. Ozdobnice čínská (*Miscanthus sinensis Anderss*) má výhřevnost 15 MJ/kg

při vlhkosti 8 %. Výhřevnost energetického kalového hnědého uhlí se pohybuje od 13,40 MJ/kg do 18,0 MJ/kg, podle druhu (Šíroká, 2009). Na základě těchto hodnot lze konstatovat, že len je využitelný jako energetická plodina.

5.2.4 Obsah sledovaných těžkých kovů

Obsah sledovaných těžkých kovů v biomase

Tab. 15: Obsah sledovaných těžkých kovů v biomase lnu setého

	(mg/kg)	Počet měření
Cu	29,84 ± 1,5	6
Cd	0,51 ± 0,1	
Pb	24,60 ± 1,8	
Zn	98,86 ± 2,0	
Ni	13,84 ± 2,8	
Cr	58,76 ± 5,4	

Ve vzorku byly zjištěny tyto těžké kovy: Cu, Cd, Pb, Zn, Ni, Cr, As a Hg. Z důvodů dostupnosti analytického zázemí bylo pro stanovení vybráno těchto šest kovů: Cu, Cd, Pb, Zn, Ni a Cr (viz tab. 15). V biomase lnu setého bylo zjištěno největší množství Zn (98,86 mg/kg). Zinek byl vybrán jako referenční prvek, neboť se při spalování chová obdobně jako Pb a Cd a srovnatelně jako Cu. Tyto prvky patří mezi polotěkavé kovy. Koncentrace Pb, Cu a zejména Cd v původním vzorku lnu setého byla oproti koncentraci popelotvorných prvků velmi nízká (Pb 24,6 mg/kg, Cu 29,84 mg/kg a Cd 0,51 mg/kg). Podle Schneidera a kol. (1996) má len vysokou schopnost akumulace Cd. Lze tedy předpokládat, že Cd nebylo v půdě v biologicky dostupné formě. Obsah netěkavých těžkých kovů jako jsou Ni a Cr (13,84 mg/kg a 58,76 mg/kg) se stanovuje dobře s ohledem na jejich fyzikálně-chemické vlastnosti.

Obsah sledovaných těžkých kovů v popelu lnu setého

Tab. 16: Obsah sledovaných těžkých kovů v popelu lnu setého

	(mg/kg)	Počet měření
Cu	21,49 ± 4,6	11
Cd	PMD	
Pb	PMD	
Zn	49,39 ± 5,3	
Ni	74,88 ± 5,7	
Cr	256,91 ± 44,6	

PMD – pod mezí detekce

Těkavé těžké kovy během přípravy vzorku pro analýzu AAS volatilizovaly (viz tab. 16). Podle Linda a kol. (1999) se Cd řadí mezi extrémně těkavé prvky, proto nebyl v popelu lnu setého detekován. Stejně tak nebyla zjištěna přítomnost olova, které se řadí mezi polotěkavé těžké kovy (Oberberger a kol., 1997). Olovo vytékalo zejména ve formě chloridu olovnatého. Obsah Cu v popelu byl nižší než v biomase lnu. Podle teploty tání jejích produktů při spalování bylo zjištěno, že nejspíše vytékala ve formě chloridu mědnatého. Množství zinku bylo výrazně nižší oproti jeho obsahu v biomase lnu. Značná část Zn pravděpodobně odtékala ve formě chloridu zinečnatého. Obsahy téměř netěkavých kovů Cr a Ni byly srovnatelné s jejich množstvím v biomase.

Obsah sledovaných těžkých kovů v popelu jednotlivých částí lnu setého

Teplota při spalování vzorku lnu setého pro stanovení obsahu těžkých kovů v biomase byla 400 °C (viz tab. 15), v popelu byla 850 °C (viz tab. 16) a v jednotlivých částech rostliny činila 700 °C (viz tab. 17–19), proto jsou tyto výsledky obtížně porovnatelné.

Tab. 17: Obsah sledovaných těžkých kovů v popelu semen lnu setého (S)

	(mg/kg)	Počet měření
Cu	35,91 ± 15,9	3
Cd	PMD	
Pb	11,80 ± 1,6	
Zn	78,39 ± 10,3	
Ni	10,93 ± 1,0	
Cr	PMD	

PMD – pod mezí detekce

Tab. 18: Obsah sledovaných těžkých kovů v popelu stonků s listy lnu setého (SL)

	(mg/kg)	Počet měření
Cu	23,28 ± 1,1	3
Cd	PMD	
Pb	12,32 ± 3,7	
Zn	117,41 ± 9,9	
Ni	12,57 ± 2,3	
Cr	PMD	

PMD – pod mezí detekce

Tab. 19: Obsah sledovaných těžkých kovů v popelu kořenů lnu setého (K)

	(mg/kg)	Počet měření
Cu	33,21 ± 0,9	3
Cd	PMD	
Pb	15,59 ± 0,1	
Zn	114,24 ± 20,5	
Ni	21,15 ± 1,5	
Cr	54,15 ± 12,5	

PMD – pod mezí detekce

Přítomnost kadmia nebyla zjištěna ani v jedné ze zkoumaných částí rostliny lnu setého. Chrom byl nalezen pouze v kořenech této rostliny. Nejvyšší obsah Zn byl zjištěn ve stoncích s listy (117,41 mg/kg) a nejvyšší obsah Cu byl zaznamenán v semenech (35,91 mg/kg). Naproti tomu Baraniecki a kol. (2001) objevili největší množství Zn v semenech lnu. Obecně lze říci, že se obsahy ostatních sledovaných těžkých kovů snižovaly v následujícím pořadí: kořen > stonek s listy > semena. Angelova a kol. (2004), Kozłowski a kol. (1994) a Mańkowski a kol. (1994) ve svých experimentech došli ke stejnému závěru a to, že nejvíce těžkých kovů se hromadí v kořenech lnu setého a směrem do vyšších nadzemních částí se jejich obsah snižuje. V kořenech bylo nalezeno 114,24 mg Zn/kg; 54,15 mg Cr/kg; 33,21 mg Cu/kg; 21,15 mg Ni/kg; 15,59 mg Pb/kg a kadmium nebylo detekováno.

Ze zjištěných výsledků vyplývá, že len je vhodnou rostlinou pro fytoextrakci sledovaných těžkých kovů (Cu, Cd, Ni, Zn, Cr a Pb). Zjištěné těžké kovy byly nejvíce koncentrovány v popelu z kořenů. Z toho důvodu je důležité pro fyto-remediační účely sklízet len vytrháváním i s kořeny.

5.3 Termofyzikální vlastnosti popela

Stanovení termofyzikálních vlastností bylo provedeno s nevysušeným vzorkem o frakci 0,25–2 mm.

Tab. 20: Termofyzikální vlastnosti popela lnu setého v oxidační atmosféře

Spálení při teplotě (°C)	Úbytek hmotnosti (%)	Popis materiálu
600	66,16 ± 0,2	sypký materiál, barva šedočerná se světle hnědou horní vrstvou (viz obr. 20)
650	73,70 ± 0,8	sypký materiál, barva popelavě hnědá, dochází k menší aglomeraci částic
700	74,07 ± 0,8	sypký materiál, barva popelavě hnědá, u stěn porcelánového kelímku dochází k aglomeraci (tvoří se větší shluky)
750	74,26 ± 0,7	sypký materiál, barva popelavě hnědá, aglomerace materiálu, viditelné snížení objemu
800	74,39 ± 0,7	sypký materiál, barva popelavě hnědá, se slinovanými částicemi (barva šedočerná)
850	74,57 ± 0,7	sypký materiál, barva popelavě hnědá, se slinovanými částicemi (barva šedočerná), další viditelné snížení objemu (viz obr. 21)
900	75,16 ± 0,7	sypký materiál, barva popelavě hnědá, se slinovanými částicemi (barva šedočerná)
950	75,35 ± 0,7	<u>teplota deformace:</u> sypký materiál, barva popelavě hnědá, se slinovanými částicemi (barva šedočerná), které vytvářejí zaoblené tvary (viz obr. 22)
1000	75,40 ± 0,7	sypký materiál, barva popelavě hnědá, se slinovanými zaoblenými částicemi (barva šedá)
1050	75,48 ± 0,7	sypký materiál, barva popelavě hnědá, se slinovanými zaoblenými částicemi (barva šedá)
1100	75,55 ± 0,7	<u>teplota měknutí:</u> materiál se začíná přichytávat na dno kelímku, barva popelavě hnědá, slinované částice mají šedobílou barvu a tvoří větší sintráty (viz obr. 23)
1150	75,71 ± 0,8	<u>teplota tavení:</u> materiál je přichycen na dně kelímku, vytváří barevnou mozaiku (šedá, bílá, černá, žlutohnědá) (viz obr. 24)
1200	75,81 ± 0,9	<u>teplota tečení:</u> materiál má sklovitou strukturu a protéká skrz kelímek, tvoří barevnou mozaiku (šedá, bílá, černá, žlutohnědá) (viz obr. 25)

Obrázky popelů z oxidační atmosféry:

Obr. 20: Popel (600 °C)



Obr. 21: Popel (850 °C)



Obr. 22: Popel (950 °C)



Obr. 23: Popel (1100 °C)



Obr. 24: Popel (1150 °C)



Obr. 25: Popel (1200 °C)



Tab. 21: Termofyzikální vlastnosti popela lnu setého v redukční atmosféře

Spálení při teplotě (°C)	Úbytek hmotnosti (%)	Popis materiálu
600	64,39 ± 2,5	sypký materiál, barva černošedá (viz obr. 26)
650	76,87 ± 1,5	sypký materiál, barva šedohnědočerná
700	74,02 ± 0,7	sypký materiál, barva popelavě hnědá, dochází k aglomeraci (tvoří se větší shluky) (viz obr. 27)
750	74,15 ± 0,7	sypký materiál, barva popelavě hnědá, některé částičky se slinují (barva šedočerná)
800	74,18 ± 0,7	sypký materiál, poměrně viditelný úbytek objemu, barva popelavě hnědá, slinované částičky (barva šedočerná)
850	74,35 ± 0,7	<u>teplota deformace</u> : sypký materiál, barva popelavě hnědá, se slinovanými částičkami (barva šedočerná), které vytvářejí zaoblené tvary (viz obr. 28)
900	74,89 ± 0,9	sypký materiál, začíná se lehce přichytávat na dno kelímku, barva popelavě hnědá, se slinovanými zaoblenými částičkami (barva šedočerná)
950	75,12 ± 0,8	stále sypký materiál, lehce přichycený ke kelímku, barva popelavě hnědá, se slinovanými zaoblenými částičkami (barva šedočerná)
1000	75,15 ± 0,7	<u>teplota měknutí</u> : sypký materiál lehce přichycený ke kelímku, barva popelavě hnědá, se slinovanými částičkami (barva šedobíločerná), které tvoří větší sintráty (viz obr. 29)
1050	75,20 ± 0,8	sypký materiál lehce přichycený ke kelímku, barva popelavě hnědá, se slinovanými částičkami (barva šedobíločerná)
1100	75,39 ± 0,8	materiál je málo sypký, většina je přichycena na dně kelímku, barva popelavě hnědá, se slinovanými částičkami (barva šedobíločerná)
1150	75,49 ± 0,7	<u>teplota tavení</u> : materiál je přichycen na dně kelímku, vytváří barevnou mozaiku (šedá, bílá, černá, žlutohnědá) (viz obr. 30)
1200	75,49 ± 0,7	<u>teplota tečení</u> : materiál má sklovitou strukturu a protéká skrz kelímek, tvoří barevnou mozaiku (šedá, bílá, černá, žlutohnědá) (viz obr. 31)

Obrázky popelů z redukční atmosféry:

Obr. 26: Popel (600 °C)



Obr. 27: Popel (700 °C)



Obr. 28: Popel (850 °C)



Obr. 29: Popel (1000 °C)



Obr. 30: Popel (1150 °C)



Obr. 31: Popel (1200 °C)



Termofyzikální vlastnosti popela byly zjišťovány v oxidační a redukční atmosféře. Tímto způsobem byly simulovány dva hlavní procesy termického využití biomasy lnu setého (spalování a pyrolýza). Během těchto experimentů byl sledován nejen úbytek hmotnosti, ale především chování biomasy při jednotlivých teplotách termického rozkladu v obou prostředích. Černý a kol. (1983) uvádějí, že teplota tavení a tečení u reaktivního uhlí v redukční atmosféře je o cca 150 °C nižší než v atmosféře oxidační. V našem experimentu byly tyto charakteristické teploty stejné pro obě prostředí. Teplota deformace a měknutí byla v redukčním prostředí zjištěna o 100 °C nižší než v oxidačním prostředí. Tvorba sintrátů v redukčním prostředí byla zaznamenána při 750°C a v prostředí oxidačním při teplotě 800 °C. Len setý se chová během termických procesů stejně jako jiná nedřevní biomasa. Dochází k sintraci materiálu při nižších teplotách, než je tomu u jiných paliv (dřevo, uhlí aj.). Z toho důvodu je nutné nedřevní biomasu spalovat ve speciálních kotlích.

5.4 Vyluhovatelnost těžkých kovů

Cílem výluhů bylo zjistit potenciální množství sledovaných kovů, které se mohou vyloučit zpět do životního prostředí z kontaminované biomasy lnu setého a jeho popelovin. Maximální přípustné hodnoty vyluhovatelnosti těchto kovů jsou stanoveny ve vyhlášce č. 294/2005 Sb., přílohy 2 (MŽP, 2005). Limity představují nejvyšší přípustné hodnoty koncentrací látek ve výluzích. Zjištěné hodnoty těžkých kovů ve výluzích byly porovnány s výluhovou třídou odpadů číslo I. Při výluzích byly použity modelové roztoky simulující podmínky, které se běžně vyskytují v životním prostředí kolem nás. Výsledky výluhů v závislosti na jednotlivých činidlech, respektive na pH, jsou v níže uvedených tabulkách (tab. 22–28).

Výluhy biomasy lnu setého v prostředí destilované vody

Tab. 22: Obsah sledovaných kovů v destilované vodě

	pH	C _{Me} (mg/kg)	Konverze (%)	Počet měření
Cu	6,15 ± 0,3	4,45 ± 1,2	14,91	5
Cd		PMD	xxx	
Pb		0,56 ± 0,1	2,28	
Zn		12,08 ± 3,2	12,22	
Ni		0,58 ± 0,1	4,19	
Cr		PMD	xxx	

PMD – pod mezí detekce

V prostředí destilované vody nedocházelo k vyluhování Cd a Cr. Nejvyšší konverze byla zjištěna u Cu (14,91 %). Konverze u Zn činila 12,22 % a u Ni 4,19 %. Nejnižší hodnota vyluhovatelnosti byla zjištěna u Pb (2,28 %). Pohořelý a kol. (2008) prováděli vyluhovací experiment Cu, Cd, Zn a Pb s biomasou penízku modravého a uvádí, že destilovaná voda je nejméně agresivním prostředím pro olovo.

U všech detekovaných kovů (Cu, Pb, Zn a Ni) při pH $6,15 \pm 0,3$ byla překročena I. třída vyluhovatelnosti odpadů, nejvýznamněji u Zn (7x) a u dalších kovů následovně: Cu (5,5x), Ni (4x) a Pb (3x). Ze zjištěných výsledků lze říci, že i v prostředí destilované vody dochází k vyluhování některých těžkých kovů. S kontaminovanou biomasou lnu po fytoextrakci by mělo být nakládáno obezřetně, aby nedocházelo k sekundární kontaminaci životního prostředí těmito kovy. Jedná se především o opatření během skladování kontaminovaného materiálu, tzn. uložení sklizené biomasy v zastřešených prostorách s minimalizací působení srážek a povrchové vody.

Výluhy biomasy lnu setého v prostředí kyseliny chlorovodíkové

Tab. 23: Obsah sledovaných kovů v prostředí 1 M HCl

	pH	C_{Me} (mg/kg)	Konverze (%)	Počet měření
Cu	$0,82 \pm 0,0$	$10,39 \pm 3,1$	34,82	5
Cd		$0,16 \pm 0,1$	31,37	
Pb		$1,34 \pm 0,4$	5,45	
Zn		$26,63 \pm 0,1$	26,94	
Ni		$3,55 \pm 1,3$	25,65	
Cr		$1,20 \pm 0,7$	2,04	

V silně kyselém prostředí HCl byla zjištěna nejvyšší konverze u Cu (34,82 %) a Cd (31,37 %), nejnižší u Pb (5,45 %) a Cr (2,04 %).

Všechny sledované těžké kovy v silně kyselém prostředí HCl překročily vyluhovou třídu odpadů I, a to nejméně desetinásobně (Cr). Nejvíce byl limit vyluhovatelnosti odpadů překročen u Pb (28x) a Zn (27x).

Tab. 24: Obsah sledovaných kovů v prostředí 0,1 M HCl

	pH	C _{Me} (mg/kg)	Konverze (%)	Počet měření
Cu	3,74 ± 0,3	3,96 ± 1,7	13,27	5
Cd		0,14 ± 0,1	27,45	
Pb		0,81 ± 1,0	3,29	
Zn		19,08 ± 4,3	19,30	
Ni		0,39 ± 0,1	2,83	
Cr		0,35 ± 0,1	0,60	

V kyselém prostředí HCl při pH 3,74 ± 0,3 byla zaznamenána dobrá vyluhovatelnost Cd (27,45 %) a Zn (19,30 %), nízká vyluhovatelnost byla zjištěna u Pb (3,29 %), Ni (2,83 %) a Cr (0,60 %). Pohořelý a kol. (2008) zjistili ve srovnatelném pH kyseliny chlorovodíkové (3,57–3,72) stejnou závislost konverze těžkých kovů z biomasy penízku modravého, která klesala v pořadí: Cd > Zn > Cu > Pb.

V kyselém prostředí HCl byla opět překročena výluhová třída odpadů I, a to u všech sledovaných těžkých kovů, nejvíce u Zn (19x) a Cd (14x), nejméně pak u Cr (2x).

Tab. 25: Obsah sledovaných kovů v prostředí 0,01 M HCl

	pH	C _{Me} (mg/kg)	Konverze (%)	Počet měření
Cu	5,68 ± 0,4	2,92 ± 1,1	9,79	5
Cd		0,06 ± 0,0	11,76	
Pb		0,48 ± 0,1	1,95	
Zn		6,86 ± 1,8	6,94	
Ni		0,32 ± 0,1	2,32	
Cr		PMD	xxx	

PMD – pod mezí detekce

V mírně kyselém prostředí HCl nedocházelo k vyluhování chromu. Nejvyšší konverze byla zjištěna u Cd (11,76 %) a Cu (9,79 %), nejnižší u Pb (1,95 %).

U Cd, Cu, Pb, Zn a Ni došlo v tomto prostředí k překročení limitů výluhové třídy odpadů I. Překročené hodnoty byly nižší oproti hodnotám v předchozích prostředích kyseliny, nejvyšší z nich byla zaznamenána u Zn, jehož hodnota byla 7x vyšší než stanovený limit.

Vyluhovatelnost těžkých kovů je závislá na pH prostředí. V silně kyselém prostředí docházelo k vyluhování největšího množství sledovaných kovů. S postupným zvýšením pH se množství těchto kovů ve výluhu snižovalo. Tato závislost byla nalezena u všech sledovaných kovů: Cu, Cd, Pb, Zn, Ni a Cr. Tím se potvrdila teorie Li a kol. (2007), kteří uvádějí, že pH je

hlavním faktorem ovlivňující mobilitu těžkých kovů v prostředí.

Výluhy biomasy lnu setého v prostředí hydroxidu sodného

Tab. 26: Obsah sledovaných kovů v prostředí 0,1 M NaOH

	pH	C _{Me} (mg/kg)	Konverze (%)	Počet měření
Cu	11,58 ± 0,9	3,36 ± 0,7	11,26	5
Cd		0,07 ± 0,0	13,73	
Pb		0,45 ± 0,6	1,83	
Zn		9,03 ± 2,1	9,13	
Ni		0,32 ± 0,1	2,31	
Cr		7,21 ± 1,5	12,27	

Nejvyšší konverze byla zjištěna u Cd (13,73 %) a Cr (12,27 %), nejmenší u Ni (2,31 %) a Pb (1,83 %). Pohořelý a kol. (2008) uvádějí prostředí hydroxidu sodného jako nejagresivnější pro olovo, jeho vyluhovatelnost při pH 9,60–11,19 činila 6,00 %, což se v tomto experimentu nepotvrdilo. Ve výluhu s NaOH byla zaznamenána nejvyšší vyluhovatelnost Cr oproti jiným typům sledovaných prostředí.

Přípustné hodnoty ukazatelů I. třídy vyluhovatelnosti odpadů byly překročeny u všech sledovaných rizikových kovů, a to nejvýznamněji u Cr (28x), ostatní hodnoty byly překročeny následovně: Zn (4,5x), Cd (4x), Pb a Cu (3x), Ni (1,5x).

Výluhy popelů lnu setého v prostředí destilované vody

Tab. 27: Obsah sledovaných kovů v destilované vodě (popel – oxidační atmosféra)

	pH	C _{Me} (mg/kg)	Konverze (%)	Počet měření
Cu	11,12 ± 0,3	PMD	xxx	5
Cd		PMD	xxx	
Pb		PMD	xxx	
Zn		PMD	xxx	
Ni		PMD	xxx	
Cr		451,63 ± 52,7	xxx	

PMD – pod mezí detekce

Tab. 28: Obsah sledovaných kovů v destilované vodě (popel – redukční atmosféra)

	pH	C _{Me} (mg/kg)	Konverze (%)	Počet měření
Cu	11,81 ± 0,1	PMD	xxx	5
Cd		PMD	xxx	
Pb		PMD	xxx	
Zn		0,22 ± 0,2	0,45	
Ni		PMD	xxx	
Cr		3559,03 ± 188,3	xxx	

PMD – pod mezí detekce

Popel z oxidační i redukční atmosféry byl vytvořen spalováním biomasy lnu setého v muflové peci na plechu ze žáruvzdorné chromové oceli 17 153, která obsahuje 23,0–27,0 hm. % chromu. Z toho důvodu došlo k sekundární kontaminaci popela chromem (viz tab. 27 a 28). Jeho hodnota ve výluhu s destilovanou vodou byla proto vyšší než hodnota Cr v celé rostlině. V případě výluhu popela z redukční atmosféry byl obsah Cr velmi vysoký, jelikož v tomto prostředí docházelo k většímu uvolňování zmiňovaného kovu. V tomto výluhu bylo také detekováno velmi malé množství Zn, jeho konverze činila 0,45 % (viz tab. 28). Tato hodnota byla velmi nízká a nepřekročila výluhovou třídu odpadů I. Souhrnně lze říci, že nedocházelo k nežádoucím výluhům sledovaných těžkých kovů z popela kontaminované biomasy v prostředí destilované vody. Popel byl stabilizovaným materiálem.

Porovnání výluhů v závislosti na prostředí

Nejvyšší koncentrace kovů ve výluzích byly nalezeny v prostředí 1 M HCl. Toto prostředí bylo nejagresivnější pro následující kovy: Cu (34,82 %), Cd (31,37 %), Zn (26,94 %), Ni (25,65 %) a Pb (5,45 %). Naopak pro Cr byl nejúčinnějším vyluhovacím prostředím 0,1 M NaOH, jeho konverze do kapalné fáze činila 12,27 %.

V prostředí destilované vody docházelo k uvolňování některých sledovaných kovů (Cu, Pb, Zn a Ni) z biomasy lnu, naproti tomu ve výluzích s popely nebyl zjištěn ani jeden ze sledovaných kovů ve významném množství.

5.5 Rozklad biomasy

Tab. 29: Obsah tříslavin, pryskyřičných látek, ligninu a holocelulózy

	(hm. %)	Počet měření
X_T	$6,21 \pm 1,0$	2
X_r	$21,08 \pm 1,2$	
X_l	$31,30 \pm 1,0$	
X_c	$14,00 \pm 1,1$	
A^d	$27,4 \pm 1,0$	18

Zjištěné množství tříslavin ve vzorku lnu setého bylo 6,21 hm. % (viz tab. 29). Obsah pryskyřičných látek byl stanoven na 21,08 hm. %. Největší hmotnostní podíl ve lnu setém tvořil lignin (31,30 hm. %). Množství popela bylo stanoveno v hrubém rozboru tuhého materiálu v předchozích analýzách lnu. Ze zjištěných hodnot se následně dopočítal obsah holocelulózy ve vzorku (14,00 hm. %).

6 Závěr

Cílem této práce bylo provést materiálový rozbor lnu setého s ohledem na vlastnosti významné při termickém využití této biomasy. Hlavním cílem práce bylo kvantifikovat množství těžkých kovů v biomase lnu setého po fytoextrakci a jejich množství, které se může uvolnit zpět do životního prostředí, a to jak přímo z kontaminované biomasy, tak z popelovin po jejím termickém využití. Bylo nezbytné porovnat koncentrace vyloužených rizikových prvků s nejvyšší přípustnou hodnotou ukazatelů pro vyluhovatelnost odpadů I. třídy uvedených ve vyhlášce č. 294/2005 Sb. (příloha 2) a také zhodnotit vliv pH a prostředí na jejich mobilitu.

Len setý je typickým příkladem nedřevní biomasy, což znamená, že se jedná o velmi lehký materiál. Z výsledků hrubého rozboru bylo zjištěno, že neomyté rostliny lnu po vytrhání z půdy obsahují 27,40 hm. % popela a 72,60 hm. % hořlaviny v suchém vzorku. Dále se v biomase nacházelo významné množství Cl a S, které snižuje teplotu tání některých těžkých kovů (Cd, Cu a Pb), což vysvětluje jejich nižší obsah v popelu po jejím spálení. Z chemického rozkladu biomasy byl zjištěn obsah extrahovatelných látek (27,29 hm. %), ligninu (31,30 hm. %) a holocelulózy (14,00 hm. %). Len setý je využitelný jako energetická plodina, jelikož jeho výhřevnost dosahuje 14,04 MJ/kg a je tedy srovnatelná s výhřevností některých druhů hnědého energetického uhlí. Během simulace dvou procesů termického využití (spalování a pyrolýzy) bylo zjištěno, že biomasa lnu setého je náchylná k sintraci při nižších teplotách, než je tomu u běžných paliv, jako je uhlí nebo dřevo. Z toho důvodu se musí spalovat ve speciálních kotlích.

V biomase lnu setého se po fytoextrakci nacházelo následující množství sledovaných těžkých kovů: 29,84 mg Cu/kg; 0,51 mg Cd/kg; 24,60 mg Pb/kg; 98,86 mg Zn/kg; 13,84 mg Ni/kg a 58,76 mg Cr/kg. Po jejím spálení byly v popelu zjištěny nižší hodnoty sledovaných kovů u těkavých a polotěkavých prvků, u téměř netěkavých prvků jako je Ni a Cr byl jejich obsah srovnatelný. Obsahy těžkých kovů v jednotlivých částech rostliny se snižovaly v tomto pořadí: kořen > stonek s listy > semena, s výjimkou Cu, jejíž nejvyšší obsah byl nalezen v semenech (35,91 mg/kg), a Zn, kterého nejvíce obsahovaly stonky s listy (117,41 mg/kg). Pro fytořediční účely je proto nutné sklízet len setý vytrháváním i s kořeny.

Při výluzích byly sledovány různé typy prostředí, ve kterých může docházet k uvolnění těžkých kovů z biomasy lnu setého. Ze zjištěných hodnot bylo zřejmé, že množství vyloužených kovů bude mít významný vliv na životní prostředí. Jejich stanovené koncentrace

ve výluzích s biomasou byly ve všech případech vyšší než přípustné hodnoty ukazatelů pro vyluhovatelnost odpadů I. třídy. Zvláště koncentrace olova a zinku v silně kyselém prostředí HCl a koncentrace chromu v zásaditém prostředí NaOH lze považovat za značně rizikové pro životní prostředí. V případě výluhů popelů připravených v oxidační a redukční atmosféře byla jako vyluhovací roztok zvolena destilovaná voda. V tomto prostředí nedocházelo k nežádoucím výluhům těžkých kovů. Naproti tomu ve výluzích biomasy lnu v destilované vodě byly zjištěny tyto kovy, jejichž konverze do roztoku byla následující: Cu (14,91 %), Zn (12,22 %), Ni (4,19 %) a Pb (2,28 %). S kontaminovanou biomasou lnu po fytoextrakci těžkých kovů by mělo být nakládáno obezřetně, aby nedocházelo k sekundární kontaminaci životního prostředí těmito prvky. Jedná se především o opatření během skladování kontaminovaného materiálu, tzn. uložení sklizené biomasy v zastřešených prostorách s minimalizací působení srážek a povrchové vody.

Vyluhovatelnost těžkých kovů je silně závislá na pH prostředí. Tato závislost byla pozorována v kyselém prostředí HCl. V silně kyselém prostředí docházelo k vyluhování největšího množství sledovaných kovů. S postupným zvýšením pH se množství těchto kovů ve výluhu snižovalo. Tato závislost byla nalezena u všech sledovaných kovů: Cu, Cd, Pb, Zn, Ni a Cr. Nejagresivnějším prostředím pro Cd, Cu, Zn, Ni a Pb bylo prostředí 1 M HCl. Konverze jednotlivých těžkých kovů do kapalně fáze byla následující: Cu (34,82 %), Cd (31,37 %), Zn (26,94 %), Ni (25,65 %) a Pb (5,45 %). Nejvyšší vyluhovatelnost Cr (12,27 %) byla zjištěna v prostředí 0,1 M NaOH. Olovo bylo ze všech sledovaných kovů nejméně mobilní.

Těžké kovy se z životního prostředí nedají trvale odstranit, mohou se přesunout z jedné složky životního prostředí do druhé, nebo se může omezit jejich mobilita. Při nakládání s biomasou kontaminovanou těžkými kovy je velmi důležité si tento fakt uvědomit. Z toho důvodu je nejvhodnější způsob nakládání s tímto materiálem jeho termické využití, při kterém můžeme získat energii uloženou v rostlinné hmotě. Současně s tím dochází ke koncentraci zejména netěkavých těžkých kovů v popelu, který je podle zjištěných hodnot vyluhovacích experimentů stabilizovaným materiálem. Následně se popel buď uloží, nebo využije. Příkladem může být přimísení popela do stavebních materiálů. Z globálního hlediska je nejdůležitější kontrola cyklů těchto rizikových prvků v životním prostředí, jelikož neustále dochází, především činností člověka, k úniku těžkých kovů do životního prostředí ve formách, které mohou negativně působit na živé organismy.

7 Použitá literatura

1. Angelova, V.; Ivanova, R.; Delibaltova, V.; Ivanov, K.: Bio-accumulation and distribution of heavy metals in fibre crops (flax, cotton and hemp), *Industrial Crops and Products* 19, 2004, 197-205 s.
2. Baraniecki, P.; Kozłowski, R. Grabowska, L.: The inf experience in phytoremediation of heavy metal polluted soil by cultivation of hemp and flax, In: *Bast fibrous plants on the turn of second and third millennium, Proceedings of the International Conference, September 2001*, 1-8 s.
3. Blaylock, M. J.; Salt, D. E.; Dushenkov, S.; Zakharova, O.; Gussman, C.; Kapulnik, Y.; Ensley, B. D.; Raskin, I.: Enhanced accumulation of Pb in *Indian mustard* by soil-applied chelating agents, *Environmental Science and Technology* 31, 1997, 860-865 s.
4. Bowen, H. J. M.: *Environmental chemistry of the elements*, London, Academic Press, 1979, ISBN: 0-12-120450-2.
5. Bridgwater, A. V.; Meier, D.; Radlein, D.: An overview of fast pyrolysis of biomass, *Organic Geochemistry* 30, 1999, 1479-1493 s.
6. Brown, S. L.; Chaney, R. L.; Angle, J. S.; Baker, A. J. M.: Phytoremediation potential of *Thlaspi caerulescens* and bladder campion for zinc- and cadmium-contaminated soil, *Journal of Environmental Quality* 23, 1994, 1151-1157 s.
7. Clarke, L. B.: *Management of by-products from IGCC power generation*, IEACR/38, London, IEA Coal Research, 1991, ISBN: 92-9029-191-5.
8. Černý, V.; Janeba, B.; Teyssler, J.: *Parní kotle*, Praha, SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1983.

9. Český normalizační institut (ČNI): ČSN EN 12457-2: Charakterizace odpadů – Vyluhování – Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů – Část 2: Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalně a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 4 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním), 2003.
10. Demnerová, K.: Bioremediační technologie k odstranění polychlorovaných bifenylů ze životního prostředí, In: Technologie a biotechnologie (část VII), Brno, Úvodní národní inventura POPs v ČR, 2003.
11. Dercová, K.; Makovníková, J.; Barančíková, G.; Žuffa, J.: Bioremediácia toxických kovov kontaminujúcich vody a pôdy, Chemické listy 99, 2005, 682-693 s.
12. EPA (Environmental Protection Agency): Phytoremediation resource guide, Washington, Office of Solid Waste and Emergency Response, 1999.
13. Ghosh, M.; Singh, S. P.: A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of its byproducts, Applied Ecology and Environmental Research 3 (1), 2005, 1-18 s.
14. Greenland, D. J.; Szabolcs, I.: Soil resilience and sustainable land use, Wallingford, CAB International, 1994, ISBN: 0-85198-871-7.
15. Haag-Kerwer, A.; Schäfer, H.J.; Heiss, S.; Walter, C.; Rausch, T.: Cadmium exposure in *Brassica juncea* causes a decline in transpiration rate and leaf expansion without effect on photosynthesis, Journal of Experimental Botany 50, 1999, 1827-1835 s.
16. Hammer, D.; Keller, C.: Phytoextraction of Cd and Zn with *Thlaspi caerulescens* in field trials, Soil Use and Management 19, 2003, 144-140 s.
17. Hartman, M.; Trnka, O.: Těžké kovy v čistírenském kalu a jejich chování při spalování, Chemické listy 102, 2008, 131-138 s.
18. Hauser, V. L.; Gimón, D. M.; Horin, J. D.: Draft protocol for controlling contaminated groundwater by phytostabilization, Texas, Mitretek Systems, 1999.

19. Helsen, L.; Bulck, E. V. D.; Broeck, K. V. D.; Vandecasteele, C.: Low-temperature pyrolysis of CCA-treated wood waste: chemical determination and statistical analysis of metal input and output, mass balances, *Waste Management* 17 (1), 1997, 79-86 s.
20. Hetland, M. D.; Gallagher, J. R.; Daly, D. J.; Hassett, D. J.; Heebink, L. V.: Processing of plants used to phytoremediate lead – contaminated sites, 2001, In: Leeson, A.; Foote, E. A.; Banks, M. K.; Magar, V. S. (Eds.): *Phytoremediation, Wetlands, and Sediments, The Sixth International in situ and on site Bioremediation Symposium*, San Diego, Battelle Press, July 2001, 129-136 s.
21. Holoubek, I.; Lodolo, A.; Demnerová, K.: Environmentální aspekty antropogenních technologií - Biologické metody remediac (on-line), 2003 (cit. 2008-12-13), dostupné z <<http://www.recetox.muni.cz>>.
22. Interstate Technology and Regulatory Cooperation Work Group: Phytotechnology technical and regulatory guidance document (on-line), 2001 (cit. 2009-01-05), dostupné z <<http://www.itrcweb.org>>.
23. Jeremiáš, M.; Pohořelý, M.; Vosecký, M.; Skoblia, S.; Kameníková, P.; Svoboda, K.; Punčochář, M.: Alotermní fluidní zplyňování biomasy, In: *Sborník přednášek ze 7. mezinárodní konference Chemie energetických cyklů*, Praha, září 2008, 107-115 s.
24. Ježková, E.: Len setý olejní (*Linum usitatissimum L.*), *Biom.cz* (on-line), 2002-03-12 (cit. 2009-02-19), dostupné z <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/len-sety-olejny-linum-usitatissimum-l>>, ISSN: 1801-2655.
25. Kafka, Z.: *Základy ochrany životního prostředí – část odpady*, nepublikované materiály, Praha, Ústav chemie ochrany prostředí VŠCHT, 2005.
26. Keller, C.; Hammer, D.: Alternatives for phytoextraction: Biomass plants versus hyperaccumulators, *Geophysical Research Abstracts* 7, 03285, 2005.
27. Kozák, J.; Němeček, J.; Matula, S.; Valla, M.; Borůvka, L.: *Pedologie*, Praha, ČZU, 2004, ISBN: 80-213-0907-5.

28. Kozłowski, R.; Grabowska, L.; Baraniecki, P.; Mścisz, J.: Recultivation by flax and hemp culture of soil polluted by heavy metals, Poznań, Institute of Natural Fibres, 1994, 159-164 s.
29. Kubal, M.; Burkhard, J.; Březina, M.: Dekontaminační technologie (on-line), 2002 (cit. 2008-11-26), dostupné z < <http://www.vscht.cz> >.
30. Kučerová, P.; Macková, M.; Macek, T.: Perspektivy fytořemediace při odstraňování organických polutantů a xenobiotik z životního prostředí, Chemické listy 93, 1999, 19-26 s.
31. Kumar, P.B.A.N.; Dushenkov, V.; Motto, H.; Raskin, I.: Phytoextraction: The use of plants to remove heavy metals from soils, Environmental Science and Technology 29, 1995, 1232-1238 s.
32. Lasat, M. M.: Phytoextraction of metals from contaminated soil: A review of plant/soil/metal interaction and assessment of pertinent agronomic issues, Journal of Hazardous Substance Research 2, 2000, 1-25 s.
33. Lasat, M. M.: Phytoextraction of toxic metals: A review of biological mechanisms, Journal of Environmental Quality 31, 2002, 109-120 s.
34. Li, L. Y.; Ohtsubo, M.; Highashi, T.; Yamaoka, S.; Morishita, T.: Leachability of municipal solid waste ashes in simulated landfill condition, Waste Management 27, 2007, 932-945 s.
35. Lind, T.; Valmari, T.; Kauppinen, E. I.; Sfiris, G.; Nilsson, K.; Maenhaut, W.: Volatilization of the heavy metals during circulating fluidized bed combustion of forest residue, Environmental Science and Technology 33, 1999, 496-502 s.
36. Linger, P.; Müssig, J.; Fischer, H.; Kobert, J.: Industrial hemp (*Canabis sativa* L.) growing on heavy metal contaminated soil: Fibre quality and Phytoremediation Potential, Industrial Crops and Products 16, 2002, 33-42 s.

37. Litvinovich, A. V.; Pavlova, O. Y.: The use of plants for indicating industrial contamination, *Russian Agricultural Science* 4, 2000, 26-30 s.
38. Macková, M.; Macek, T.: Využití rostlin k eliminaci xenobiotik z životního prostředí, Praha, VÚRV, 2005.
39. Madejón, P.; Murillo, J. M.; Marañón, T.; Cabrera, F.; Soriano, M. A.: Trace element and nutrient accumulation in sunflower plants two years after the Aznalcóllar mine spill, *The Science of the Total Environment* 307 (1-3), 2003, 239-257 s.
40. Makovnicková, J.: Distribúcia kadmia, olova, medi a zinku v pôde a jej hodnotenie so zreteľom na potenciály a bariéry transportu kovov do rastlín, Bratislava, Výskumný ústav pôdozvedectva a ochrany pôdy, 2000, ISBN: 80-85361-67-1.
41. Mańkowski, J.; Grabowska, L.; Baraniecki, P.: Hemp and flax cultivated on the soil polluted with heavy metals – a biological purification of the soil and a raw material for the pulp industry, Poznań, Institute of Natural Fibres, 1994, 50-59 s.
42. Milichovský, M.: Chemický rozbor vzorků lnu a listnatého dřeva, report, Pardubice, Univerzita Pardubice – fakulta chemicko-technologická, 2009, 1-9 s.
43. Ministerstvo životního prostředí (MŽP): vyhláška č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu.
44. Ministerstvo životního prostředí (MŽP): Vyhláška č. 294/2005 Sb. o podmínkách ukládání odpadů na skládky a jejich využívání na povrchu terénu.
45. Obernberger, I.; Biedermann, F.; Widmann, W.; Riedl, R.: Concentration of inorganic elements in biomass fuels and recovery in the different ash fractions, *Biomass and Bioenergy* 12 (3), 1997, 211-224 s.
46. Pohořelý, M.: Pyrolýza, zplyňování, ústní sdělení, Praha, Ústav chemických procesů Akademie věd ČR, 2009.

47. Pohořelý, M.; Šyc, M.; Tlustoš, P.; Habart, J.; Punčochář, M.: Vyluhovatelnost Zn, Cd, Pb, a Cu ze vzorku penízku modravého (*Thlaspi cearulescens*) použitého pro fytoremediaci, In: Sborník přednášek ze 17. konference Chemické technologie, Materiály, Petrochemie, Polymery, Ropa, Legislativa, Prostředí, Bezpečnost APROCHEM 2008, Milovy, duben 2008, 2390-2395 s.
48. Pohořelý, M.; Vosecký, M.; Skoblia, S.; Kameníková, P.; Punčochář, M.; Vošta, J.; Svoboda, K.: Detailní složení nízkoenergetického generátorového plynu z fluidního spalování biomasy, In: Sborník přednášek z 2. ročníku symposia Výsledky výzkumu a vývoje pro odpadové hospodářství Odpadové fórum 2007, Milovy, duben 2007, 3511-3518 s.
49. Prasad, M. N. V.; Freitas, H. M. O.: Metal hyperaccumulation in plants – Biodiversity prospecting for phytoremediation technology, *Electronic Journal of Biotechnology* 6 (3), 2003, 286-321 s.
50. Richter, R.: Cizorodé prvky (on-line), 2004-01-23 (cit. 2009-02-13), dostupné z <http://old.mendelu.cz/~agro/af/multitexty/html/biogenni_prvky/cizorode_prvky.htm>
51. Sas-Nowosielska, A.; Kucharski, R.; Małkowski, E.; Pogrzeba, M.; Kuperberg, J. M.; Kryński, K.: Phytoextraction crop disposal – an unsolved problem, *Environmental Pollution* 128, 2004, 373-379 s.
52. Schneider, M.; Marquard, R.; Kuhlmann, H.: Cadmium accumulation of *Fagopyrum esculentum* and *Linum usitatissimum* grown on different soils in pot and field areas, Giessen, Institute for Crop Sciences and Plant-Breeding I, 1996, 385-388 s.
53. Smrček, S.: Fytoremediace – metoda dokontaminace půd a vod znečištěných organickými látkami, kovy a radionuklidy, Praha, ČVUT, 2003, ISBN: 80-01-02845-3.
54. Soudek, P.; Petrová, Š.; Benešová, D.; Kotyza, J.; Vaněk, T.: Fytoremediace a možnosti zvýšení jejich účinnosti, *Chemické listy* 102, 2008, 346-352 s.

55. Stoeppler, M.: Hazardous metals in the environment, Amsterdam, Elsevier Science, 1992, ISBN: 0-444-89078-5.
56. Styk, J.: Problém těžkých kovov (kadmium, olovo, meď, zinok) v pôdách Štiavnických vrchov a ich príjem trávnyimi porastami, Bratislava, Výskumný ústav pôdoznavectva a ochrany pôdy, 2001, ISBN: 80-85361-90-6.
57. Šimek, M.: Základy nauky o půdě – Degradace půdy, České Budějovice, Jihočeská univerzita, 2004, ISBN: 80-7040-667-4.
58. Široká, M.: Konopí seté – energetická a průmyslová plodina třetího tisíciletí, Biom.cz (online), 2009-01-26 (cit. 2009-03-08), dostupné z <<http://biom.cz/cz/odborne-clanky/konopi-sete-energiticka-a-prumyslova-plodina-tretiho-tisicileti>>, ISSN: 1801-2655.
59. Šnobl, J.; Pulkrábek, J.: Rostlinná výroba IV. (Chmel, len, konopí, využití biomasy k energetickým účelům), Praha, ČZU, 2004, ISBN: 80-213-1340-4.
60. Šuta, M.: Biotechnologie, životní prostředí a udržitelný rozvoj, Praha, Společnost pro trvale udržitelný rozvoj, 2007, ISBN: 978-80-902635-1-2.
61. Šyc, M.; Pohořelý, M.; Toufarová, H.; Žáčková, P.; Punčochář, M.: Palivářská charakteristika lnu setého použitého k fytořemediaci znečištěných průmyslových oblastí, In: Sborník přednášek ze 17. konference Chemické technologie, Materiály, Petrochemie, Polymery, Ropa, Legislativa, Prostředí, Bezpečnost APROCHEM 2008, Milovy, duben 2008, 2396-2400 s.
62. Tlustoš, P.: Koncepce sanace území dlouhodobě kontaminovaného toxickými prvky v podmínkách trvale udržitelného zemědělství, závěrečná zpráva, Praha, ČZU, 2004.
63. Tlustoš, P.; Száková, J.; Kořínek, K.; Pavlíková, D.; Hanč, A.; Balík, J.: The effect of liming on cadmium, lead, and zinc uptake reduction by spring wheat grown in contaminated soil, Plant Soil Environment 52 (1), 2006, 16-24 s.

64. Vaněk, T.; Soudek, P.; Tykva, R.; Kališová, I.: Možnosti využití fytořemediace pro odstranění kontaminace způsobené toxickými kovy a radionuklidy (on-line), 2002 (cit. 2008-12-29),
dostupné z <http://www.wnu.cz/hpvt/2002/sekce/zahlazovani/Z07/P_07.htm>.
65. VŠCHT, Praha, firemní literatura, 2009a (cit. 2009-02-13),
dostupné z <<http://www.vscht.cz/clab/loea/laborator.html>>.
66. VŠCHT, Praha, firemní literatura, 2009b (cit. 2009-02-15),
dostupné z <<http://www.vscht.cz/kt/>>.
67. Wittlingerová, Z.; Jonáš, F.: Ochrana životního prostředí, Praha, Reprografické studio PEF ČZU, 2002, ISBN: 80-213-0754-4.
68. Zhuang, P.; Yang, Q. W.; Wang, H. B.; Shu, W. S.: Phytoextraction of heavy metals by eight plant species in the field, Water, Air, Soil Pollution 184, 2007, 235-242 s.

8 Seznam použitých zkratek a symbolů

A – obsah popela ve vzorku (hm. %)

A^d – obsah popela ve vysušeném vzorku (hm. %)

C_{Me} – koncentrace sledovaných těžkých kovů (mg/kg)

FC – obsah neprchavé hořlaviny ve vzorku (hm. %)

Q_i – výhřevnost (MJ/kg)

Q_s – spalné teplo (MJ/kg)

V – obsah prchavé hořlaviny ve vzorku (hm. %)

V^{daf} – obsah prchavé hořlaviny v suchém a bezpopelnatém vzorku (hm. %)

W – obsah vody ve vzorku (hm. %)

X_T – obsah tříslavin ve vzorku (hm. %)

X_r – obsah pryskyřičných látek ve vzorku (hm. %)

X_l – obsah ligninu ve vzorku (hm. %)

X_c – obsah holocelulózy ve vzorku (hm. %)

h – obsah hořlaviny ve vzorku (hm. %)

h^d – obsah hořlaviny ve vysušeném vzorku (hm. %)

m_n – hmotnost navážky (g)

m_s – hmotnost vzorku po vysušení při 105 ± 5 °C (g)

m₇₅₀₍₈₅₀₎ – hmotnost vzorku po spálení při 750 °C nebo 850 °C na 2 hod. (g)

m_{750/7} – hmotnost vzorku po spálení při 750 °C na 7 min. (g)

λ – stechiometrický koeficient vzduchu

AAS – atomová absorpční spektrometrie

CR – celá rostlina lnu setého

ČZU – Česká zemědělská univerzita

EDTA – ethylendiamintetraoctová kyselina

ICP-OES – optická emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou

K – kořen lnu setého

KAVR – Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin

MTBE – metyl-terc. butyleter

PMD – pod mezí detekce

S – semena lnu setého

SL – stonek s listy lnu setého

ÚCHP AV ČR – Ústav chemických procesů Akademie věd České republiky
VŠCHT – Vysoká škola chemicko-technologická