

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE  
FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

2015

ONDŘEJ NEDVĚD

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

KATEDRA GEOENVIRONMENTÁLNÍCH VĚD

VYUŽITÍ BIOCHARU JAKO SORBENTU KE SNÍŽENÍ  
TRANSPORTU OLOVA A ZINKU PŮDNÍM PROFILEM V  
KONTAMINOVANÉ OBLASTI PŘÍBRAMSKA

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Vedoucí práce: Mgr. Lukáš Trakal, Ph.D.

Diplomant: Bc. Ondřej Nedvěd

2015

# ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Katedra geoenvironmentálních věd

Fakulta životního prostředí

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Ondřej Nedvěd

Environmentální modelování

Název práce

Využití biocharu jako sorbentu ke snížení transportu olova a zinku půdním profilem v kontaminované oblasti Příbramska

Název anglicky

Biochar utilization as a sorbent for the lead and zinc transport reducing through the profile of contaminated soil in the Příbram area

---

### Cíle práce

- 1) Pomocí vsádkových experimentů stanovit, kdy je systém v rovnováze a určit parametry sorpční izotermy Pb, Zn v interakci s biocharem
- 2) Stanovit míru stability nasorbovaného Pb resp. Zn pomocí desorpce (různými extrakčními činidly)
- 3) Stanovit komplexní hydrogeochemický model transportu Pb a Zn v kontaminované půdě

### Metodika

V první řadě bude vypracována stručná a výstižná literární rešerše (max 15 stran). V experimentální části bude nejprve testována sorpční účinnost olova a zinku v půdě resp. půdě ošetřené aplikací biocharu s použitím laboratorních vsádkových experimentů. V další experimentální části budou realizovány kolonové experimenty pro účely sledování transportu olova a zinku půdním profilem. V poslední fázi budou následně veškeré výsledky zpracovány a využity k 1D simulaci s použitím modelovacího programu HP1.

Veškeré dosažené výsledky budou výsledně použity k sepsání samotné diplomové práce. Nad rámec této práce dosažené výsledky parciálně přispějí k prezentaci výsledků formou impaktované publikace.

**Doporučený rozsah práce**

50 – 60 stran (včetně příloh a referencí)

**Klíčová slova**

biochar; toxické kovy; sorpce; loužení; transportní model

---

**Doporučené zdroje informací**

- Adriano, D.C., (2001), Trace elements in the terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability and risks of metals, Springer, New York, USA, 867s.
- Hillel, D., (1998), Environmental soil physics. Academic Press, San Diego, USA, 771s.
- Lehmann, J., Joseph, S. (2009), Biochar for Environmental Management Science and Technology Earthscan, London, UK, 416s.
- Radcliffe, D.E., Šimůnek, J., (2010), Soil Physics with HYDRUS Modeling and Applications, CRC Press Taylor and Francis Group, Abingdon, UK, 373s.
- Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., Van der Velde, M., Diafas, I., 2010. Biochar Application to Soils: A Critical Scientific Review of Effects of Soil Properties, Processes and Functions, JRC Scientific and Technical Reports, EUR 24099, 2010.
- Zhang, X., Wang, H., He, L., Lu, K., Sarmah, A., Li, J., Bolan, N.S., Pei, J., Huang, H., 2013. Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants. Environmental Science and Pollution Research 20, 8472-8483.

---

**Předběžný termín obhajoby**

2015/06 (červen)

**Vedoucí práce**

Mgr. Lukáš Trkal, Ph.D.

---

Elektronicky schváleno dne 10. 3. 2014

doc. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

---

Elektronicky schváleno dne 10. 3. 2014

prof. Ing. Petr Sklenička, CSc.

Děkan

V Praze dne 20. 04. 2015

---

### **Čestné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci na téma: „Využití biocharu jako sorbentu ke snížení transportu olova a zinku půdním profilem v kontaminované oblasti Příbramska“ vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Lukáše Trakala, Ph.D., a že jsem uvedl veškeré použité podklady a literaturu ze kterých jsem čerpal.

Ve ..... dne .....

Podpis .....

## **Poděkování**

Touto cestou bych rád poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Mgr. Lukáši Trakalovi, Ph.D. za poskytnutí rad v průběhu experimentů a také za trpělivost. Velký dík patří také pracovníkům chemických laboratoří ČZU a UK za měření výsledků pomocí ICP-OES, TOC a analýzu aniontů. Dále bych chtěl poděkovat ministerstvu školství, mládeže a tělovýchovy (COST CZ LD13068), Grantové agentuře České republiky (GAČR 14-02183P) a interní grantové agentuře FŽP (IGA- 20144217), které tuto práci financovali. V neposlední řadě patří dík také mé rodině a přítelkyni za velkou psychickou podporu.

## **Abstrakt**

Cílem této diplomové práce bylo zhodnotit vliv biocharu na sorpční vlastnosti kontaminované půdy a také jeho schopnost snižovat mobilitu kovů v půdě a tím i jejich následnou extrakci do okolního prostředí. Jako kontaminanty byly uvažovány dva kovy, olovo a zinek. Použitý biochar byl vyroben z odštěpků vinné révy pyrolýzou při teplotě 600°C. Půda, na níž byly experimenty prováděny, pocházela z oblasti těžebního regionu Příbramska, z nivy řeky Litavky. Tato oblast patří k nejvíce kontaminovaným oblastem olovem a zinkem ve střední Evropě. Dalšími cíli této práce bylo vytvoření speciálních a transportních modelů.

Pomocí vsádkových a kolonových experimentů byl prokázán pozitivní vliv biocharu na sorpční kapacitu půdy kontaminované zinkem a olovem a také na snížení mobility těchto kovů v půdě. Při loužících experimentech protéklo půdou ošetřenou aditivem o cca 1100 mg méně olova a cca 700 mg méně zinku, než v případě neošetřené kontrolní půdy. Byly vytvořeny modely toku vody a transportu rozpuštěných látek (Hydrus 1D), které tento fakt potvrdily.

## **Klíčová slova**

Litavka, vsádkové experimenty, kolonové experimenty, model Hydrus 1D

## **Abstract**

The objective of this diploma thesis is to valorize the impact of biochar on sorption properties of contaminated soil as well as its ability to reduce the mobility of metals in the soil and consecutive extraction into the environment. Considered contaminants are lead and zinc. Used biochar was produced out of chips from the vine pyrolysis with the temperature of 600°C. The experiment was realized with soil from the mining region of Litavka river floodplain close to Příbram. This area is one of the highest lead and zinc contaminated area in Central Europe. Further objective is to create speciation and transport models.

With support of batch and column experiments a positive influence of biochar on the sorption capacity of lead and zinc contaminated soil has been demonstrated as well as reduction of mobility of these metals in the soil. During leaching experiments approximately 1100 mg less lead and approximately 700 mg less zinc flowed through the treated soil by additives in comparison with untreated control soil. Models of water flow and solute transport (Hydrus 1D) were created with same results confirmation.

## **Keywords**

Litavka, batch experiments, column experiments, model Hydrus 1D



## Obsah

1. ÚVOD .....	10
2. EXPERIMENTÁLNÍ PŮDA (PŘÍBRAMSKO) .....	12
3. KOVY V PŮDĚ.....	14
3.1 ZINEK .....	15
3.2 OLOVO.....	16
4. METODY SNÍŽENÍ KONTAMINACE PŮD.....	18
4.1 BIOSORPCE.....	19
4.2 BIOCHAR .....	21
5. HYPOTÉZY.....	24
6. CÍLE.....	25
7. METODIKA.....	26
7.1 PŘÍPRAVA PŮDY A MATERIÁLŮ.....	26
7.2 VSÁDKOVÉ EXPERIMENTY.....	26
.....	27
7.3 KOLONOVÉ EXPERIMENTY .....	28
7.4 STANOVENÍ HYDRAULICKÝCH VLASTNOSTÍ A KOEFICIENTU DISPERZE .....	30
7.5 VYTVOŘENÍ MODELU .....	31
7.6 VYTVOŘENÍ SPECIAČNÍHO MODELU .....	32
8. VÝSLEDKY .....	33
8.1 VSÁDKOVÉ EXPERIMENTY.....	33
8.2 KOLONOVÉ EXPERIMENTY .....	36
8.3 MODELY .....	39
9. DISKUZE.....	44
10. ZÁVĚR.....	47
11. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	48

## 1. ÚVOD

Kontaminace zemědělsky upravovaných půd představuje v současnosti bezesporu nemalý problém. Významnými kontaminanty jsou mimo jiné také kovy, které svou toxicitou významně zatěžují životní prostředí. Tyto kovy mají negativní vliv na mikroorganismy, rostliny, živočichy a nakonec i pro člověka (Jizba, 1995). Do této skupiny patří například olovo (Pb), které se v půdě, zvláště pak v jejích humusových a jílovitých složkách, snadno ukládá (Vaněk a kol., 2005). Olovo patří mezi málo mobilní kovy. Ke zvýšení mobility a procesu loužení olova do půdního roztoku dochází se snižováním pH prostředí (tzn. v kyselém prostředí; Raclavská, 1998).

Dalším polutantem, který se často vyskytuje v zemědělských půdách, je zinek (Zn). Na rozdíl od olova patří zinek mezi kovy s vyšší mobilitou. Ta opět souvisí hlavně s hodnotou pH prostředí. S rostoucím pH se také zvyšuje sorpční efektivita zinku, naopak v kyselém prostředí se zinek stává mobilním a dochází ke snadnějšímu vymývání z půdy (Stephan a kol., 2008). Tento kov patří mezi esenciální stopové prvky živých organismů, proto může mít jeho deficit negativní důsledky (např. na řadu enzymatických systémů, pohlavní vývoj, růst). Na druhou stranu působí ve vyšších koncentracích (>30mg/l; Pitter, 2005) toxicky.

Mezi nejvíce kontaminované oblasti těmito kovy ve střední Evropě patří oblast Příbramska (Trakal a kol., 2011; Ettler a kol., 2006). Konkrétně v nivě řeky Litavky, protékající příbramským těžebním regionem, byly naměřeny koncentrace zinku 4300 mg/kg půdy a olova 2500 mg/kg půdy (Trakal a kol., 2011). Největší vliv na znečištění životního prostředí v této oblasti má podle Ettlera a kol. (2006) několik století trvající těžba Pb-Zn-Ag rud. K šíření polutantů z těžebního procesu do okolního prostředí docházelo především vlivem transportu prachu větrem nebo říčními systémy. K největším ekologickým znečištěním pak docházelo při protrhávání odkalovacích nádrží během častých povodní (Žák a kol., 2009).

K odstraňování těchto kontaminantů lze použít konvenční metody, jako odtěžení znečištěné půdy nebo promývání chemickými roztoky. Tyto metody jsou však časově i ekonomicky velmi náročné (Jizba, 1995). Proto je pro vyřešení tohoto

problému potřeba hledat možnou alternativu. Jako vhodná metoda je uvažován tzv. biochar (=pyrolyzovaný organický materiál) a to nejen pro jeho již prokázané sorpční vlastnosti, ale i pro jeho schopnost zvyšovat pH a množství organického materiálu v půdě, čímž zlepšuje i její vlastnosti (Verheijen a kol., 2010).

Výroba biocharu probíhá za nepřístupu kyslíku a při vysokých teplotách, které se pro různé typy organického materiálu pohybují od 300°C do 1000°C (Lehmann a Joseph, 2009). Po vychladnutí se může výsledný produkt dále upravovat a tím se mohou zlepšovat i jeho vlastnosti. Nejjednodušší úpravou je povrchová aktivace biocharu, která spočívá v jeho homogenizaci drcením nebo mletím na jemný prášek (Trakal a kol., 2013). Další možností je chemická aktivace povrchu pomocí chemických sloučenin (Regmi a kol., 2012).

Vlastnosti vyrobeného sorbentu jsou závislé na parametrech pyrolýzy, ale i na použitém organickém materiálu (Verheijen a kol., 2010). Pro náš výzkum byl použit biochar vyrobený z odštěpků vinné révy a pyrolyzovaný při teplotě 600°C.

Tato diplomová práce se zabývá možností využití tohoto sorbentu ke snížení mobility olova a zinku v půdě na již zmiňované lokalitě příbramského těžebního regionu.

## 2.EXPERIMENTÁLNÍ PŮDA (PŘÍBRAMSKO)

Studovaná lokalita se nachází v blízkosti obce Trhové Dušinky ležící ve středních Čechách v blízkosti okresního města Příbram (obr. č.1 ). Je tvořena nivou řeky Litavky protékající příbramským těžebním regionem. Mocnost jemnozrnných říčních sedimentů v této oblasti je v průměru 1,2m a celkový objem sedimentů je odhadován na 700 000 m<sup>3</sup> (Žák a kol., 2009). Vlivem častých záplav jsou zde jako půdní typ nejčastěji zastoupeny fluvizemě (Dlouhá a kol. 2013). Vzhledem k organicky bohaté půdě, ale i široké říční nivě, byla tato oblast považována za půdu vhodnou k zemědělským účelům, zejména pro pastvu. Když se později prokázala kontaminace půdy toxickými kovy, bylo z těchto záměrů upuštěno, a tato lokalita byla vyhlášena za zemědělsky nevyhovující (Žák a kol., 2009). Koncentrace kovů v půdě zde dosahuje velmi vysokých hodnot. Pro zinek přes 4300 mg/kg a pro olovo přes 2500 mg/kg (Trakal a kol., 2011), a proto je tato lokalita považována za jednu z nejvíce znečištěných oblastí ve střední Evropě (Ettler a kol., 2006).



Obr. č.1: Zdroj: [www.mapy.cz](http://www.mapy.cz)

Za hlavní zdroj znečištění této oblasti je považována dlouhodobá těžba v příbramském těžebním regionu. Ložiska Březové hory a Bohutín (označováno také jako Březohorský rudní revír) se vyznačovala největší akumulací Pb-Zn-Ag rud na území České republiky. Nejčastěji těženými minerály byly galenit, sfalerit a antimonit (Kafka, 2003). První zmínky o těžbě pocházejí již ze 13. století, ale

zpočátku byla produkce velmi nízká. Hlavním obdobím těžby byla doba mezi roky 1726-1980 (Bambas, 1990). Celková produkce kovů v Březohorském rudném revíru se odhaduje na 480 000 tun olova a 260 000 tun zinku (Vlašimský, 1982).

Kontaminanty se do okolního prostředí dostávaly především z nezajištěných důlních skládek, odtokem nezpracované důlní vody, nebo šířením prachu (z těžby samotné, z dopravy, z drcení rudy, nebo jako hutní emise). Často také docházelo ke znečištění vlivem protržení hrází odkalovacích nádrží nebo usazovacích rybníků zapříčiněnými častými povodněmi (Žák a kol., 2009). Největší znečištění jsou datována podle Ettlera (Ettler a kol., 2008) hlavně do období komunistické éry (1950-1970).

Ložiska byla postupně vyčerpána a v roce 1978 (lokálně 1980) došlo k úplnému ukončení těžby. V současné době je bývalá huť využívána k recyklaci odpadů, včetně autobaterií obsahujících olovo. Zdokonalením technologií (účinnější filtry apod.) je tento podíl znečištění, stejně jako např. kontaminace zapříčiněná spalováním olovnatého benzínu ve spalovacích motorech, v této oblasti zanedbatelný s ohledem na historické hodnoty znečištění životního prostředí důlní těžbou (Ettler a kol., 2006).

Hlavním procesem, při kterém dochází k šíření kontaminace z těžební oblasti (pokud pomineme šíření prachu větrem), je transport říčním systémem. Kovy jsou zde většinou přepravovány ve formě prašných aerosolů (pro olovo více než 99%; Žák a kol., 2009). Buď se adsorbují na povrchy částic, nebo jsou transportovány jako minerální zrna (Miller, 1997). K největšímu transportu kovů dochází při povodních, které jsou zde poměrně časté. Například k povodni, při které byl průtok minimálně 55 m<sup>3</sup>/s (průměrný průtok Litavky v tomto úseku je 2,57 m<sup>3</sup>/s), došlo v posledních 77 letech 27 krát (Žák a kol., 2009). Při těchto povodních dochází k významnému transportu jemnozrnných usazenin, ale i šterku a písku dál po proudu řeky. Z tohoto důvodu je řeka Litavka považována za významný zdroj znečištění kovy především pro řeku Berounku, do které se přímo vlévá, ale i pro Vltavu a Labe (Baborowski a kol., 2004).

### 3. KOVY V PŮDĚ

Některé kovy obsažené v půdě jsou pro mikroorganismy, rostliny, živočichy i pro člověka od určitých koncentrací hygienicky závadné, několik z nich je dokonce vysoce toxických. Jiné jsou naopak v nízkých koncentracích pro živé organismy nezbytné (železo, zinek, měď; Pitter, 2005). Všeobecně jsou kovy přírodní cestou neodbouratelné, inertní a velmi persistentní (Jizba, 1995).

V přírodních podmínkách se většinou vyskytují pouze v nepatrných množstvích, ale vlivem antropogenní činnosti se jejich koncentrace v půdě (zejména v orniční vrstvě) zvyšuje. Mezi tyto činnosti mimo jiné patří hlavně těžba a zpracování sulfidických rud, emise z autodopravy a další (Ettler a kol., 2006, Dunnivant a Welborn, 2006). Vazbou na primární produkty se tyto kontaminanty dostávají do potravinového řetězce, kde mohou mít (v určitých koncentracích) negativní vliv na zdraví člověka. Patří mezi ně např. železo, měď, zinek, chrom, nikl, kadmium, olovo, nebo rtuť (Pitter, 2005).

Tato práce je zaměřena na dva kovy, kterými je zkoumaná oblast Trhových Dušníků nejvíce zatížena, a to na olovo a zinek.

### 3.1 ZINEK

Ve volné přírodě se zinek vyskytuje pouze v mocenství  $Zn^{2+}$  a to v různých množstvích ve většině minerálů a hornin. Mezi nejčastější rudy zinku patří sfalerit (sulfid zinečnatý-ZnS), nebo smithsonit ( $ZnCO_3$ ). Po železe, mědi a hliníku je zinek čtvrtým nejvíce vyráběným kovem (Integrovaný registr znečištění, 2015).

Mezi nejčastější zdroje znečištění tedy patří antropogenní činnost. Hlavně potom úniky zinku do prostředí při těžbě a zpracování sulfidických rud. K významnému znečištění může docházet také při spalování fosilních paliv. Do půdy se tento kov může dostávat také v důsledku používání hnojiv. Další zdroj kontaminace představují také průmyslové odpadní vody ze závodů zpracovávajících neželezné rudy, provádějících povrchové úpravy kovů, nebo z mořiren mosazi (Pitter, 2005). Jako přírodní zdroj zinku v prostředí se uvádí zvětrávání hornin (Integrovaný registr znečištění, 2015).

Zinek je považován za poměrně mobilní kov v půdě. Mobilita závisí na mnoha půdních vlastnostech, například: pH půdy, množství organické hmoty, obsah jílových minerálů, půdní druh a další (Stephan a kol., 2008). Adsorpce zinku se s rostoucím pH zvyšuje, proto je tento kov více mobilní v kyselém prostředí. Zinek v půdách snadno adsorbuje na jílové minerály, uhličitany, nebo na hydratované oxidy (McLean a Bledsoe, 1992). Bylo prokázáno, že nejvyšší procento celkového zinku v kontaminovaných půdách je spojováno s oxidy manganu a železa (Hickey a Kittrick, 1984; Kuo a kol., 1983; Tessier a kol., 1980). Naopak mechanismus srážení nehraje tak důležitou roli při retenci zinku v půdě, z důvodu poměrně vysoké rozpustnosti sloučenin tohoto kovu (McLean a Bledsoe, 1992).

## 3.2 OLOVO

Olovo je nejběžnějším těžkým kovem obsaženým v zemské kůře (průměrně 12-16 mg/kg zemské kůry). Ve sloučeninách se nejčastěji vyskytuje v mocenství  $Pb^{+2}$ , nebo  $Pb^{+4}$ . Mezi nejrozšířenější rudy olova v zemské kůře patří galenit ( $PbS$ ), anglesit ( $PbSO_4$ ) a cerusit ( $PbCO_3$ ; Pitter, 2005). Vzhledem k prokázané toxicitě dochází v posledních letech k upouštění od používání olova či jeho slitin. Nicméně i přesto je v některých odvětvích olovo zatím prakticky nenahraditelné. Pro jeho resistenci vůči kyselině sírové se dále používá pro výrobu automobilových akumulátorů nebo uchovávání kyseliny v olověných nádobách (Integrovaný registr znečištění, 2015).

Podobně jako u zinku dochází nejčastěji ke kontaminaci životního prostředí olovem lidskou činností. Jedním z hlavních zdrojů je opět hornická činnost a závody pro výrobu olova (Pitter., 2005). Jak již bylo řečeno dříve (viz kapitola 2. Experimentální půda), do okolí se kontaminant dostává z odpadových vod, nebo ve formě prachu. Mezi další a neméně významné zdroje patří také závody na výrobu/recyklaci olověných akumulátorů, nebo závody na výrobu střeliva (olověné brokové náboje). Z historického hlediska patří mezi největší světové polutanty také spalovací motory, respektive výfukové plyny při spalování olovnatého benzínu. Olovo (ve formě tetraethyl-olova) zde působilo po mnoho let jako antidetonační činidlo (Dunnivant a Welborn, 2006). Od této přísady se naštěstí již upustilo (v ČR v roce 2001) a v současné době se olovnatý benzín používá pouze v leteckém průmyslu (Rauscher, 2005).

V půdě je olovo prakticky nemobilní, neboť velmi dobře sorbuje na humus a jílovité materiály (Vaněk a kol, 2005). Váže se na půdní částice v povrchové vrstvě (2-5 cm). Transport do nižších vrstev se příliš neuskutečňuje, pokud není překročena pufrační schopnost půdy. Nejvyšší obsah olova je tak ve svrchních vrstvách půdy. Do nižších vrstev se tak většinou dostává vlivem orby (Integrovaný registr znečištění, 2015). Mobilita olova je značně ovlivněna půdním pH. V kyselých půdách se olovo snáze rozpouští do půdního roztoku. Naopak se zvyšováním pH dochází ke srážení kovu ve formě hydroxidu, uhličitanu, nebo fosforečnanu. S rostoucím pH se také zvyšuje schopnost olova sorbovat na půdní materiál (naopak



při nízkém pH se zvyšuje mobilita olova v půdě a tím i jeho schopnost loužit se do půdního roztoku).

## 4.METODY SNÍŽENÍ KONTAMINACE PŮD

V současné době existuje několik konvenčních metod, které se užívají k odstraňování těžkých kovů z půdy. Patří mezi ně například (Jizba, 1995):

1. Odtěžení kontaminované půdy a přemístění na hygienicky hlídanou skládku.
2. Chemické ošetření odtěžené půdy (promývání chemickými roztoky) a poté její vrácení na původní místo. Z výluhu se pak kovy odstraňují chemickou cestou.
3. Osázení kontaminované oblasti rostlinami (tzv. hyperakumulátory), "odčerpávajícími" znečištění. Tyto rostliny se poté suší a spalují za přítomnosti speciálních filtrů, aby nedocházelo k úniku těžkých kovů do atmosféry.

Tyto metody bývají často jak ekonomicky tak časově velmi náročné a ne vždy se kvůli omezeným možnostem dají použít.

Jako další (relativně nové) metody můžeme uvést například elektrokinetickou metodu (dekontaminace půdy za pomoci stejnosměrného proudu (Jizba, 1995), nebo metodu tzv. biosorpce.

## 4.1 BIOSORPCE

Biosorpce patří mezi alternativní metody dekontaminace kovů z půdy pracujících na principu vázání polutantů (sorpce) na organickou hmotu. Při tomto procesu se využívá mnoha mechanismů. Mezi ty nejdůležitější patří fyzikální adsorpce nebo precipitace (Ayhala a kol., 2004).

Adsorpce je definována jako akumulace iontů na rozhraní mezi pevnou a kapalnou fází. Jedná se o reakci, při níž ionty kapalné fáze (sorbat) zaplňují volné póry pevné fáze (sorbent). Na rozdíl od precipitace se nevytváří nová trojrozměrná pevná fáze, ale místo toho je kov připojen k povrchu stávajících půdních částic. Kov může být buď vázán přímo na povrch pevné fáze (tzv. vnitřní komplexy), nebo nejsou vázané přímo na povrch půdní částice, ale jsou v bezprostřední blízkosti této částice přitahovány elektrostatickými silami (vnější komplexy a difuzní ionty). Mechanismus, kde figurují vnitřní komplexy, je nazýván specifická (chemická) adsorpce. Adsorbované ionty kovu jsou vlivem iontových/kovalentních vazeb relativně nehybné. V případě vnějších komplexů a difuzních iontů se potom jedná o tzv. nespecifickou (fyzikální) adsorpci, kde adsorbované ionty kovu mohou být snadno nahrazeny ionty jinými, a tudíž mohou být i relativně pohyblivé (McLean a Bledsoe, 1992). Při nespecifické adsorpci se na povrchu tuhé fáze vlivem van der Waalsových mezimolekulárních sil může vytvářet i několik vrstev sorbovaného materiálu. Z důvodu možného vrstvení adsorbátu se také může značně zvyšovat adsorpční kapacita sorbentu (Pitter, 2005).

V biosorpci olova a zinku hraje důležitou roli také precipitace, nebo-li srážení (McGowen, 2001). Srážení je považováno za jeden z mechanismů pro imobilizaci kovů zejména v substrátech obsahujících vysoké koncentrace těchto kovů. Zásadní význam má většinou při vysokých pH v prostředích s vysokou koncentrací těžkých kovů, dále musí být přítomny anionty  $\text{SO}_4^{-2}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_3^{-2}$ , nebo  $\text{HPO}_4^{-2}$  (Bolan a kol. 2014). pH půdy (a tím i samotnou precipitaci) můžeme zvýšit několika způsoby. Tím nejčastějším je například „vápnění půdy“ (Bolan a Thiyagarajan, 2001).

Mezi mechanismy, které zasahují do sorpčního procesu, patří například oxidace/redukce nebo methylace. Kovy jsou obecně méně rozpustné při vyšších oxidačních stavech. Oxidační stavy kovu tedy mají významný vliv i na jeho mobilitu.

Methylace je biologický mechanismus odstraňující toxické kovy jejich převedením na deriváty, které jsou následně odpařovány, a tím dochází k odstranění kovu z půdy (Bolan a kol. 2014).

Vyhodnocení procesu sorpce se nejčastěji využívají tzv. Freundlichova a Langmuirova izotermy, které vyjadřují závislost množství navázaného polutantu na jeho zbytkové koncentraci v roztoku (Nurchi a Villaescusa, 2008).

Existuje celá řada biosorbentů, ať už je to biomasa (bakterie, kvasinky, plísně, houby). Pro náš experiment jsme si vybrali perspektivní sorpční materiál vyráběný z odpadních materiálů a tudíž cenově dostupný „biochar“.

## 4.2 BIOCHAR

Pojmem biochar (v překladu bio-uhel)(obr. č.2) se rozumí organický materiál, který vzniká procesem zvaným pyrolýza, tj. tepelný rozklad za velmi vysoké teploty bez přístupu vzduchu. Podobnou procedurou se vyrábí také dřevěné uhlí, avšak rozdíl mezi biocharem a dřevěným uhlím je způsob jeho využití. Zatímco klasické dřevěné uhlí slouží převážně k vytápění nebo k provozu grilů, biochar je vyráběn pouze za účelem úpravy půdy (Verheijen a kol., 2010).

Jednou z výhod používání biocharu je bezesporu snadná dostupnost organického materiálu potřebného pro jeho výrobu. K výrobě tohoto biosorbentu se nejčastěji používají odpadní organické materiály. Mohou to být zemědělské odpady, například z dřevěné biomasy, živočišných odpadů (Lehmann a Joseph, 2009), rýžových lusků, mléčných výrobků (Xu a kol., 2013), rýžové slámy (Jiang a kol., 2012b), vrbového dřeva (Trakal a kol., 2011), pivovarského mláta, ořechových skořápek, švestkových pecek, pšeničných stébel, hroznových stopek, nebo hroznových slupek (Trakal a kol., 2014). Při jeho výrobě zároveň vzniká velké množství energie (Lehmann a Joseph, 2009).

Biochary vyrobené z různých organických materiálů za různých podmínek mají různé sorpční vlastnosti. Tato variabilita je dána několika faktory (Trakal a kol., 2014):

- a) zdroj a složení původního odpadního materiálu
- b) proces pyrolýzy, především teplota
- c) aktivace povrchu biocharu a další modifikace
- d) různý obsah minerálních složek v biocharu
- e) rozdílné sorpční mechanismy
- f) podmínky při sorpci kovu (např. pH, kontaktní čas, teplota, různé počáteční koncentrace kovů, nebo dávka biocharu)

Tyto faktory více či méně určují celkovou sorpční schopnost biocharu. Velmi důležitým faktorem je právě použitý materiál pro výrobu sorbentu. Určuje nejen chemické složení biocharu, mechanickou pevnost, ale i velikost částic a porů

biocharu (mikropóry, mezopóry, makropóry) a jejich distribuci. Tento fakt ovlivňuje i samotný proces výroby. Záleží převážně na teplotě a také na celkové době, po kterou pyrolýza probíhá. Za nejkvalitnější biochary se považují ty vyrobené při pomalé pyrolýze (tzv. karbonizaci). Ta probíhá delší dobu a při nižších teplotách, cca 450°C (Verheijen a kol., 2010). S již vyrobeným biocharem můžeme dále pracovat, jako například aktivovat jeho povrch, kdy se drcením homogenizuje na jemný prášek (< 0,25 mm). Vzniklý prášek se propírá v demineralizované vodě a znovu se vysouší při teplotě 105°C až dosáhne konstantní hmotnosti (Trakal a kol., 2014). Nebo můžeme jeho povrch aktivovat chemicky za pomoci hydroxidu draselného (KOH; Regmi a kol., 2012). Vlastnosti biocharu se dají upravit např. také oxidací (Trakal a kol., 2013). Obě tyto varianty prokazatelně zlepšují sorpční schopnost biocharu. Rozdíl v sorpčních vlastnostech jednotlivých biocharů může být také v jejich sorpčních mechanismech (absorpce, precipitace atd...). Velmi důležitým faktorem je také hodnota pH. Biochary vyrobené z odlišných materiálů a za rozdílných podmínek dosahují nejvyšší sorpční kapacity při rozdílných hodnotách pH prostředí (Verheijen a kol., 2010).

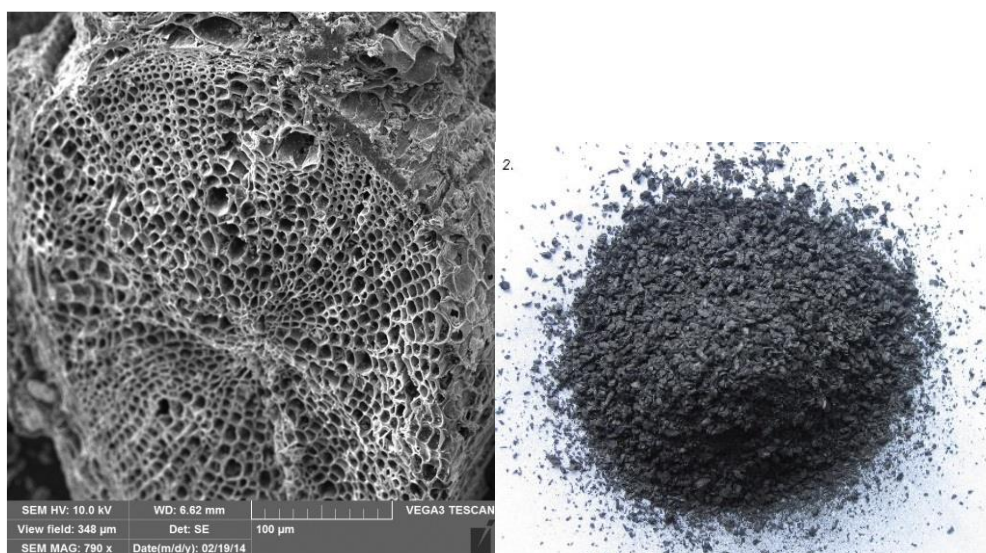
Strukturní a chemické složení biocharu je velmi různorodé, s výjimkou hodnot pH, které bývají převážně vyšší než 7. Při měření pH u biocharů vyrobených ze široké škály organických materiálů, byl jejich průměr pH 8,1 (Chan a Xu, 2009). Stejně tak je pro všechny typy biocharů společný vysoký obsah uhlíku a vysoký stupeň aromaticity

Bylo prokázáno, že biochar může efektivně odstraňovat toxické kovy (konkrétně olovo a kadmium) z odpadních vod (Inyang a kol., 2011; Lu a kol., 2012; Kim a kol., 2013), nebo snižovat jejich mobilitu v půdě a tak i jejich biologickou dostupnost (Trakal a kol., 2014; Beesley a kol., 2011). Tento proces sorpce kovů byl již dříve popsán (Sohi a kol., 2010; Lu a kol., 2012) jako výsledek tří mechanismů:

- a) iontovýměna ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ )
- b) závislost kovu na volných a vázaných karbonylových, karboxylových, alkoholových, hydroxylových, nebo fenol-hydroxylových funkčních skupinách

- c) fyzikální adsorpce či povrchové srážení způsobené sorpční interakcí zahrnující přemístování volných elektronů organického uhlíku (Inyang a kol, 2011.; Lu a kol, 2012.; Xu a kol, 2013; Bernardo a kol., 2013).

Biochar může také hrát nemalou roli při „boji“ se skleníkovým efektem. Díky jeho schopnosti vázat v půdě rozpuštěný organický uhlík snižuje emise skleníkových plynů, hlavně pak oxidu uhličitého (CO<sub>2</sub>) nebo metanu (CH<sub>4</sub>), přičemž současně dochází ke zkvalitnění půdy. Tímto zkvalitněním můžeme rozumět např. zvyšování pH půdy nebo změnu fyzikálních charakteristik, jako jsou textura, zrnitost, distribuce a velikost póru. Tyto změny však nemusí mít vždy pozitivní dopad. Snižováním pórovitosti (částečné, nebo úplné blokování pórů biocharem) půdy dochází ke změnám hydrologických vlastností vedoucím ke snížení množství infiltrované vody. Změna struktury půdy také může zvyšovat riziko eroze (Verheijen a kol., 2010). Proto je potřeba otázku biocharu i nadále intenzivně zkoumat. Např. optimální množství pro použití biocharu v půdě nebo vliv na půdní faunu, jsou témata, která ještě nebyla dokonale prozkoumána (Beesley a kol., 2011)



Obr. č.2: mikroskopický a reálný snímek biocharu

## 5. HYPOTÉZY

Pro následující experimenty jsme si sestavili hypotézy, které bychom v závěru experimentu měli být schopni potvrdit nebo naopak vyvrátit:

- 1) Biochar bude schopen zvýšit sorpční účinnost kontaminované půdy pro případ Zn a Pb
- 2) Materiál vlhčený na 80% maximální retenční kapacity bude mít lepší sorpční schopnosti, než půda bez inkubace
- 3) Následná extrakce Pb a Zn pomocí loužících činidel (simulujících extrakci „biodostupné frakce“) bude v případě použití sorbentů signifikantně snížena oproti kontrole
- 4) Vytvoření transportního a geochemického modelu



## 6. CÍLE

Pro tuto práci byly stanoveny následující cíle:

- a) Zjistit, kdy je systém v rovnováze (kinetické testy)+ parametry sorpčních izoterem (pro následný model), resp. maximální „nasorbované“ množství kovů + případnou desorpci v průběhu sorpce. Dílčím cílem této části je porovnat sorpční schopnosti půdy inkubované na 80 % maximální retenční kapacity a půdy bez inkubace.
- b) Zjistit míru stability nasorbovaných kovů pomocí desorpce zapříčiněné různými extrakčními činidly (kolonové experimenty)
- c) Vytvořit speciální model v průběhu sorpce/desorpce (PhreeqC)
- d) Transportní model (Hydrus 1D) Zn a Pb v kontaminované půdě

## 7. METODIKA

### 7.1 PŘÍPRAVA PŮDY A MATERIÁLŮ

Experimentální půda pochází z oblasti Trhových Dušníků v Příbramském těžebním regionu, v nivě řeky Litavky. Byla odebrána z orničního horizontu, tj. vrstva 0-25 cm pod povrchem. Tato půda byla vysoušena na vzduchu na konstantní hmotnost a homogenizována prosetím přes síto (velikost ok <2mm).

Biochar byl vyroben v Ústavu chemických procesů AV ČR pyrolýzou podle metodiky Trakala (Trakal a kol., 2014). Organické zbytky, odštěpky z vinné révy, byly nejprve homogenizovány a přes noc vysoušeny na vzduchu a následně se pyrolyzovány za teploty 600°C při konstantním vhánění dusíku. Výsledný produkt pyrolýzy přes noc chladnul na pokojovou teplotu. Následně byla provedena povrchová aktivace biocharu, která spočívala v rozmělnění produktu na jemný prach.

### 7.2 VSÁDKOVÉ EXPERIMENTY

Nejprve byl, pro určení času dosažení rovnovážné koncentrace mezi polutantů (Pb, Zn a kombinaci obou Zn+Pb) a sorbentem, proveden kinetický test. K 1g experimentální půdy bylo vždy přidáno 20 ml roztoku daného kovu a to v koncentracích 0,2 mM pro Zn a 1,0 mM pro Pb. Kyvety se vzorky byly následně umístěny do zařízení GFL 3013, kde byly při konstantních otáčkách 200/min třepány při pokojové teplotě po dobu jednotlivých časových kroků (10 min, 30 min, 60 min, 2h, 4h, 8h, 24 h a 48 h). Při odběrech v daných časových krocích byla vždy měřena hodnota pH pomocí pH metru inoLab® pH-meter 7310 WTW.

Samotné vsádkové experimenty byly prováděny jak na půdě ošetřené biocharem, tak i na kontrolní půdě bez sorbentu. Byla připravena 2% směs biocharu a půdy, která byla důsledně homogenizována. Do jednotlivých kyvet pak byla vždy přidána navážka 1g půdy (resp. půdy s biocharem) a 20 ml roztoku konkrétního kovu (Pb, Zn, Pb+Zn). Navážky byly provedeny pomocí analytické váhy Mettler-Toledo ML204. Roztoky byly připravovány rozpouštěním  $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$  a

Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> v 0,01 M roztoku NaNO<sub>3</sub>. Pomocí 0,1M HNO<sub>3</sub> ,či 0,1M NaOH bylo v roztocích upravováno pH na hodnotu 5.

Následné odebírání vzorků probíhalo v časovém kroku 24h (dosažení rovnovážné koncentrace), který jsme získali již dříve provedeným kinetickým testem. Opět byly zaznamenávány hodnoty pH. Analýza vzorků a jejich koncentrace byla provedena pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, přístrojem Aglient Technologies 700 series. Výsledné hodnoty byly použity k vyhotovení Lanmuirových a Freundlichových sorpčních izoterem (viz rovnice č. 1 a 2).

Další část vsádkových experimentů probíhala stejným postupem, s tím rozdílem, že studovaná půda byla po dobu 7 dní vlhčena na 80 % maximální retenční kapacity půdy.

$$S = \frac{S_{\max} KC}{1 + KC}$$

$$S = K_f C^n$$

Rov. č.1: Rovnice Langmuirova modelu      Rov. č.2: Rovnice Freundlichova modelu

S = sorpce kovů (Pb, Zn) pomocí sorbentu (AMO) [mmol/kg]

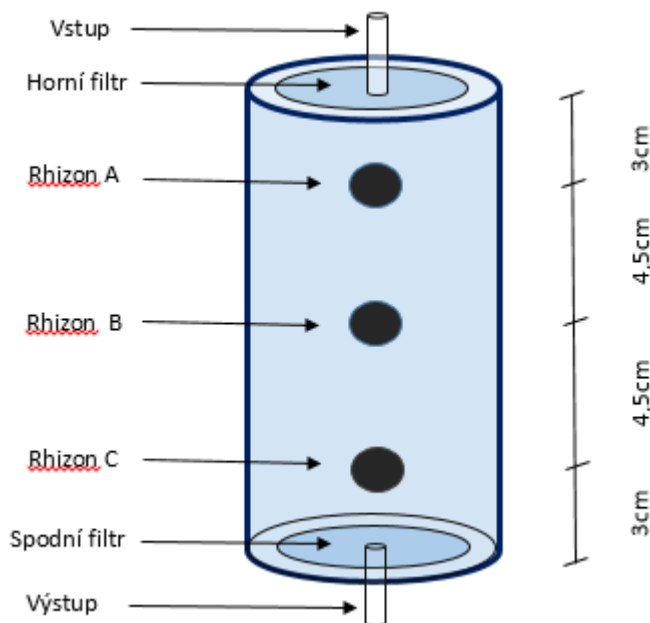
C = kovy (Pb, Zn) v roztoku v rovnováze [mmol/l]

K<sub>f</sub>, n = parametry Freundlichova modelu

K, S<sub>max</sub> = parametry Langmuirova modelu

### 7.3 KOLONOVÉ EXPERIMENTY

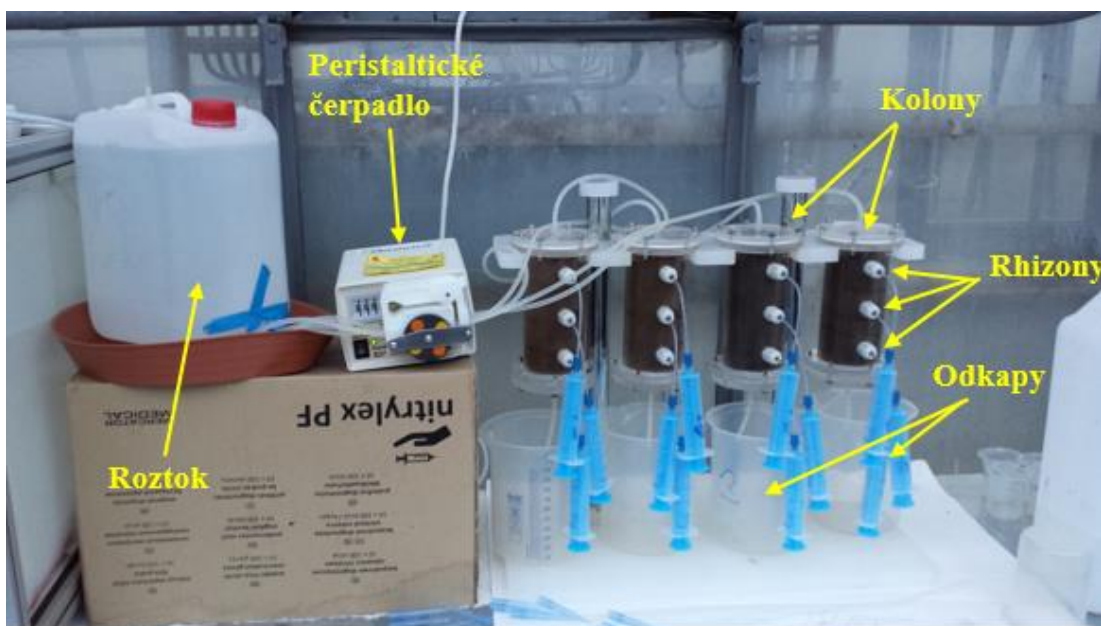
Kolonovým experimentem jsme zjišťovali míru stability nasorbovaných kovů pomocí desorbce, ke které docházelo vlivem extrakčních činidel. Samotné kolony válcovitého tvaru byly vyrobeny z tvrzeného plastu. Byly 15 cm vysoké a jejich průměr činil 6 cm. Na kolonách byly rozmístěny 3 rhizony, aby bylo možno sledovat průběh uvnitř válce. Rhizony byly ve vzdálenostech 3 cm, 7,5 cm a 12 cm od horní hrany kolony. Na vrchním a spodním víku kolony je umístěn propustný filtr, který zabraňuje ucpávání přívodů a odvodů kapaliny půdním materiálem (obr. č.3).



Obr. č.3: Schéma kolony

Kolony byly naplněny kontaminovanou půdou (resp. kontaminovanou půdou ošetřenou biocharem). Směs byla, podobně jako u vsádkových experimentů, namíchána s 2% podílem biocharu a homogenizována. Takto připravené kolony byly nejprve saturovány roztoky daných kovů. Pro zinek byla koncentrace 6 mM  $Zn(NO_3)_2$ , pro olovo 12 mM  $Pb(NO_3)_2$  a pro kombinaci 6 mM  $Zn(NO_3)_2$  + 12 mM  $Pb(NO_3)_2$ . Při konstantním průtoku (0,6 ml/min) zařízeným pomocí peristaltické

pumpy. V dalším kroku byl půdní materiál podroben extrakci pomocí  $\text{NaNO}_3$  a následně extrakci  $\text{HNO}_3$ . Všechny tři fáze probíhaly v daných časových krocích (0h, 6h, 12h, 24h, 48h, 72h a 81h). Při odběrech vzorků v daném čase byla vždy změřena také hodnota objemu odkapané tekutiny. Náhled kolonového experimentu je vidět na obrázku 4.



Obr. č.4: Kolonový experiment

Odebrané vzorky byly analyzovány na obsah prvků pomocí optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Aglient Technologies 700 series) a na obsah množství rozpuštěného uhlíku (DOC) pomocí přístroje TOC-L CPH Analyser, dále bylo měřena změna pH (pH metr inoLab® pH-meter 7310 WTW), Eh.

## 7.4 STANOVENÍ HYDRAULICKÝCH VLASTNOSTÍ A KOEFICIENTU DISPERZE

Nasyčená hydraulická vodivost  $K_s$  byla stanovena laboratorní metodou pomocí přístroje s konstantním spádem na základě metodiky Kodešové (Kodešová, 2012). Neporušený vzorek půdy (kolona) byl na počátku nasycen vodou za působení konstantního tlaku vody na spodním okraji kolony. Po nasycení byla na horním okraji vzorku aplikována tlaková výška vyšší než na spodním okraji kolony. Rozdílnými tlakovými výškami byl vyvolán průtok vody půdním vzorkem. Pro konečný výpočet tlakové výšky byl použit Darcyho zákon, kdy rychlost proudění odpovídala měřeným objemům vody proteklé v čase na průřezovou plochu kolony (rovnice č.3 a 4).

$$\frac{V}{A_2 t} = v = K_s \frac{h}{L_s} \qquad K_s = \frac{L_s V}{h A_2 t}$$

Rov. č.3 a č.4: Rovnice pro výpočet hydraulické vodivosti

Pro stanovení koeficientu disperze byla opět použita stejná kolona, jako v předchozích případech (obr. č. 5). Naplněna byla homogenizovanou kontrolní půdou. Jako stopovač posloužil 1M roztok NaCl, který byl za pomoci peristaltického čerpadla aplikován do kolony. Následně byla půda promývána destilovanou vodou opět za pomoci čerpadla. Ve třech úrovních kolony (rhizony A,B a C) byla v každém časovém kroku měřena aktivita a bylo zaznamenáváno proteklé množství vody kolonou. U jednotlivých odkapů byla dále měřena konduktivita. To vše probíhalo až po dobu nutnou k opětovnému získání hodnot, které v koloně panovaly před aplikací traceru. Naměřené aktivity a konduktivity poté byly přepočteny na koncentrace pomocí kalibrace.



Obr.5: Experiment pro stanovení koeficientu disperze

## 7.5 VYTVOŘENÍ MODELU

Pomocí programu HYDRUS-1D byl nejprve modelován transport vody v daných kolonách a později se do modelu přidal i transport rozpuštěných látek (v našem případě kovů).

Transport vody byl modelován přímou metodou pomocí 1D modelu. Na základě výsledků kolonových experimentů byly stanoveny počáteční a okrajové podmínky. Tok vody v koloně byl nastaven jako konstantní („Constant Flux“), jelikož byla voda do kolony přiváděna v konstantním množství za pomoci peristaltické pumpy. Jako dolní okrajová podmínka byla zvolena tzv. „seepage face“, která způsobuje, že odtok z kolony je počítán, jen pokud je saturován spodek kolony. Jako hydraulický model byl zvolen model van Genuchten-Mualem. Parametry pro tento model potřebné byly získány z vyhotovení retenčních čar na základě dat z kolonových experimentů a následnou optimalizací pomocí programu RETC. Model byl dále kalibrován a validován na základě výstupních hodnot kolonových experimentů. Tyto zhotovené

modely pro proudění vody v koloně byly dále použity k vypracování modelů transportu rozpuštěných látek.

Ještě před modelováním transportu námi zkoumaných kovů, bylo potřeba optimalizovat koeficient disperze, který je pro tyto modely nezbytný. K této optimalizaci byl zhotoven rovnovážný model transportu rozpuštěných látek, řešený inverzní metodou. Jako vstupní hodnoty byly použity hodnoty koncentrací stopovače NaCl (viz kolonové experimenty). Horní okrajová podmínka byla stanovena jako počáteční koncentrace stopovače a spodní okrajová podmínka jako nulový koncentrační gradient. S touto optimalizovanou hodnotou koeficientu disperze již bylo možné začít modelovat transport zinku a olova v koloně.

Pro každý kov (nebo jejich kombinace) byl sestaven model řešený inverzní metodou, ve kterém byly použity stejné okrajové podmínky a stejně tak i půdní hydraulické parametry pro proudění vody, jako v modelování transportu samotné vody. Jako koeficient disperze byla zadávána hodnota optimalizovaná v modelu se stopovačem NaCl. Horní okrajovou podmínkou pak byla vždy stanovena počáteční koncentrace daného kovu a spodní okrajovou podmínkou opět nulový koncentrační gradient. Do modelu se dále zadávala data o koncentraci sledovaných kovů v jednotlivých rhizonech, která byla naměřena během kolonových experimentů. Výsledné modely byly poté optimalizovány a porovnávány.

## 7.6 VYTVOŘENÍ SPECIAČNÍHO MODELU

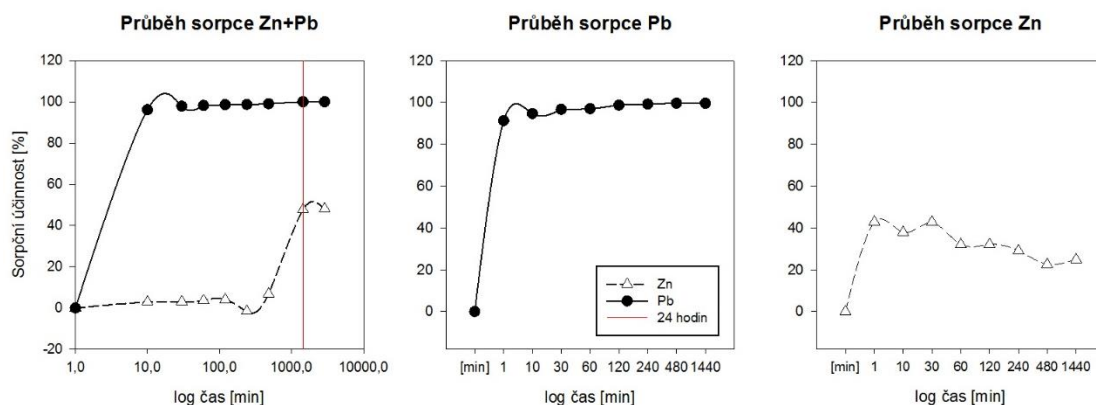
Speciační model byl konstruován pomocí programu Phreeqc, respektive Notepad++, podle metodiky Vítkové (Vítková a kol., 2015). Matice byla naplněna hodnotami naměřenými během kolonových experimentů. Za vhodnou databázi byla zvolena minteq.V4.dat. Ze vzniklého výstupního souboru byly vybrány jednotlivé specie pro daný kov vyšší než  $1E-10^{-5}$ . Fáze, které by mohli ovlivňovat průběh sorpce, byly vybrány podle saturačních indexů a to v rozmezí (-2,2), tedy v blízkosti rovnováhy. Výsledná data byla exportována, přepočtena na procentuální koncentrace a z těchto hodnot byly vytvořeny výstupní grafy.



## 8. VÝSLEDKY

### 8.1 VSÁDKOVÉ EXPERIMENTY

Sorpční kinetické testy ukázaly, že oba kovy v této půdě poměrně rychle sorbují. Konkrétně v případě olova došlo k rovnovážnému stavu již po 10 minutách. Ovšem celkového stavu rovnováhy pro oba kovy došlo až po 24 hodinách, zejména kvůli zinku, který při kombinaci sorboval mnohem pomaleji než olovo. Výsledky účinností sorpčních kinetických testů ukazují vysokou sorpční účinnost půdy. Pro olovo bylo dosaženo účinnosti přes 95% a pro zinek asi 47 % (viz obr. č. 6).

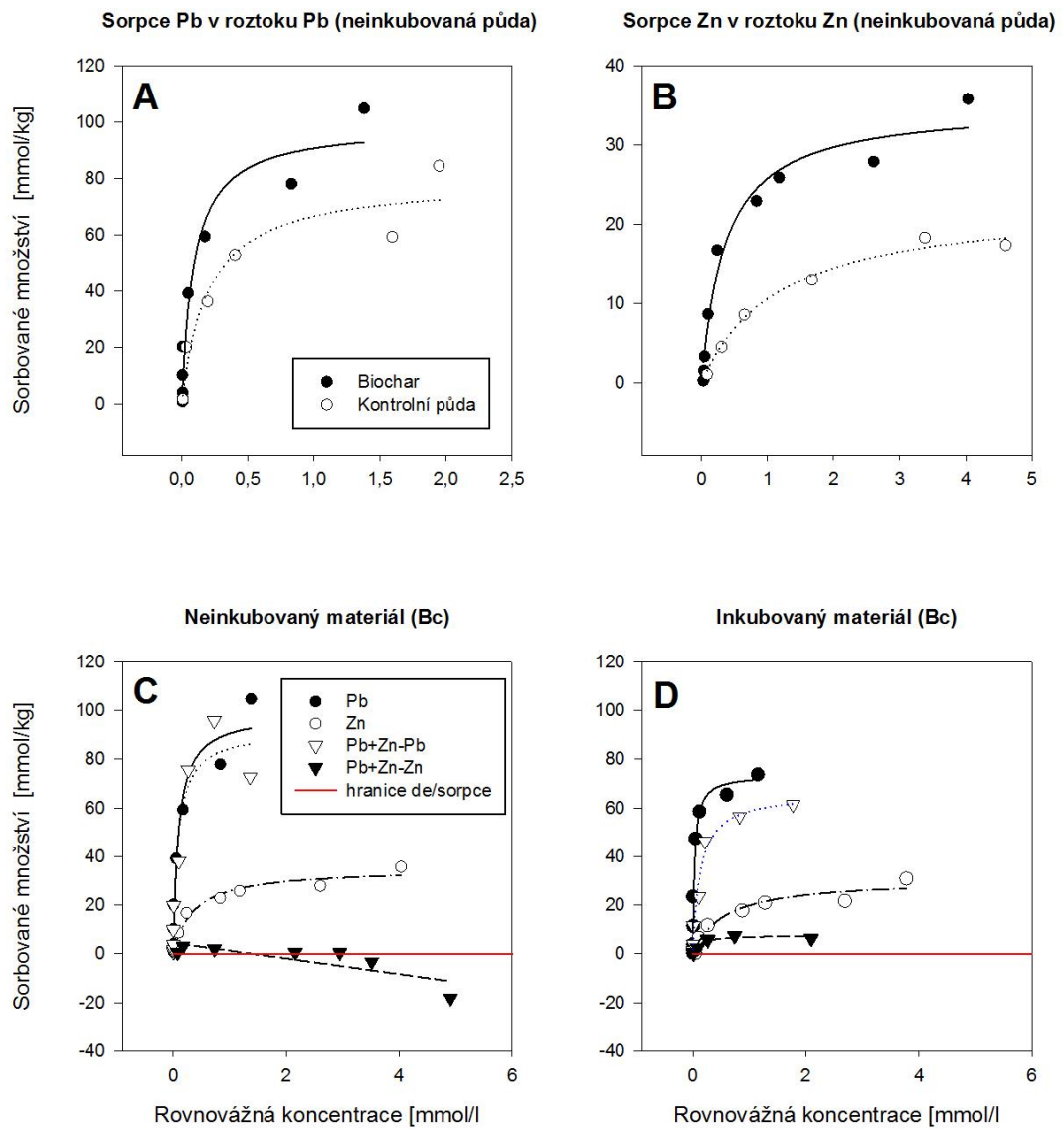


Obr. č.6: Průběh sorpčních kinetických testů

Pomocí vsádkových experimentů byl jak u zinku, tak u olova zaznamenán prokazatelný vliv sorpční účinnosti biocharu. Z předchozího sorpčního kinetického testu byla stanovena doba odběru na 24 hodin, což představovalo dobu rovnovážné koncentrace obou kovů. Z průběhu sorpčních izoterem (Obr.č. 7A a 7B) je patrné, že půda ošetřená biocharem měla prokazatelně větší sorpční kapacitu než kontrolní půda. Největší nasorbované množství olova bylo zaznamenáno v případě neinkubované půdy, ošetřené biocharem a to 98,9 mmol/Kg. Stejný výsledek platí i pro zinek, kterého se v této kombinaci nasorbovalo 35 mmol/kg (viz Tab. č.1). Inkubace materiálu měla zanedbatelný vliv na sorpční schopnost půdy (Obr. č. 7C a 7D). Dokonce můžeme konstatovat, že inkubací materiálu v případě olova a zinku došlo k mírnému snížení sorbovaného množství kovu. Pozitivní vliv měla inkubace

pouze v případě kompetice zinku a olova, kdy v inkubovaném materiálu nedocházelo k desorpci zinku. Naopak v neinkubované půdě byla desorpce prakticky okamžitá.

### Výsledky vsádkových experimentů



Obr. č. 7: Výsledky vsádkových experimentů

Z tabulky 1 můžeme vyčíst, že pro náš případ bylo nejvhodnější zvolit Langmuirův model, neboť jeho účinnosti jsou ve všech případech vyšší než u modelu Freundlichova. U kombinace Zn+Pb (Zn) se bohužel tyto modely nepodařilo sestavit, protože v tomto případě docházelo k desorpci, se kterou tyto modely nedokáží počítat.

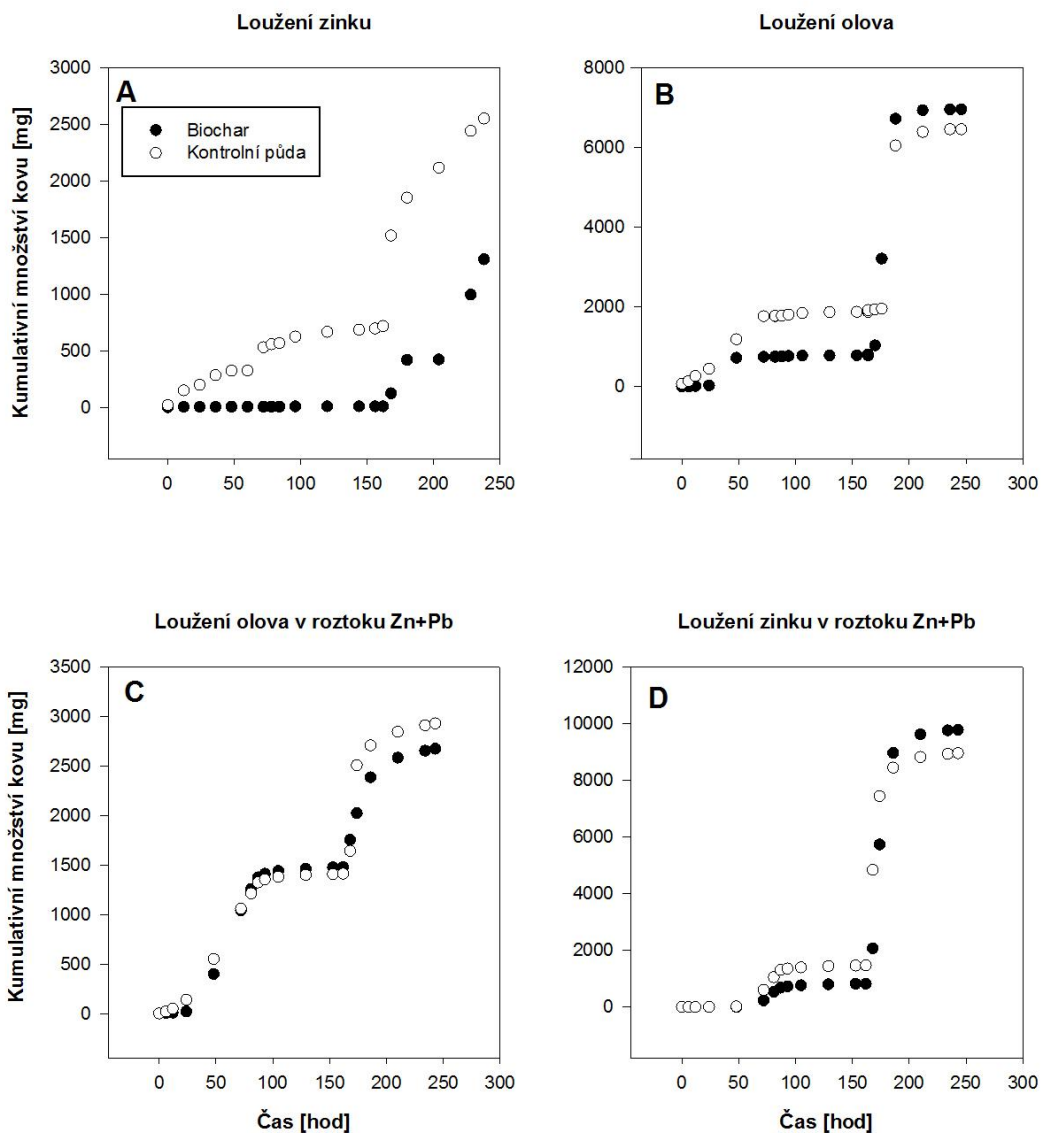
Tab. č. 1: Výsledky modelů sorpčních izoterm. E značí efektivitu modelu, tj. je koeficientem determinace modelu. Nejlepší výsledky jsou tučně zvýrazněny:

KOV	VARIANTA	Freundlichův model		E	Langmuirův model		E
		$K_f$	n		$K_l$	$S_{max}$	
Pb	Biochar	91,75	0,38	0,937	10,85	<b>98,9</b>	0,945
	Biochar(inkubováno)	78,76	0,35	0,905	31,66	73,6	0,933
	Půda	61,14	0,35	0,913	5,03	79,7	0,916
	Půda (inkubováno)	66,14	0,35	0,943	4,75	87,7	0,935
Zn	Biochar	21,19	0,4	0,923	2,8	<b>35</b>	0,968
	Biochar(inkubováno)	16,56	0,45	0,935	1,84	30,8	0,956
	Půda	9,43	0,47	0,949	0,87	22,9	0,987
	Půda (inkubováno)	6,24	0,59	0,987	0,87	24,3	0,985
Zn+Pb (Zn)	Biochar	0	0	0	0	0	0
	Biochar(inkubováno)	5,41	0,32	0,936	8,6	<b>7,7</b>	0,935
	Půda	0	0	0	0	0	0
	Půda (inkubováno)	0	0	0	0	0	0
Zn+Pb (Pb)	Biochar	91,79	0,29	0,993	11,42	<b>91,8</b>	0,93
	Biochar(inkubováno)	56	0,33	0,917	7,73	66,2	0,967
	Půda	50,59	0,33	0,974	3,83	72,1	0,95
	Půda (inkubováno)	58,05	0,31	0,95	6,08	75,2	0,935

## 8.2 KOLONOVÉ EXPERIMENTY

V tomto experimentu byla zkoumána schopnost biocharu zadržovat pozorované kontaminanty (Pb a Zn) v půdním materiálu oproti kontrolní půdě bez přidaného sorbentu. Půda byla nejprve saturována roztokem s daným kovem a následně docházelo k loužení pomocí extrakčních činidel  $\text{NaNO}_3$  a  $\text{HNO}_3$ .  $\text{HNO}_3$  je velmi silné extrakční činidlo a značně ovlivňuje pH prostředí, proto při užití tohoto roztoku docházelo k výraznému ovlivňování výsledků. Z toho důvodu měla tato část výsledků spíše informační charakter. U samostatných kovů (Pb, Zn) bylo prokázáno, že biochar dokáže výrazně snížit mobilitu těchto kovů, oproti neošetřené půdě (Obr. č. 8A a 8B). V případě olova protéklo kolonou s neošetřenou kontrolní půdou, od začátku experimentu do ukončení extrakce  $\text{NaNO}_3$ , 1875 mg tohoto kovu. Při použití biocharu se množství uvolněného kovu snížilo na 787 mg. Situace u zinku byla podobná, když se z neošetřené půdy uvolnilo téměř 700 mg zinku, u půdy ošetřené biocharem bylo toto kumulativní množství kovu pouze 10 mg. Při kompetici obou kovů se však tento jev vytratil, neboť rozdíl kumulativního množství kovů byly zanedbatelné. Hodnoty uvolněného množství kovu se u zinku pohybovaly okolo 1400 mg a u olova kolem 800mg (Obr. č. 8C a 8D).

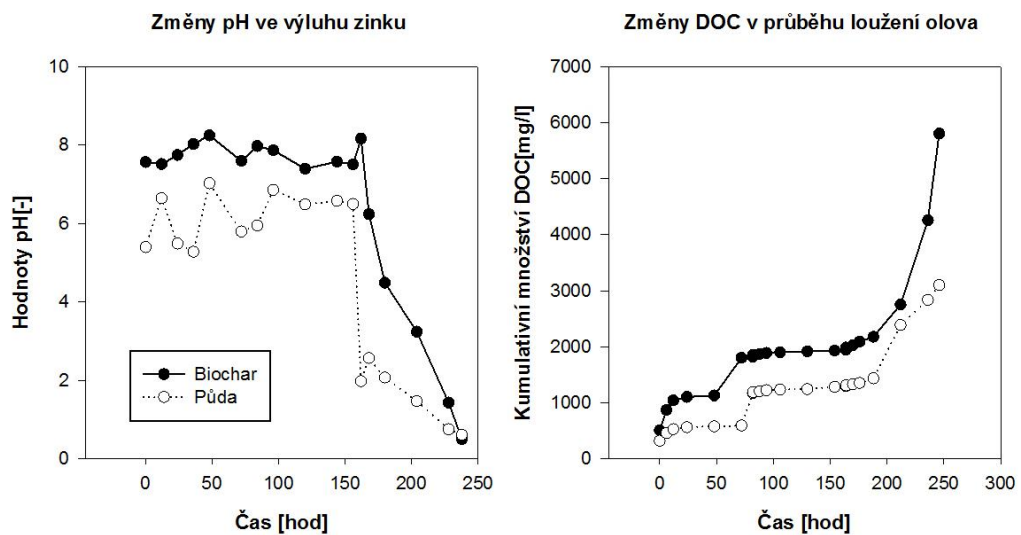
## Průběh loužících experimentů



Obr. č. 8: Průběh loužících experimentů

Z výsledků kolonových experimentů je dále patrné, že použití biocharu jako sorbentu v půdě má pozitivní vliv na některé její vlastnosti. Ve všech případech se s použitím sorbentu zvyšovala i hodnota pH. Například při sorpci zinku byla hodnota pH od začátku experimentu až do konce extrakce NaNO<sub>3</sub> v průměru o 1,5 vyšší než u neošetřené kontrolní půdy. Zvyšováním pH v kyselých půdách se mohou zlepšovat podmínky pro růst rostlin a tím i výnosnost půdy. Podobný vliv má biochar i na množství rozpuštěného organického uhlíku (DOC) v půdě. Zvýšením množství organické hmoty se opět zvyšuje kvalita půdy pro potencionální vegetaci. Při užití

sorbentu byla tato hodnota na konci extrakce  $\text{NaNO}_3$  o více než 200 mg vyšší než v případě kontrolní půdy (Obr. č. 9).



Obr. č. 9: Změny pH a DOC během kolonových experimentů

### 8.3 MODELY

Modely toků vody byly vytvářeny na základě hodnot získaných z vyhotovených retenčních čar půdní vlhkosti (tab. č. 2). Retenční čáry byly vytvářeny během kolonových experimentů.

Tab. č. 2: Tabulka hydraulických parametrů:

$\theta_r[-]$	$\theta_s[-]$	$\alpha[1/cm]$	$n[-]$	$l[-]$
1.00E-08	0.581	0.067	1.39	0.5

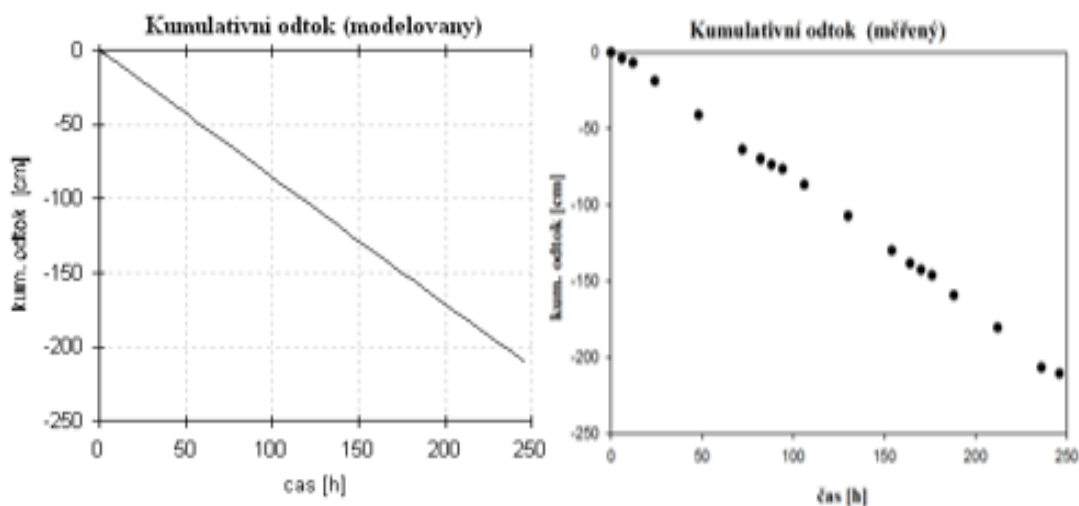
Kalibrací modelu jsme se snažili dosáhnout toho, aby hodnota kumulativního odtoku v modelu, tzv. „cumulative bottom flux“, odpovídala naměřenému množství vody, která protekla danou kolonou, během kolonových experimentů. Toho bylo docíleno pomocí optimalizace hodnoty hydraulické vodivosti. Z tabulky 3 je patrné, že aplikace biocharu má vliv na hodnotu hydraulické vodivosti v půdě. U měřených (neoptimalizovaných) hodnot u neupravené půdy bylo  $K_s$  stanoveno na 3,38 cm/h. Po ošetření půdy aditivem tato hodnota klesla na 2,02. Hydraulická vodivost ovlivňuje schopnost půdy vést vodu. V případě sorbentu tak byla zvýšena schopnost půdy zadržovat vodu.

Tab. č.3: Ne/optimalizované hodnoty hydraulických vodivostí  $K_s$

Kov	Materiál	Typ	$K_s[cm/h]$
Pb	Biochar	neupravené	2,02
		optimalizované	3,65
	Půda	neupravené	3,38
		optimalizované	2,35
Zn	Biochar	neupravené	2,02
		optimalizované	0,074
	Půda	neupravené	3,38
		optimalizované	2,5
Zn+Pb	Biochar	neupravené	2,02
		optimalizované	2,5
	Půda	neupravené	2,02
		optimalizované	2,75

Pro každý kov tak korespondovaly modelované hodnoty s hodnotami reálnými (měřenými) a to jak v neošetřené, tak i v ošetřené půdě. Např. u olova proteklo kolonou s ošetřenou půdou za celkový čas experimentu 5950 ml. Po

vydělení této hodnoty plochou kolony dostaneme výšku vodního sloupce 210,55 cm. Optimalizací  $K_s$  bylo této hodnoty docíleno i v modelu (Obr. č. 10).

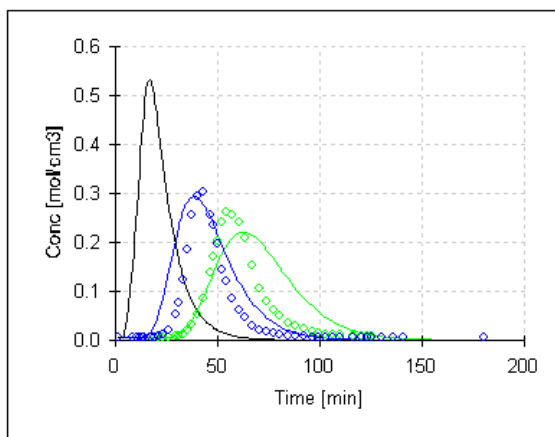


Obr. č. 10: Kumulativní odtok vody dnem kolony naplněné ošetřenou půdou při saturaci olovem

Dalším krokem bylo stanovení koeficientu disperze, za pomoci modelu transportu rozpuštěných látek řešeného inverzní. Pomocí tohoto modelu se optimalizovala hodnota koeficientu disperze naměřeného při kolonových experimentech při použití traceru. Před optimalizací tato hodnota činila 0,53. Po optimalizaci modelu byl koeficient disperze stanoven na hodnotu 0,549. Tato optimalizovaná hodnota byla následně použita při vytváření modelů transportu rozpuštěných látek. Výsledný graf modelu disperze na Obr. č.11.



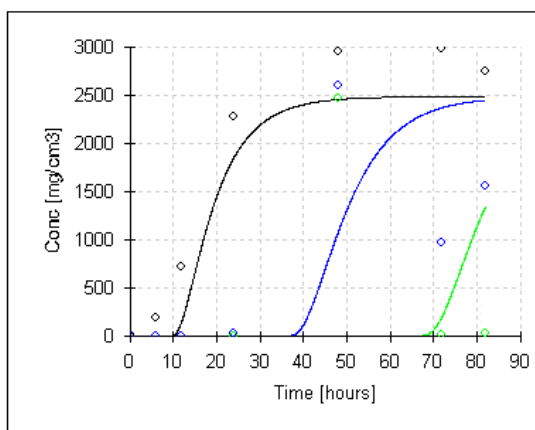
**Observation Nodes: Concentration**



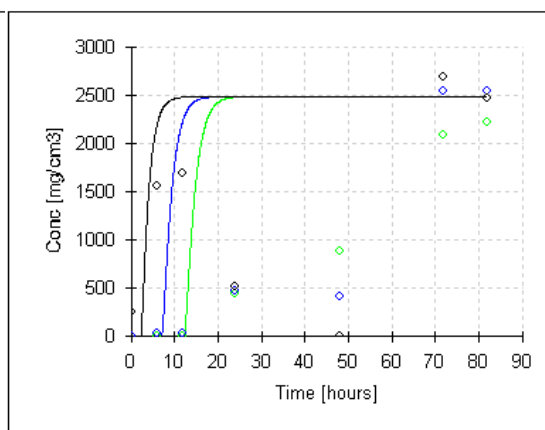
Obr. č. 11: graf koncentrací stopovače při optimalizaci koeficientu disperze

U výsledných modelů transportu rozpuštěných látek (v našem případě kovů) v půdě byla následně provedena optimalizace parametrů modelu (beta a  $K_d$ ). Výsledky optimalizace jsou znázorněny v tabulce číslo 4. Z grafu na obrázcích 12 a 13 můžeme vidět, že aplikace biocharu jako sorbentu má zásadní význam na sorpci daných kovů. V případě užití biocharu bylo limitní koncentrace (horní okrajová podmínka) dosaženo podstatně dříve, než u kontrolní půdy. U sorpce samotného olova činila tato doba cca 45 hodin při celkovém času experimentu 82 hodin. Při sorpci olova při užití roztoku olova a zinku byla tato doba také poměrně významná a to cca 35 hodin. Z toho opět vyplývá, že biochar má prokazatelně pozitivní účinky na snížení mobility olova.

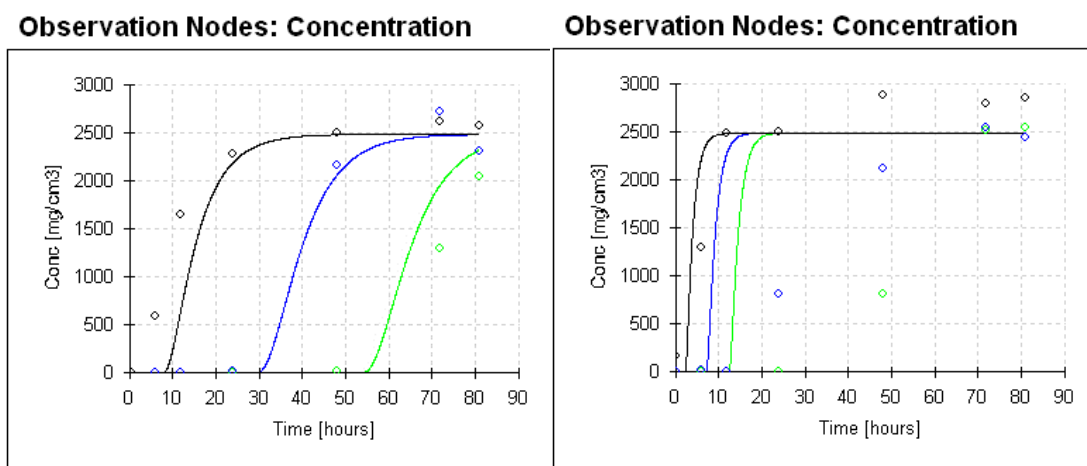
**Observation Nodes: Concentration**



**Observation Nodes: Concentration**



Obr.12: Koncentrace olova proteklého jednotlivými rhizony (rhizon A-černá, rhizon B-modrá, rhizon C- zelená), při saturaci Pb. Na levém grafu půda upravená biocharem, na pravém kontrolní půda.



Obr. 13: Koncentrace olova protklého jednotlivými rhizony (rhizon A-černá, rhizon B- modrá, rhizon C- zelená), při saturaci Zn+Pb, Na levém grafu půda upravená biocharem, na pravém kontrolní půda.

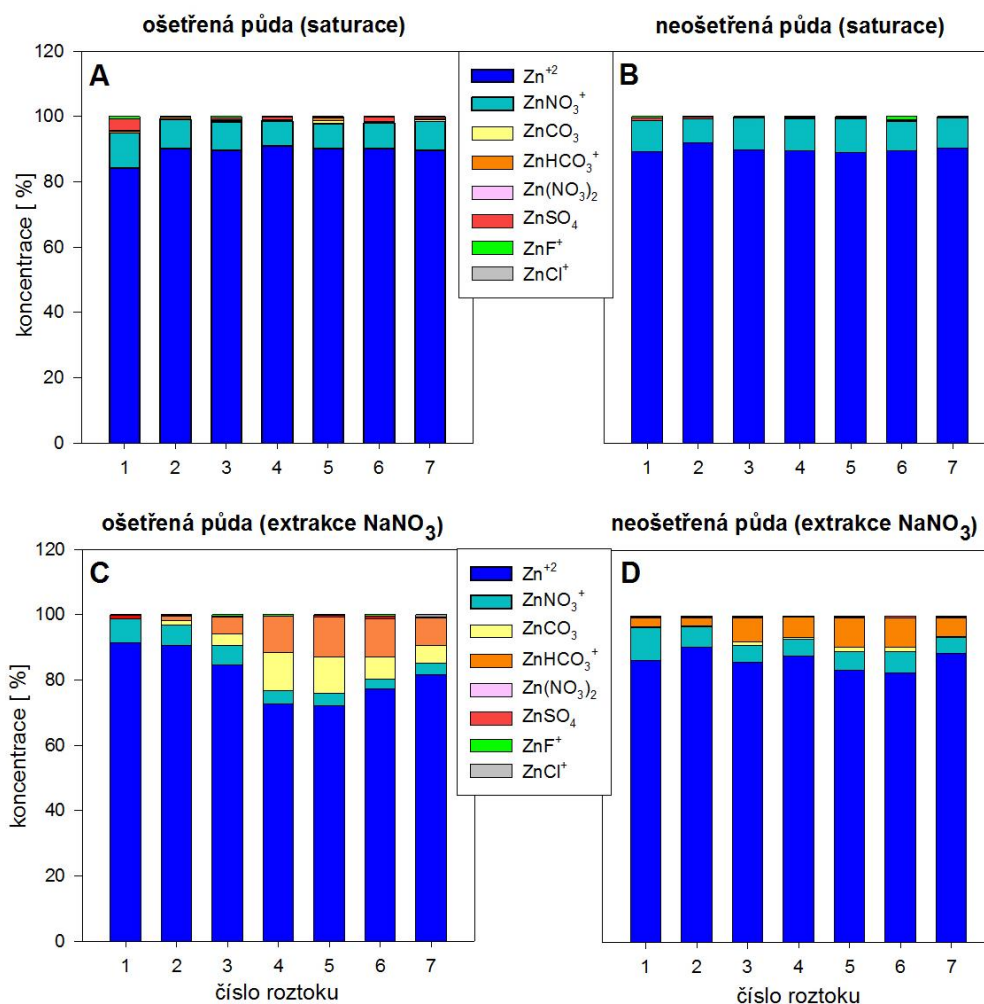
Tab. č. 4: ne/optimalizované parametry modelů

Kov	Materiál	Typ	beta	Kd
Pb	Biochar	neupravené	0,322	136,36
		optimalizované	<b>0,562</b>	<b>151,3</b>
	Půda	neupravené	0,299	121,46
		optimalizované	<b>0,2616</b>	<b>455,3</b>
Zn+Pb(Pb)	Biochar	neupravené	0,183	122,07
		optimalizované	<b>0,572</b>	<b>127,4</b>
	Půda	neupravené	0,276	109,49
		optimalizované	<b>0,335</b>	<b>122,6</b>
Zn	Biochar	neupravené	0,433	8,27
		optimalizované	<b>0,77</b>	<b>10,11</b>
	Půda	neupravené	0,867	0,44
		optimalizované	<b>0,861</b>	<b>0,433</b>
Zn+Pb(Zn)	Biochar	neupravené	1	0
		optimalizované	-	-
	Půda	neupravené	1	0
		optimalizované	-	-

Výstupem z programu Phreeqc byly hodnoty koncentrací jednotlivých specií zkoumaného kovu. Tyto hodnoty se následně přepočítávaly na procentuální zastoupení specií v jednotlivých roztocích. V případě zinku byly v roztoku nejvíce zastoupeny kationty  $Zn^{+2}$  a  $ZnNO^{+3}$ , jejichž celková koncentrace činila více než 95 %. Při saturační fázi experimentu docházelo pouze k zanedbatelným změnám koncentrací specií mezi vzorky ne/ošetřené půdy (Obr. 14A a 14B). Při následně

extrakci pomocí činidla  $\text{NaNO}_3$  již docházelo k určitým změnám. Kationty  $\text{Zn}^{+2}$ , a z části i  $\text{ZnNO}^{+3}$ , byly vytlačovány kationtem  $\text{ZnHCO}^{+3}$ . Je patrné, že na tento fakt má určitý vliv i biochar. Z porovnání neošetřené a ošetřené půdy vyplývá, že v půdě ošetřené biocharem docházelo k výraznějšímu snížení koncentrace  $\text{Zn}^{+2}$  a  $\text{ZnNO}^{+3}$  iontů a jejich nahrazení  $\text{ZnCO}_3$  a  $\text{ZnHCO}^{+3}$ , než u kontrolní půdy (Obr. 14C a 14D). To může být dáno skutečností, že přidáním biocharu do půdy se v ní zvyšuje celkový obsah uhlíku, který je v těchto komplexech obsažen. U olova byla situace obdobná, kdy při použití biocharu docházelo k úbytku  $\text{Pb}^{+2}$  a zároveň k nárůstu  $\text{PbCO}_3$  a  $\text{PbHCO}^{+3}$ .

#### Zastoupení jednotlivých specií Zn v průběhu sorpce



Obr. č. 14: Procentuální zastoupení specií zinku v průběhu sorpce

## 9. DISKUZE

Při sorpčních kinetických testech bylo prokázáno, že experimentální půda má vysokou přirozenou sorpční kapacitu pro olovo, které dosáhlo rovnovážné koncentrace po velmi krátké době. To bylo nejspíš důsledkem vysokého obsahu organického a jílovitého materiálu v půdě, na který se olovo velice dobře váže (Vaněk et al., 2005). Rovnovážná koncentrace obou kovů byla stanovena na 24 hodin, i když v případě zinku k ní nejspíše došlo později. Nicméně s ohledem na dalších 24 hodin vzdálený následující časový krok byla tato rovnováha určena tímto způsobem. Tento fakt mohl být jedním z faktorů, který mohl ovlivnit výsledky této části experimentu.

Výsledky sorpčních testů prokázaly schopnost biocharu zvyšovat sorpční kapacitu půdy. Přidáním sorbentu do půdy se zvýšil podíl organické hmoty, k níž mají jako olovo, tak i zinek vysokou afinitu (Adriano, 2001). Ke zhotovení sorpčních izoterm byl použit Langmuirův model, neboť jeho účinnosti byly ve všech případech vyšší, než u Freundlichova modelu. Tím bylo potvrzeno, že Langmuirův model je vhodnější při vyšším obsahu organické hmoty v materiálu (Brown a kol., 2000; Borchard a kol., 2012).

Tyto experimenty také potvrdily, že při kompetici obou kovů dochází ke snížení sorpčních schopností u obou z nich (Trakal a kol., 2011). Výrazný byl tento efekt hlavně u zinku, kde se zinek začal téměř okamžitě desorbovat. Olovo je totiž při obsazování volných pórů významným konkurentem zinku a je upřednostňováno při jejich obsazování. V případě samostatných kovů docházelo vždy pouze k sorpci, a to podle již známé skutečnosti, že sorpce půdy se postupně snižuje pro kovy: olovo > měď > zinek > kadmium (Sauvé a kol., 2000; Sastre a kol., 2007; Vidal a kol., 2009).

Zlepšení sorpčních vlastností materiálu za pomoci inkubace půdy nebylo v tomto případě potvrzeno. Inkubace na tuto skutečnost neměla prakticky žádný vliv (kromě případu Zn+Pb (Zn)). Jedním z důvodů může být krátká doba inkubace, a to 7 dní. Houben (Houben a kol., 2013) inkuboval materiál celkem 56 dní.

Za opory výsledků kolonových experimentů můžeme potvrdit hypotézu, že biochar prokazatelně snižuje mobilitu kovů v půdě a tím i jejich biologickou dostupnost. Tento fakt byl již dříve několikrát popsán (Houben a kol., 2013; Trakal a kol., 2014; Beesley a kol., 2011), a tento výzkum je toho dalším důkazem. Opět zde byl zaznamenán významný rozdíl mezi sorpcí jednotlivých kovů a jejich kompeticí, kdy při kompetici byla množství uvolněných kovů výrazně vyšší.

Ve výsledcích je kladen důraz hlavně na průběh experimentu po dobu saturace daným kovem a následné extrakce pomocí  $\text{NaNO}_3$ . Extrakce vlivem  $\text{HNO}_3$  má do jisté míry pouze informační charakter, protože  $\text{HNO}_3$  je velmi silné extrakční činidlo a značně ovlivňuje pH prostředí, proto při užití tohoto roztoku docházelo k výraznému ovlivňování výsledků.

Jak napsal Beesley (Beesley a kol., 2011), užitím aditiva může docházet ke zkvalitnění půdních vlastností. Z výsledků vyplývá, že biochar se aktivně podílel na chemických i hydraulických změnách půdy. Při aplikaci sorbentu se hodnoty pH zvýšily v průměru o 1,5. To je nejspíše způsobeno vyšším pH biocharu samotného, které Chan et Xu (Chan a Xu, 2009) stanovili v široké škále vyrobených materiálů v průměru na pH 8,1. Tento fakt by mohl být využit u tzv. vápnění půdy, které vede ke zvyšování pH kyselých půd. Další významné pozitivum je také zvyšování množství organického uhlíku v půdě, které může vést ke zlepšení problému skleníkového efektu a zároveň k potenciálnímu zlepšení úrodnosti půdy (Verheijen a kol., 2010). Při použití aditiva se zvyšovala schopnost půdy zadržovat vodu v porovnání s půdou neošetřenou. To je nejspíše zapříčiněno ucpáváním pórů půdy drobnými částicemi biocharu (Verheijen a kol., 2010). Množství vody proteklé kolonou bylo v případě aplikace sorbentu znatelně nižší. S tím souvisí i vypočítaná vyšší hydraulická vodivost v neošetřené půdě.

Loužící experimenty byly částečně ovlivněny několika výpadky proudu, při nichž peristaltické čerpadlo nemohlo kolony zásobovat roztokem, proto mohlo dojít drobným nepřesnostem při výsledcích, nicméně tato omezení nebyla dlouhého charakteru a tudíž můžeme tvrdit, že na experimenty neměla zásadní vliv. K ovlivnění odkapaného množství roztoku v koloně docházelo zpočátku špatným těsněním okolo jednotlivých rhizonů a také použitím nevhodných filtrů v kolonách. Tyto nepřesnosti by ale v konečném důsledku také neměly hrát významnou roli.

Zhotovování modelů bylo prováděno na základě výsledků kolonových experimentů. Parametry modelu byly následně optimalizovány (Tab. 2). Bohužel pro sorpci zinku se nepodařilo zhotovit model transportu rozpuštěných látek v půdě, který by měl reprezentativní hodnotu. To bylo zřejmě zapříčiněno tím, že parametry modelu byly pořizovány za rovnovážném stavu, kdežto kolona je dynamický systém. Z tohoto důvodu je i u ostatních modelů patrné, že naměřené hodnoty ne zcela korespondují s výsledným modelem. Další nepřesností, která se v modelech vyskytuje, je stejný průběh vymodelovaných křivek koncentrace, což je v reálném prostředí nepravděpodobné. Důvodem je, že model předpokládá stejnoměrnou sorpci v celé koloně.

Pomocí speciálních modelů byl prokázán vliv aplikace biocharu do půdního materiálu. V přítomnosti sorbentu došlo k procentuálnímu snížení volných kationtů kovu ( $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ) a naopak ke zvýšení koncentrace komplexů obsahujících uhlík ( $ZnCO_3$ ,  $ZnHCO_3^+$  a  $PbCO_3$ ,  $PbHCO_3^+$ ). Na tento fakt mohlo mít vliv prokázané obohacování půdy uhlíkem při použití biocharu jako sorbentu.

Všechny experimenty byly samozřejmě ovlivněny několika faktory, které způsobují nepřesnosti výsledků, nebo chyb. Jedním z těchto faktorů je samozřejmě také selhání faktoru lidského. Ať už při navažování materiálu, ředění roztoků, nebo při měření chemických vlastností mohlo docházet k nepřesnostem. Nicméně při průběhu experimentů byla vyvinuta maximální snaha tento jev co nejvíce eliminovat. Nepřesnosti mohli vzniknout také nepatrnými chybami měřících přístrojů, proto byly tato možnost eliminována systematickou kalibrací těchto přístrojů.

Tato práce by do budoucna měla napomoci k dalšímu výzkumu biocharu, jeho možnosti zvyšování kvality zemědělských půd a tím i zlepšování životního prostředí. Je potřeba dále zkoumat nejen jeho vliv na sorpci kontaminantů, ale také na možná rizika spojená např. s erozí (Verheijen et al., 2010) nebo vliv na půdní faunu (Beesley et al., 2011). Na základě těchto dat by mohl být vytvořen reakčně transportní model HP1, který se z časových důvodů již zhotovit nepodařilo.

## 10.ZÁVĚR

Rovnováha systému pro oba kovy byla při sorpčních kinetických testech stanovena na 24 hodin. Na základě vsádkových experimentů bylo vyhodnoceno, že biochar prokazatelně zvyšuje sorpční kapacitu kontaminované půdy pro olovo a zinek. Jako dílčí cíl této práce bylo porovnat sorpční vlastnosti inkubovaného a neinkubovaného materiálu. Bylo zjištěno, že v tomto případě měla inkubace převážně zanedbatelný vliv na sorpci.

Sorbent také prokazatelně snižuje mobilitu zkoumaných kovů. Použití tohoto aditiva vedlo v případech obou kovů k významnému nárůstu množství nasorbovaného materiálu, oproti kontrolní půdě. Při loužících experimentech proteklo kontrolní kolonou o více než 1000 mg olova větší množství, než kolonou ošetřenou biochrem. V případě zinku byl tento rozdíl necelých 700 mg. Zároveň užití biocharu znatelně zvyšuje množství rozpuštěného uhlíku v půdě (DOC) a hodnotu pH, čímž může zkvalitňovat vlastnosti půdy. Zároveň se, ucpáváním pórů půdy, také zvyšuje schopnost sorpce zadržovat vodu, což může v určitých oblastech významně ovlivnit úrodnost půdy.

Byly vytvořeny modely proudění vody pro jednotlivé kolony s danými kovy a následně také modely transportu rozpuštěných látek v těchto kolonách a speciální modely. Výsledky modelů opět demonstrovali průběh sorpce při užití biocharu v porovnání s neošetřenou půdou. Komplexní hydrogeochemický model (HP1) transportu Zn a Pb v kontaminované půdě bohužel nebylo možné z časových důvodů vypracovat. Výsledky této práce ovšem mohou do budoucna velmi dobře pomoci při zhotovení tohoto modelu a tím dále osvětlovat problematiku tohoto zatím ještě ne zcela prozkoumaného sorpčního materiálu, biocharu.

## 11. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- ADRIANO D., 2001: Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risk of Metals. Springer-Verlag New York Berlin Heidelberg, Georgia.
- AHAYLA N., KANAMADI R.D., RAMACHANDRAT.V., 2004: Biosorption of heavy metals, Journal of Chemistry and Environment, Vol. 7(4): 71-79 s.
- BABOROWSKI M., VON TÜMPLING JR, W., FRIESE K., 2004: Behaviour of suspended particulate matter (SPM) and selected trace metals during the 2002 summer flood in the River Elbe (Germany) at Magdeburg monitoring station. Hydrology and Earth System Sciences, 8, 135–150 s.
- BAMBAS, J. (1990). Oredistrict of Březové Hory. Příbram: Hornická Příbram ve vědě a technice (In Czech).
- BEESELY L., MORENO-JIMENÉZ E., GOMEZ-EYLES J.L., HARRIS E., ROBINSON B., SIZMUR T., 2011: A review of biochars potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. Environmental Pollution. 159, 3269-3282 s.
- BOLAN N., THIYAGARAJAN S., 2001: Retention, plant availability of chromium in soils as affected by lime and organic amendments, Aust. J. Soil Res. 39, 1091–1103 s.
- BOLAN N., KUNHIKRISHNAN A., THANGARAJAN R., KUMPIENEJ., PARK J., MAKINO T., KIRKHAM M. B., SCHECKEL K. 2014: Journal of Hazardous Materials 266, Remediation of heavy metal (loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize?, 141-166 s.
- BORCHARD N., PROST K., KAUTZ T., MOELLER A., SIEMENS J., 2012: Sorption of copper (II) and sulphate to different biochars before and after composting with farmyard manure. Eur. J. Soil Sci. 63, 399-409 s.
- BROWN P.A., GILL S.A., ALLEN S.J., 2000: Metal removal from waste water using peat. Water Res. 34, 3907-3916 s.
- CHAN K. Y. a XU Z., 2009: Biochar: Nutrient Properties and Their Enhancement. In: Biochar for Environmental Management: Science and Technology (Eds. Lehmann, J. & Joseph, S.), Earthscan.
- DLOUHÁ Š., PETROVSKÝ E., KAPIČKA A., BORŮVKA L., ASH CH., DRÁBEK O., 2013: Investigation of polluted alluvial soils by magnetic susceptibility methods: A case study of the Litavka River. Soil and water research, 8: 151–157 s.
- DUNNIVANT F.M. a WELBORN E., 2006: A basic introduction to pollutant fate and transport, An Integrated Approach With Chemistry, Modeling, Risk Assessment, and Environmental Legislation, chapter 12 case studies of selected pollutants, 402-406 s.



ETTLER V., MIHALJEVIČ M., ŠEBEK O., MOLEK M., GRYGAR T., ZEMAN J., 2006: Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environmental Pollution*, 142,409–417 s. doi:10.1016/j.envpol.2005.10.024.

ETTLER V., NAVRÁTIL T., MIHALJEVIČ M., ROHOVEC J., ZUNA M., ŠEBEK O., a kol., 2008: Mercury deposition/accumulation rates in the vicinity of a lead smelter as recorded by a peat deposit. *Atmospheric Environment*, 42, 5968–5977. doi:10.1016/j.atmosenv.2008.03.047.

HICKEY M. G. A KITTRICK J. A., 1984: Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel, and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals. *J. Environ. Qual.* 13:372-376.

HOUBEN D., EVRARD L., SONNET P., 2013: Mobility, bioavailability and pH-dependent leaching of cadmium, zinc and lead in a contaminated soil amended with biochar. *Chemosphere*. 92, 1450-1457 s.

INYANG M., GAO B., DING W., PULLAMMANAPPALLI, P., ZIMMERMAN A.R., CAO X., 2011: Enhanced lead sorption by biochar derived from anaerobically digested sugarcane bagasse. *Sep. Sci. Technol.* 46, 1950-1956.

INTEGROVANÝ REGISTR ZNEČIŠTĚNÍ, Ministerstvo životního prostředí České republiky, Praha : online: [www.irz.cz](http://www.irz.cz) cit. 15.2.2015

JIANG T., JIANG J., XU R., LI Z., 2012: *Chemosphere* 89 (2012), Adsorption of Pb(II) on variable charged soils amended with rice-straw derived biochar, 249–256 s.

JIZBA J. (1995): Metoda odstraňování těžkých kovů z půdy, online: <http://stary.biom.cz/sborniky/sb95vana/jizba.html>, cit. 23.2.2015.

KAFKA, J., 2003. Rudné a uranové hornictví české republiky. DIAMO, s. 647, ISBN: 80-86331-67-9.

KIM W. K., SHIM T., KIM Y. S., HYUN S., RYU C., PARK Y. K., JUNG J., 2013: Characterization of cadmium removal from aqueous solution by biochar produced from a giant *Miscanthus* at different pyrolytic temperatures. *Bioresour. Technol.* 138, 266–270.

KODEŠOVÁ R., 2012: Modelování v pedologii. Katedra pedologie a ochrany půd, Praha.

KUO S., HEILMAN P. E. a BAKER A. S., 1983: Distribution and forms of copper, zinc, cadmium, iron, and manganese in soils near a copper smelter. *Soil Sci.* 135:101-109.

LEHMANN J. A JOSEPH S., 2009: *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. International Institute for Environment and Development, London.

LU H., ZHANG W., YANG Y., HUANG X., WANG S., QIU R., 2012: Relative distribution of Pb<sup>2+</sup> sorption mechanisms by sludge-derived biochar. *Water Res.* 46, 854–862.

MCGOWEN S.L., BASTA N.T., BROWN G.O., 2001: Use of diammonium phosphate to reduce heavy metal solubility and transport in smelter-contaminated soil, *J. Environ. Qual.* 30 493–500 s.

MCLEAN E.J., BLEDSOE E.B., 1992: Ground water issue, *Behavior of Metals in Soils*. United States Environmental Protection Agency. Washington, DC.

MILLER J. R., 1997: The role of fluvial geomorphic processes in the dispersal of heavy metals from mine sites. *Journal of Geochemical Exploration*, 58, 101–118 s. doi:10.1016/S0375-6742(96)00073-8.

NURCHI V. M., VILLAESCUSA I., 2008: Agricultural biomasses as sorbents of some trace metals, *Coordination Chemistry Reviews*, Vol. 252, 1178-1188 s.

PITTER P., 2005: *Hydrochemie*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze (VŠCHT), Praha, 123-132 s.

RACLAVSKÁ H., 1998: *Znečištění zemin a metody jejich dekontaminace.*, 1. vyd. Ostrava: VŠB-Technická univerzita, 111 s. ISBN 80-7078-508-X.

RAUSCHER, J., 2005: *Spalovací motory*. Brno : Fakulta strojního inženýrství, Vysoké učení technické. Kapitola Kapalná uhlovodíková paliva, s. 29-30.

REGMI P., GARCIA MOSCOSO J.L., KUMAR S., CAO X., MAO J., SCHAFFRAN G., 2012: Removal of copper and cadmium from aqueous solution using witch grass biochar produced via hydrothermal carbonization process, *J. Environ. Manage.* 61–69s.

SASTRE J., RAURET G., VIDAL M., 2007: Sorption-desorption tests to assess the risk derived from metal contamination in mineral and organic soils. *Environment International*, 33: 246–256 s.

SAUVÉ S., HENDERSHOT W., ALLEN H.E., 2000: Solid-solution partitioning of metals in contaminated soils: dependence on pH, total metal burden, and organic matter. *Environmental Science and Technology*, 34: 1125–1131 s.

SOHI S.P., KRULL E., LOPEZ-CAPEL E., BOL R., 2010: A review of biochar and its use and function in soil. *Adv. Agron.* 105, 47–82.

STEPHAN C.H., COURCHESNE F., HENDERSHOT W.H., MCGRATH S.P., CHAUDRI A.M., SAPPIN-DIDIER V., SAULE S., 2008: Speciation of zinc in contaminated soils, *Environmental Pollution*. 208-216 s.

TESSIER A., CAMPBELL P. G. C. a BISSON M., 1980: Trace metal speciation in the Yamaoka and St. Francois Rivers (Quebec). *Can. J. Earth Sci.* 17:90-105.

TRAKAL L., KOMÁREK M., SZÁKOVÁ J., ZEMANOVÁ V. & TLUSTOŠ P., 2011: Biochar application to metal-contaminated soil: Evaluating of Cd, Cu, Pb and Zn sorption behavior using single- and multi-element sorption experiment. *Plant soil environ.* 372–380 s.

TRAKAL L., ŠIGUT R., ŠILLEROVA H., FATURÍKOVÁ D., KOMÁREK M., 2013: Copper removal from aqueous solution using biochar: Effect of chemical activation, Czech University of Life Sciences Prague.

TRAKAL L., BINGOL D., POHOŘELÝ M., HRUŠKA M., KOMÁREK M., 2014: Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: Engineering implications. *Bioresource Technology*. 422-451 s.

VANĚK A., BORŮVKA L., DRÁBEK O., MIHALJEVIČ M., KOMÁREK M., 2005: Mobility of lead, zinc and cadmium in alluvial soils heavily polluted by smelting industry. *Plant soil environ*. 316–321 s.

VERHEIJEN F., JEFFERY S., BASTOS A. C., VAN DER VELDE M., DIAFAS I., 2010: Biochar Application to Soils. A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions. Institute for Environment and Sustainability, Italy.

VIDAL M., SANTOS M.J., ABRAO T., RODRIGUEZ J., RIGOL A., 2009: Modeling competitive metal sorption in a mineral soil. *Geoderma*, 149: 189–198 s.

VÍTKOVÁ M., TRAKAL L., ČÍHALOVÁ S., 2015: Environmentální hydrogeologie, praktikum. Česká zemědělská univerzita v Praze.

VLAŠÍMSKÝ P., 1982: The Příbram ore district: rock geochemistry and potential sources of hydrothermal mineralization. *Journal of Geological Sciences, Economic Geology. Mineralogy*, 24, 49–99 s.

XU X., CAO X., ZHAO L., 2013: *Chemosphere* 92, Comparison of rice husk- and dairy manure-derived biochars for simultaneously removing heavy metals from aqueous solutions: Role of mineral components in biochars, ShanghaiJiao Tong University, 955-961 s.

ŽÁK K., ROHOVEC J. A NAVRÁTIL T., 2009: fluxes of heavy metals from a highly polluted watershed during flood events: A case study of the Litavka River, Czech Republic. *Water Air Soil Pollut.* 343–358 s.