



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE

INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

VLIV PH NA EXTRAKCI LÁTEK Z KOMPLEXU BIOUHEL- PŮDA

INFLUENCE OF PH ON EXTRACTION OF MATTER FROM BIOCHAR-SOIL COMPLEX

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Kristína Jakubčková

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Michal Kalina, Ph.D.

BRNO 2019

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1461/2018 Akademický rok: 2018/19
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie
Studentka: **Kristína Jakubčeková**
Studijní program: Chemie a chemické technologie
Studijní obor: Spotřební chemie
Vedoucí práce: **Ing. Michal Kalina, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Vliv pH na extrakci látek z komplexu biouhel–půda

Zadání bakalářské práce:

- 1) Seznámit se s problematikou využití biouhlu jakožto půdního kondicionéru.
- 2) Vypracovat rešerši zabývající se způsoby aplikace biouhlu do půd.
- 3) Definovat a optimalizovat metodiku studia vyluhování látek z komplexu biouhel–půda.
- 4) Prostudovat vliv pH na tuto problematiku.
- 5) Závěrečné shrnutí a diskuze výsledků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 24.5.2019:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Kristína Jakubčeková
student(ka)

Ing. Michal Kalina, Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Biouhlie je jedným z možných riešení ako zlepšiť úrodnosť pôd, preto je potrebné preskúmať jeho zloženie a vplyv na pôdu za rôznych podmienok. Cieľom tejto bakalárskej práce je zamerať sa na popis vplyvu pH na množstvo a typ látok (molekúl, iónov), ktoré sú vylúhované z biouhlia do pôdy a následne, tak môžu ovplyvniť jej vlastnosti. Za modelovú pôdu bola zvolená kambizem, ktorá je najrozšírenejšia pôda v Českej republike. Zvolené hodnoty pH boli definované tak, aby pokrývali rozsah pH, ktorý je bežný pre rôzne typy pôd prírodných podmienkach. V rámci experimentálnej časti práce boli najprv charakterizované výluhy z použitého vzorku biouhlia a pôdy. Takto získané charakteristiky boli porovnané s dátami získanými pre výluhy z komplexu biouhlie – pôda, ktorý bol získaný po definovanej dobe kultivácie tejto zmesi. Pre účely charakterizácie získaných výluhov boli využité jednako základné fyzikálno-chemické metodiky (pH, konduktivita, elementárna a termogravimetrická analýza, UV-VIS), ale taktiež analýza vylúhovaných typov iónov pomocou ICP/OES a molekúl GC-MS. Z vyhodnotených experimentálnych dát vyplýva, že pri danom nastavení kultivačných experimentov bol pozorovaný vplyv biouhlia iba na základné fyzikálno-chemické charakteristiky pôdy (hlavne pH), naopak nebol zistený výrazný trend vplyvu biouhlia na zastúpenie zvolených prvkov a obsah organickej hmoty v pôde. Vhodným riešením by mohli byť dlhodobé kultivačné experimenty komplexu biouhlie – pôda.

ABSTRACT

Biochar is one of the possible solutions to improve the soil fertility, therefore it is necessary to investigate both its composition and the impact on the soil under various conditions. The aim of this bachelor thesis is to focus on the description of the influence of pH on the amount and type of substances (molecules, ions) that are leached from the biochar into the soil and thus consequently influence its properties. As a soil model it was chosen cambisol which is the most widespread soil in the Czech Republic. The selected pH values have been defined in such a way to cover the pH range that is common for various soil types in natural conditions. In the experimental part of this thesis the extracts from the used sample of biochar and soil were characterized first. These characteristics obtained in this way were subsequently compared with the data obtained for the biochar-soil complex extracts that was obtained after a defined period of cultivation of the mixture. For the characterization of extracts the basic physico-chemical methods (pH, conductivity, elemental and thermogravimetric analysis, UV-VIS) and also the analysis of leached ions and molecules by means of ICP/OES, GC-MS were used. Evaluated experimental data show that under the condition of cultivation experiments, the influence of biochar was observed only on the basic physico-chemical characteristics of the soil (mainly pH). On the other hand, there was no significant tendency of the impact of biochar on the representation of selected elements and on the content of organic matter in the soil. Long-term biochar-soil cultivation experiments could be a suitable solution.

KLÚČOVÉ SLOVÁ

biouhlie, pôda, pH, extrakcia, organická hmota

KEY WORDS

biochar, soil, pH, extraction, organic matter

JAKUBČEKOVÁ, Kristína. *Vliv pH na extrakci látek z komplexu biouhel-půda*. Brno, 2019. 48 s. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Ing. Michal Kalina, Ph.D..

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

POĎAKOVANIE

Moja veľká vďaka patrí môjmu vedúcemu práce Ing. Michalovi Kalinovi, Ph.D. za jeho ochotu a odborné vedenie. Taktiež chcem poďakovať Ing. Jaromírovi Pořízkovi, Ph.D. a Ing. Ludmile Mravcovej, Ph.D. za odbornú pomoc pri práci v laboratóriu. Poďakovanie patrí mojej rodine, Bohu a priateľom za ich podporu, trpezlivosť a vieru v môj potenciál.

Obsah

1	ÚVOD	7
2	TEORETICKÁ ČASŤ	8
2.1	Definícia.....	8
2.1.1	Historická súvislosť	8
2.1.2	Charakteristika	8
2.2	Výroba	9
2.2.1	Hydrotermálna karbonizácia	9
2.2.2	Splyňovanie.....	9
2.2.3	Pyrolýza	10
2.3	Suroviny.....	10
2.3.1	Predúprava biomasy	11
2.4	Účinok na pôdu	12
2.4.1	Vplyv na produkciu plodín	12
2.4.2	Vplyv na činnosť pôdy	12
2.4.3	Sorpcia kontaminantov	12
2.4.4	Zmena kvality pôdy	13
2.4.5	Vplyv na skleníkový efekt	13
2.5	Charakteristika modelovej pôdy – kambizeme	13
2.6	Prvky v pôde	13
2.6.1	Esenciálne makroživiny	14
2.6.2	Esenciálne stopové prvky (mikroživiny)	14
2.6.3	Neesenciálne stopové prvky.....	14
2.6.4	Charakteristika vybraných prvkov.....	14
2.6.5	Sorpčné javy a výmena iónov v pôde	14
2.7	Metódy analýzy	15
2.7.1	Optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou.....	15
2.7.2	GC-MS.....	16
3	SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY	19
4	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	21
4.1	Použitie prístroje, pomôcky a chemikálie	21
4.1.1	Chemikálie	21
4.1.2	Prístroje a pomôcky	21
4.1.3	Charakteristika použitej pôdy.....	21
4.2	Metódy	22
4.2.1	Úprava vzoriek biouhlia.....	22
4.2.2	Elementárna a termogravimetrická analýza biouhlia a pôdy	22

4.2.3	Vylúhovanie biouhlia a pôdy	22
4.2.4	Extrakcia látok z komplexu biouhlie – pôda.....	22
4.2.5	UV-VIS spektrometria.....	22
4.2.6	Analýza pomocou ICP/OES.....	22
4.2.7	Analýza pomocou GC-MS.....	23
5	VÝSLEDKY A DISKUSIA	25
5.1	Charakterizácia vstupných materiálov.....	25
5.1.1	Biouhlie.....	25
5.1.2	Kambizem	26
5.2	Vplyv biouhlia na obsah a kvalitu organickej hmoty v pôde.....	27
5.3	Vplyv pH na vylúhovanie látok z komplexu biouhlie – pôda.....	28
5.3.1	Vylúhovanie látok z biouhlia	29
5.3.2	Vylúhovanie látok z pôdy	31
5.3.3	Vylúhovanie látok z komplexov biouhlie-pôda po kultivačných experimentoch	33
6	ZÁVER	42
	Zoznam literatúry	43
	Zoznam použitých skratiek a symbolov.....	46
	Prílohy.....	47

1 ÚVOD

Svetová populácia sa za posledných 40 rokov zdvojnásobila na viac ako 7 miliárd ľudí a v priebehu nasledujúcich 40 rokov sa zvýši o 50 % na viac ako 9 miliárd v roku 2050 [1]. Zatiaľ čo sa svetová plocha pôdy zvýšila iba o 12 % [2]. S tým súvisia aj zvýšené nároky na produktivitu poľnohospodárstva s cieľom zabezpečiť dostatočné množstvo kvalitného sortimentu potravín pre rastúcu populáciu [1].

Pôda je obmedzený zdroj, ktorý poskytuje väčšinu potravín a krmív pre zvieratá. Filtruje vodu a dodáva základné minerály. Množstvo a výživová kvalita potravín je základom ľudského zdravia a väčšina výroby potravín závisí od pôdy. Technologické pokroky, by mohli rozšíriť plochu kultivovateľnej pôdy. Na druhej strane sa predpokladá, že nárast plochy bude malý a zvýšenie poľnohospodárskej výroby bude spôsobené hlavne zvýšenou produktivitou existujúcej poľnohospodárskej pôdy. Očakáva sa, že do roku 2050 sa výroba potravín bude musieť zvýšiť o 70 % na celom svete [2]. Súčasné obavy v súvislosti s globálnou potravinovou bezpečnosťou v kombinácii s potrebou rozvíjať udržateľnejšie poľnohospodárske systémy a zníženie emisií skleníkových plynov si vyžadujú zásadné zmeny v riadení poľnohospodárstva. Ústrednou súčasťou tejto zásady je potreba zachovať a doplniť rezervy organických látok v pôde na udržanie cyklovania živín, pomoc pri využívaní vody a zmiernení klimatických zmien [3].

Biomasa je unikátny zdroj, pretože je obnoviteľný a môže byť premenený na rôzne formy chemických surovín a energetických produktov. Jedným z možných produktov spracovania biomasy je biouhlie, ktoré je zaujímavé vďaka svojim fyzikálnym a chemickým vlastnostiam. Predpokladá sa, že dôležitosť biouhlia sa bude zvyšovať s rastúcou závažnosťou globálneho otepľovania. V tomto ohľade budú širšie aplikácie a ďalšie zlepšovanie kvality biouhlia prispievať k zvýšeniu globálnej udržateľnosti z hľadiska uhlíkového cyklu. Na to, aby sa využil plný potenciál biouhlia, je tiež dôležité vyvinúť optimalizované procesy výroby biouhlia s minimálnou spotrebou energie a nákladmi v kombinácii s efektívnym využívaním vedľajších produktov vo veľkých meradlách [4].

Pre aplikáciu biouhlia do pôdy je potrebné poznať jeho presné zloženie, ktoré je úzko späté so zložením biomasy, a taktiež aj jeho účinky pôsobenia na pôdu. Dôležitosť sa kladie na samotnú pôdu a jej vlastnosti, v ktorej bude biouhlie aplikované. Vplyvom biouhlia sa môžu do pôdy vylúhovať rôzne typy látok v závislosti na podmienkach, ktoré v pôde prevládajú. Predmetom tejto bakalárskej práce je zamerať sa práve na tieto rozdielne podmienky a látky, ktoré sa extrahujú do pôdy.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Definícia

Biouhlie (angl. biochar) je tuhý materiál získaný karbonizáciou biomasy za neprítomnosti kyslíku. V technických pojmoch je biouhlie označované ako produkt tepelného rozkladu organického materiálu (biomasy ako napríklad drevo, listy) s obmedzeným prístupom kyslíku pri teplotách pod 700 °C [5].

2.1.1 Historická súvislosť

Výhody biouhlia boli známe, už v dávnych časoch a to v centrálnej Amazónii hoci tam prevládajú pôdy charakterizované nízkou úrodnosťou. Skúmaním sa objavili úrodné antropogénne tmavé zeminy, nazývané *Terra preta*. Tieto pôdy, boli odkryté relatívne nedávno a sú miestne obľúbené na produkciu trhových plodín, ako sú papája a mango. Podľa neoficiálnych dôkazov, na tejto pôde rastú trikrát rýchlejšie v porovnaní s okolitou pôdou. Úrodnosť Terra preta bola pripisovaná vysokému obsahu uhlia, ktorý do veľkej miery odráža ich tmavú farbu. Za zdroj uhlia sa považuje neúplne spálená biomasa z domácich ohňov a spaľovania, ale rozsah ložísk naznačuje, že aplikácie boli čoraz viac zámerné, pravdepodobne ako stratégia riadenia na riešenie nízkej úrodnosti pôdy [6].

2.1.2 Charakteristika

Fyzikálno-chemické vlastnosti biouhlia sú ovplyvnené podmienkami jeho prípravy a druhu biomasy, z ktorej je biouhlie pripravované [7, 8]. Biouhlie môžeme definovať z dvoch hlavných aspektov, ktoré sú uvedené nižšie.

Fyzikálne vlastnosti

Povrch biouhlia má typicky obdĺžnikovú pórovitú štruktúru [8]. Táto štruktúra má vplyv na adsorpčnú schopnosť pôdy a zadržiavanie vody [6]. Vysoká pórovitosť biouhlia je charakterizovaná šírkou špecifickej povrchovej plochy. Špecifická povrchová plocha, ktorá závisí na celkovom povrchu (jeho ploche) a objeme mikropórov, má vplyv na adsorpčnú schopnosť biouhlia. Čím väčšiu má biouhlie pórovitosť, tým väčšiu má špecifickú povrchovú plochu [8]. Póry môžu byť rozdelené podľa veľkosti na:

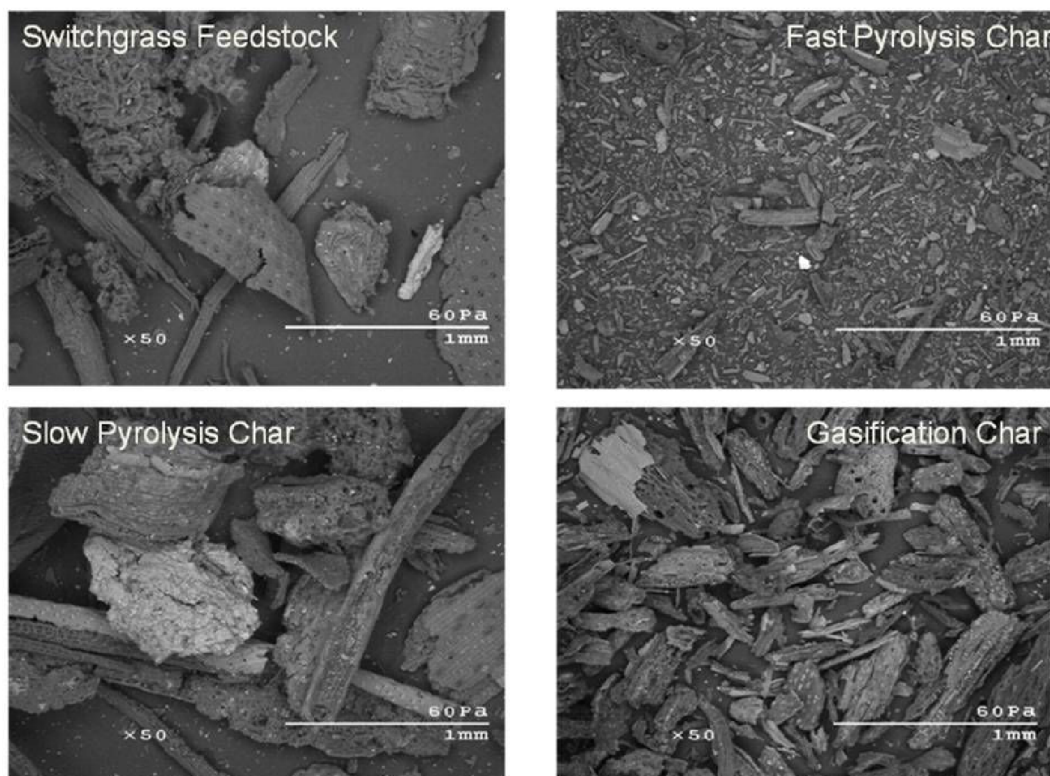
- a) mikropóry (priemer < 2 nm)
- b) mezopóry (2 nm < priemer < 50 nm)
- c) makropóry (priemer > 50 nm) [9]

Chemické vlastnosti

Elementárne zloženie biouhlia sa mení v závislosti od surového materiálu biomasy, z ktorého sa biouhlie vyrába a podmienok procesu karbonizácie [4]. Zloženie biouhlia zahrňuje najmä C, H, O, N, S. Biouhlie vyrobené z dreva obsahuje vysoké množstvo C, až 56 hm. % väčšie ako vyrobené z iného materiálu. Pre všetky typy (všeobecne) platí, že obsah N je menší ako 3 hm. %, obsah H je nepatrne vyšší ako N. Maximálny obsah O je 52,37 hm. % a podiel S je menší než 1 hm. %. Dôležité sú hodnoty pomerov H/C a O/C. Pomer H/C vyjadruje aromatickú štruktúru organického materiálu [8]. Charakteristickým znakom biouhlia je, že obsahuje najmä stabilné aromatické formy organického uhlíka [6]. Druhý pomer prvkov O/C odráža hydrofilnú schopnosť a stabilitu biouhlia v pôde [8]. Medzi sedem kľúčových vlastností na hodnotenie biouhlia patrí: pH, obsah prchavých zlúčenín, obsah popola, kapacita zadržania vody, celková hustota, objem pórov a špecifický povrch [6]. Tak ako elementárne zloženie, tak aj tieto vlastnosti závisia na podmienkach prípravy a druhu biomasy. Z literatúry je zrejme, že hodnoty pH biouhlia pripraveného z rôznych druhov biomasy sú vždy väčšie ako 7, čo znamená, že biouhlie malo zásaditý charakter. Hodnota pH biouhlia súvisí s obsahom popola a vyšší obsah popola má za následok vyššie pH [8]. Čím vyššia je teplota pyrolýzy, pri ktorej dochádza k tvorbe biouhlia, tým väčšia je jeho tepelná stabilita [10].

2.2 Výroba

Existujú viaceré spôsoby výroby biouhlia. Patrí medzi nich hydrotermálna karbonizácia, splyňovanie, pričom najpoužívanejší spôsob je pyrolýza [4].



Obrázok 1: Snímky zo rastrovacej elektrónovej mikroskopie (SEM) rôznych vyprodukovaných uhlí z prosa (*Panicum virgatum*) v porovnaní s pôvodnou surovinou; Switchgrass Feedstock – proso (surovina), Fast Pyrolysis Char – uhlie z rýchlej pyrolýzy, Slow Pyrolysis Char – uhlie z pomalej pyrolýzy, Gasification Char – uhlie zo splyňovania [11]

2.2.1 Hydrotermálna karbonizácia

V prípade suchých procesov ako pyrolýza a splyňovanie sa dosahuje vysokých výťažkov produktu za nízkych strát energie, ak biomasa obsahuje nízky podiel vlhkosti. Keďže väčšina biomasy obsahuje vysoký podiel vlhkosti, je potrebný sušiaci krok na dosiahnutie vysokých výťažkov a zníženie potrebnej energie samotného procesu. Riešením by mohla byť hydrotermálna karbonizácia. Biouhlie vyrobené týmto spôsobom sa anglicky nazýva hydrochar. Pri hydrotermálnom procese sa biomasa zmiešaná s vodou umiestni do uzavretého reaktora a teplota sa po určitej dobe zvýši. Zvýši sa aj tlak, aby voda zachovala kvapalný stav nad 100 °C. Hlavnými produktmi procesu v závislosti na teplote pod tlakom nasýtených pár sú biouhlie, bio-olej a plyny (napr. CO₂, H₂). Preto sa hydrotermálny proces podľa teplotného rozsahu nazýva hydrotermálna karbonizácia, hydrotermálne skvapalňovanie a hydrotermálne splyňovanie [4].

2.2.2 Splyňovanie

Splyňovanie je termochemický proces čiastočnej oxidácie, ktorý konvertuje uhlíkaté materiály, ako napríklad biomasu a uhlie, na plynné produkty s použitím splyňovacích prostriedkov. Pri procese splyňovania sa vytvárajú plynné produkty (napríklad H₂, CO₂), kvapalné produkty (olej) a tuhé produkty (uhlí a popol). Pretože splyňovanie je zamerané na výrobu plynných produktov, výťažok biouhlia je len približne 5–10% zo surovej biomasy, čo je nižšie množstvo ako pri rýchlej pyrolýze (15–20 %) [4].

2.2.3 Pyrolýza

Pyrolýza je termochemický rozklad biomasy za vzniku množstva užitočných produktov. Proces prebieha buď v úplnej neprítomnosti oxidačných činidiel alebo s ich obmedzeným prívodom, ktoré neumožňuje splyňovanie do značného rozsahu. Je to jeden z niekoľkých reakčných krokov alebo zón pozorovaných v splynovači. Počas pyrolýzy sa veľká molekula uhľovodíkov z biomasy rozkladá na relatívne menšie a jednoduchšie molekuly plynu, kvapaliny a uhlia. Pyrolýza biomasy sa uskutočňuje v nízkych teplotných rozsahoch 300 až 650 °C v porovnaní so splyňovaním, ktoré sa odohráva v rozmedzí 800 až 1000 °C. Pyrolýza zahŕňa zahrievanie biomasy alebo iného krmiva v neprítomnosti vzduchu alebo kyslíka určitou rýchlosťou na maximálnu teplotu, známu ako teplota pyrolýzy, kde sa biomasa uchováva vymedzenú dobu. Povaha produktu závisí od viacerých faktorov, vrátane teploty pyrolýzy, rýchlosti ohrevu [12], ale aj od zloženia vstupnej suroviny a koncentrácie niektorých živín, ktoré obmedzujú biologickú aktivitu [13].

Procesy pyrolýzy sú rozdelené na pomalú pyrolýzu a rýchlu pyrolýzu v závislosti od rýchlosti nárastu teploty [3]. Pri pomalej pyrolýze (zahrievanie v priebehu niekoľkých sekúnd alebo minút) sa surovina (bez kyslíka) prepravuje do a cez pec s vonkajším vyhrievaním (prietok plynu odstraňuje prchavé látky, uhlie vzniká na druhom konci). Rýchla pyrolýza závisí od veľmi rýchleho prenosu tepla (ms až s) do jemných častíc biomasy, ktorými prechádzajú horúce plyny v komore s obmedzením prísunu kyslíka. Charakter uhlia je ovplyvnený rozsahom pyrolýzy (teplotou procesu), veľkosťou častíc a dobou uchovania v peci. Rýchlosť, pri ktorej sú prchavé látky a plyny odvedené z pece, určuje čas uchovania pár. Dlhšie doby uchovania vedú k sekundárnym reakciám, najmä k reakcii dechtu na povrchu uhlia a k spáleniu dechtu skôr, ako k separovanému spaľovaniu alebo spracovaniu mimo pece [6].

Pri pomalej pyrolýze, pri ktorej pyrolýzne výpary dlhodobo zostávajú v reaktore pri nízkych teplotách, pokračujú reakcie v plynnej fáze, čím sa zvyšuje výťažok z uhlia. Naopak, rýchla pyrolýza je vo všeobecnosti zameraná na výrobu tekutého produktu s jeho vysokým výťažkom [4].

2.3 Suroviny

Ako je spomenuté v kapitole 2.1, biouhlie sa získava karbonizáciou biomasy. Biomasa zahŕňa nielen živé organizmy, ako sú rastliny a zvieratá, ale aj exkrementy zvierat, kaly a odpadové drevo. Keďže obsahuje menej S a N, čo vedie k nižším emisiám SO_x a NO_x ako v prípade emisií týchto oxidov u fosílnych palív, má biomasa menej nepriaznivých vplyvov na atmosféru [4].

Východiskové suroviny na výrobu biouhlia, ktoré sa používajú v komerčných a výskumných zariadeniach zahŕňajú drevené palety, kôru stromov, zvyšky plodín vrátane slamy a orechových škrupín; organické odpady vrátane papierenských kalov, destilačné zrno, hnoj a splaškový kal [6]. Typ biomasy ovplyvňuje proces pyrolýzy a jeho výťažky rôznymi spôsobmi [14]. Vzniknuté biouhlie súvisí s obsahom celulózy a lignínu v biomase. Čím viac lignínu a menej celulózy sa nachádza vo východiskovom materiáli biomasy, tým vyšší je výťažok biouhlia [8]. Hoci na druhej strane biouhlie z hnoja z kurčiat je bohatší na živiny ako biouhlie vytvorené z lignocelulózovej suroviny vyrobené pri rovnakej teplote [13]. Biouhlie vyrobené zo stromov, trávy alebo zvyškov plodín má dvojnásobný vyšší obsah uhlíka ako obyčajná biomasa [15]. Relatívne hmotnostné pomery organických a anorganických zložiek sa líšia v závislosti od typu rastu biomasy a času zberu. Extrakty v lignocelulózovej biomase, ktoré sa môžu extrahovať rozpúšťadlami (napríklad voda, etanol, acetón), patria medzi neštruktúrne materiály, ako sú mastné kyseliny, jednoduché cukry, vosky a steroly. Každá biomasa má vo všeobecnosti rôzne štruktúrne zloženie, čo spôsobuje, že interakcie medzi zložkami sa menia s typmi biomasy a následne ovplyvňujú samotnú pyrolýzu. Taktiež aj rôzny obsah a zloženie minerálnych látok ovplyvňujú vlastnosti produktov pyrolýzy, kvôli ich katalytickému účinku [14].

2.3.1 Predúprava biomasy

Pred pyrolýzou biomasa vyžaduje určitú formu predúpravy. Cieľom predúpravy je zmena alebo dokonca deštrukcia lignocelulózovej štruktúry, čím sa môže zvýšiť účinnosť pyrolýzy. Technológie predúpravy biomasy sa môžu rozdeliť na:

- 1) fyzikálnu (napr. frézovanie, drvenie a extrúzia);
- 2) tepelnú (napr. torifikácia, ožarovanie ultrazvukom alebo mikrovlnami);
- 3) chemickú (napr. spracovanie kyselinami, zásadami a iónovými kvapalinami);
- 4) biologickú

Fyzikálna predúprava

Frézovanie alebo rozomielanie biomasy na menšie častice je bežným postupom na uľahčenie privádzania biomasy do reaktorov a na zlepšenie pyrolýzy. Keďže biomasa je slabým vodičom tepla, teplotný gradient cez časticu ovplyvní mechanizmus pyrolýzy biomasy. Menšie častice podporujú prenos tepla a hmoty na vytvorenie rovnomernej teploty v časticách počas pyrolýzy. Dochádza tak k zlepšeniu produkcie bio-oleja, tým že sa zabráňuje tvorbe uhlia a sekundárnemu krakovaniu pár. Zníženie veľkosti častíc však môže byť nákladné a výrazne zvyšuje celkové náklady na pyrolýzu biomasy [14].

Tepelná predúprava

Sušenie biomasy pred pyrolýzou zvyšuje energetickú účinnosť procesu pyrolýzy a zlepšuje kvalitu bio-olejových produktov. Tepelná predúprava uskutočňovaná pri teplotách medzi 200 a 300 °C, je proces označovaný ako torifikácia. Pri tomto procese dochádza k úplnému odstráneniu obsahu vody a obsah kyslíka sa z biomasy čiastočne znižuje. V porovnaní s neupravenou biomasou má vysušená biomasa niekoľko výhod. Príkladom je nižšia hygroskopickosť pri skladovaní na voľnom priestranstve, zníženie rizika biologickej degradácie a samovznietenia a zlepšenie dávkovania do reaktorov.

Medzi netradičné tepelné metódy na predúpravu biomasy patria ultrazvukové a mikrovlnné žiarenie. Ultrazvuk sa väčšinou používa na zlepšenie anaeróbnej digescie a výroby bioplynu (hlavne metánu) z kalu. Mikrovlnné sušenie pri 600 W a 6 minútach bolo navrhnuté na zlepšenie výťažkov bio-oleja a uhlia tým, že vykazovali lepšie výťažky než bežné sušenie v elektrickej sušiarňi kvôli potlačeniu sekundárnych reakcií počas pyrolýzy po sušení biomasy v mikrovlnnej rúre [14].

Chemická predúprava

Premývanie vodou sa používa na odstránenie nečistôt a minerálov na povrchu častíc biomasy počas zberu, prepravy a skladovania biomasy. Štruktúrne minerály však zostávajú v matici biomasy. Premývanie kyselinami, ako je HNO₃ a HF, môže ďalej znížiť obsah popola. Pri jednom výskume [14] skúmali vplyv premývania vody na charakteristiky pyrolýzy slamy a zistilo sa, že premývanie vodou zvyšuje výťažky bio-oleja, zatiaľ čo tvorba uhlia sa zníži.

V niektorých prípadoch sa na hydrolýzu a rozpúšťanie uhlíkovodíkov v biomase na extrakciu lignínu aplikovali koncentrované kyseliny (napr. H₂SO₄). Na odstránenie lignínu, hemicelulózy a celulózy sa použili alkalické roztoky (napr. NaOH). Iónové kvapaliny predstavujú rad nedávno sa objavujúcich zlúčenín, ktoré pozostávajú hlavne z organických kationov a anorganických alebo organických aniónov a môžu mať formu premeny na kvapaliny pri teplotách pod 100 °C. Sú považované za zelené rozpúšťadlá s jedinečnými fyzikálnymi a chemickými vlastnosťami, ako je nízky tlak pár, silná chemická stabilita a nehorľavosť. Iónové kvapaliny sa môžu použiť na rozklad a rozpustenie celulózy, hemicelulózy a lignínu [14].

Biologická predúprava

Pri porovnaní fyzikálnych a chemických predúprav sú biologické metódy pomalšie, ale menej energeticky náročné a majú lepšiu environmentálnu stopu. Preukázalo sa, že hubové spracovanie lignocelulózy pred pyrolýzou zlepšuje účinnosť pyrolýzy. Mikrobiálne spoločenstvo sa používa na spracovanie lignocelulózovej biomasy, aby sa zvýšila produkcia bioplynu. Používa určité mikroby vybrané z prírodného prostredia, ktoré degradujú hlavne zložky celulózy a hemicelulózy. Proces trvá niekoľko hodín až niekoľko dní so schopnosťou zvýšiť výtťažok metánu o 25 % na takmer 100 % [14].

2.4 Účinok na pôdu

Biouhlie má veľký potenciál do budúcnosti, a to hlavne v poľnohospodárstve. Na rozdiel od mnohých poľnohospodárskych hnojív, nie je každoročná aplikácia biouhlia potrebná. Ďalším pozitívom je, že by biouhlie mohlo zlepšiť neproduktívne pôdy.

Biouhlie vyrobené z drevených materiálov sa zvyčajne používa ako pôdny kondicionér, ktoré zvyšuje pH a KVK¹, čo vedie k zlepšeniu výtťažku plodín. Navyše, biouhlie vyrobené z poľnohospodárskych odpadov hospodárskych zvierat (napr. kravský hnoj), poskytujú vyšší stupeň základných živín (N, P a K). Potrebný je však dostatočný výskum, na pochopenie interakcie biouhlia z hnoja a špecifických plodín a pôd, aby sa znížilo vylúhovanie živín a zvýšil sa ich príjem v plodinách [16].

2.4.1 Vplyv na produkciu plodín

Zistilo sa, že biouhlie zlepšuje štruktúru a plodnosť pôdy a tým zlepšuje produkciu biomasy. Biouhlie nielenže zvyšuje zadržiavanie a tým aj účinnosť hnojív, ale rovnakým mechanizmom môže tiež znížiť odtok hnojiva [15]. Podľa jednej štúdie, pridaním biouhlia do piesku sa mierne zvýšil rast rastlín. Na raste rastlín bol pozorovaný synergický účinok pri kombinácii s minerálnym hnojivom alebo kompostom. Tento účinok bol väčší ako v prípade použitia jednej z týchto troch zložiek samostatne (boli použité polovičné dávky). Použitie organického hnojiva (kompost) v kombinácii s biouhlím má najslubnejšie uplatnenie v poľnohospodárstve [17].

2.4.2 Vplyv na činnosť pôdy

Aplikácia biouhlia do pôdy môže nielen stabilizovať uhlík v pôde, ale aj zlepšiť kvalitu pôdy neutralizáciou kyslej pôdy, zvýšením KVK pôdy a zvýšením aktivity pôdnych mikroorganizmov. Keďže biouhlie má zásaditý charakter, použitie biouhlia ako pôdneho kondicionéru preto môže neutralizovať kyslé pôdy. Navyše biouhlie obsahuje fenolové, karboxylové a hydroxylové funkčné skupiny, ktoré reagujú s iónmi H⁺ v pôde za zníženia koncentrácie iónov a zvýšenia pH pôdy. Materiály na báze biomasy, ktoré sa používajú ako suroviny na výrobu biouhlia, obsahujú mnoho základných kationov [4]. Mikropórovitá štruktúra biouhlia je dôležitá pre zlepšenie jeho špecifického povrchu a absorpčnej schopnosti. Veľké póry môžu zvýšiť obsah vody v pôde a podporovať priedušnosť pôdy [8].

2.4.3 Sorpcia kontaminantov

Biouhlie má potenciál upraviť pôdu a vodu kontaminovanú rôznymi organickými alebo anorganickými látkami. Štúdie preukázali schopnosť biouhlia slúžiť ako ekologický sorbent v prostredí. Jeden typ biouhlia však nemusí byť vhodný na odstránenie všetkých znečisťujúcich látok. Podmienky pyrolýzy a typ vstupnej suroviny sú hlavnými faktormi ovplyvňujúcimi sorpčné správanie biouhlia. Fyzikálno-chemické vlastnosti biouhlia výrazne ovplyvňujú jej sorpčnú účinnosť pre organické a anorganické kontaminanty. Pre organické kontaminanty je účinnejšia biomasa, ktorá je pyrolyzovaná pri vysokej teplote vzhľadom na vysokú povrchovú plochu a rozvinuté štruktúry pórov. Naopak biomasa pyrolyzovaná pri nízkej teplote je účinná pre anorganické kontaminanty

¹ KVK (angl. CEC) – kationová výmenná kapacita, jej hodnota udáva množstvo kationov, ktoré je pôda schopná pútať pri hodnote pH=7

v dôsledku vyššej prítomnosti funkčných skupín obsahujúcich atóm kyslíka a vyššieho uvoľňovania kationov. Špecifický typ kontaminantu tiež ovplyvňuje sorpčné vlastnosti biouhlia. Preto všetky typy biouhlia nie sú rovnako účinné pri sorbovaní kontaminantov [7].

2.4.4 Zmena kvality pôdy

Pridaním biouhlia sa pH pôdy zvýšila rádovo o jednotky pH, čo znamenalo vhodnejšie prostredie pre rast rastlín. Zmena pH pôdy má vplyv na živinovú dostupnosť a mineralizáciu, čiže dodávanie živín (hlavne N a bázické kationy ako Ca^{2+} , Mg^{2+} a K^+) [17].

2.4.5 Vplyv na skleníkový efekt

Výsledky analýz [18] ukazujú, že aplikácia biouhlia významne znížila intenzitu skleníkových plynov o 29 %, čo naznačuje, že táto aplikácia môže byť efektívnym spôsobom ako znížiť emisie skleníkových plynov a súčasne zvýšiť produkciu plodín v poľnohospodárstve. Zníženie intenzity skleníkových plynov po aplikácii biouhlia sa rôzne menilo v závislosti na meniacich sa experimentálnych podmienkach vlastností pôdy a biouhlia [18].

V ďalšej štúdií [13] zistili, že pyrolýza je dôležitou metódou stabilizácie C v pôdnom prostredí, ktorá taktiež vplýva na zníženie emisií N_2O pochádzajúcich z dusíkatých hnojív. Nespálené suroviny sa vyznačujú väčšou nestálosťou C s krátkym polčasom rozpadu v pôdnom prostredí v porovnaní s biouhlím. Pyrolýza kondenzuje C na aromatické kruhy, ktoré sú odolnejšie voči abiotickému a biotickému rozkladu. Následne, pyrolizovaná organická hmota vedie k veľkému podielu upraveného C, ktorý zostáva v pôde [13].

2.5 Charakteristika modelovej pôdy – kambizeme

Kambizeme patria medzi pôdy strednej až nižšej kvality. Na území ČR sú najrozšírenejším pôdnym typom. Najviac sú rozšírené medzi 450–800 m.n.m.. Vyskytujú sa v pahorkatinách, vrchovinách, ale aj v horách. Sú málo zastúpené v nížinách. Podnebie ich výskytu je prevažne vlhšie, mierne teplé [19]. V súvislosti so širokým rozpätím nadmorských výšok sa môžu rozlišovať kambizeme nižších (300–600 m.n.m.) a vyšších (600–1000 m.n.m.) polôh [20].

Zrinitosť zloženia sa mení v závislosti na charaktere pôvodnej horniny od ľahkého (pôdy z pieskovca a žuly), cez strednú (čadič) až po ťažké (bridlice). Pôdna reakcia býva slabo kyslá až kyslá. Sorpčné vlastnosti závisia na obsahu humusu a zrinitosťou kambizeme [19]. Kambizeme nižších polôh obsahujú v ornici (do 3 %) menej humusu. Je to spôsobené rýchlejšou mineralizáciou oproti horským, kde sa tento obsah pohybuje v rozmedzí 3–6 %. Kvalita humusu však smerom do nižších oblastí vzrastá [20].

Nevýhodou je pôdna kyslosť, členitosť terénu ich výskytu, malá mocnosť pôdneho profilu. Používajú sa na pestovanie zemiakov, menej náročných obilnín (žito a ovos) a ľan [19]. Ak sa kambizeme používajú ako orné pôdy, je potrebné ich organicky hnojiť [20].

2.6 Prvky v pôde

Pôdy sú otvorené a multikomponentné systémy. Dochádza tam k výmene látok a energie s okolitými systémami. Všeobecne sú pôdy chemicky odlišujú od hornín a minerálov, z ktorých pôvodne vznikli. Obsahujú menej prvkov, ktoré tvoria rozpustné zlúčeniny (Ca, Na, K a Mg) a viac relatívne nerozpustných, ako Al, Fe a Si. Najväčšie zastúpenie má kyslík. Na ďalších miestach sú zastúpené zostupne kremík, hliník, železo, horčík, vápnik, sodík a draslík.

Ako druhý najväčší akumulátor uhlíka a dusíka sa považuje pôda. Uhlík sa kumuluje v humuse. Tam jeho pretrávenie prebieha roky až tisícky rokov, pričom jeho zásoby v pôde sú štvornásobne väčšie ako v terestriálnej biosfére. Emisie CO_2 do atmosféry pochádzajú najviac z aktívneho podielu humusu, ktorého čas pretrávania v pôde býva do jedného roka. Podiel, ktorý sa pomaly rozkladá

poskytuje málo CO₂ a jeho čas pretrvávania v pôde predstavuje dobu okolo jedného storočia. Toky dusíka sa podobajú toku uhlíku. Ten sa tiež kumuluje v humuse a stráca sa v atmosfére pri denitrifikačných (N₂, N₂O) a volatilizačných procesoch (NH₃). Fosfor sa stráca z pôdy pri erózných procesoch [21].

2.6.1 Esenciálne makroživiny

Jedná sa o prvky, ktoré rastliny potrebujú v množstvách od 0,1–1 %. Nazývajú sa hlavné prvky alebo makroživiny. Patria sem: O, H, N, P, K, S, Ca, Mg a Fe. Sú nevyhnutné pre životné cykly organizmov. Rastliny prijímajú kyslík a vodík z vody a zo vzduchu. Dusík a uhlík je prijímaný zo vzduchu a z organických látok [21].

2.6.2 Esenciálne stopové prvky (mikroživiny)

Pôdy potrebujú na zásobovanie rastlín nielen makroprvky, ale aj určité obsahy stopových prvkov. Koncentrácie týchto prvkov v rastlinách dosahujú menej ako 0,01 % (100 mg/kg). Medzi najdôležitejšie esenciálne stopové prvky pre rastliny patria Fe, Mn, Zn, Cu, Mo a B [21].

2.6.3 Neesenciálne stopové prvky

Môžu byť nazvané aj ťažké kovy, toxické prvky. V porovnaní s esenciálnymi prvkami, sa tieto prvky pomerne z veľkej časti prekrývajú. Z tohto dôvodu pojem „potenciálne toxické stopové prvky“ naznačuje možnosť ich negatívneho (toxického) účinku na biotu. Obyčajne k tomu dochádza v prípade, že ich obsahy presiahnu určitú hodnotu [21].

2.6.4 Charakteristika vybraných prvkov

Draslík

Jedná sa o prvok zodpovedný za tvorbu chlorofylu. Udržiava napätie buniek, ktoré má veľký význam z hľadiska tvorby kvetov a dozrievania plodov [21].

Vápnik

Vápnik predstavuje stavebnú súčasť bunkových stien a preto zodpovedá za fungovanie rastlinných pletív. Taktiež vplýva aj na prístupnosť fosforu, lebo sa viaže na prvky, ktoré sa správajú konkurenčne. Najviac sa do pôd dodáva z dôvodu úpravy pôdnej reakcie (vápenie) [21].

Železo

Patrí medzi mikroelementy. Hoci koncentrácie železa sú v minerálnych pôdach vysoké, rastliny ho neodoberajú vo veľkom množstve. V súvislosti s rastlinami zohráva dôležitú úlohu ako nositeľ elektrónov v enzýmoch. Ďalšiu významnú funkciu plní pri fixácii dusíka a pri tvorbe chlorofylu [21].

Meď

Meď je prvok, ktorý je esenciálny pre rastliny, zvieratá a taktiež aj pre človeka. Preto je potrebný v malých množstvách aj v zložkách potravy. Pridáva sa do priemyselných hnojív a do krmív. Avšak vysoké obsahy naopak škodia a môžu pôsobiť toxicky. V pôde môžu narúšať mikrobiálnu aktivitu a taktiež aj aktivitu dážďoviek. Meď je obvykle veľmi silno viazaná v pôde. Úlohou medi je aktivovať enzýmy. Jej výskyt je hlavne v chloroplastoch [21].

2.6.5 Sorpčné javy a výmena iónov v pôde

Sorpčné javy a výmena iónov sú veľmi dôležitými procesmi, ktoré prebiehajú v pôdach, hlavne na rozhraniach kvapalných a pevných fáz. Sorpcia iónov a následná výmena prebiehajú medzi koloidnými zložkami pôd a pôdnymi roztokmi. Na sorpčných procesoch sa podieľajú ílové minerály, humínové látky, karbonáty, Fe, Mn, Al a Ti oxidy spomedzi pôdných komponentov.

Sorpčná kapacita je veličina, ktorá súvisí s veľkosťou povrchových nábojov. Od nej závisí sorpcia iónov. Je definovaná ako schopnosť udržať určité množstvo látky vo výmenných pozíciách koloidov

v cmol/kg pôdy. Pôdy s vyššou sorpčnou kapacitou sú viac úrodné a poskytujú dostatok živín pre rastliny.

Sorpciu stopových prvkov na pôdne koloidy ovplyvňuje mnoho faktorov. Okrem typov a kvantity pôdnych koloidov sa zahŕňa medzi nich hodnota pH, koncentrácia kationov v roztoku, prítomnosť konkurenčných iónov, prítomnosť organických a anorganických ligandov. Tendenciou býva, že so zníženým pH sa znižuje sorpcia stopových prvkov. V prítomnosti konkurenčných iónov môže dochádzať k zníženiu schopnosti pútania iných iónov. Napríklad prvky Co, Ni a Zn majú oveľa väčšiu schopnosť znížiť sorpciu Cd ako Cr, Cu a Pb. V niektorých experimentálnych výsledkoch sa poukazuje na to, že pri väčšej iónovej sile pôdnych roztokov prebieha zníženie sorpčnej schopnosti pôdnych koloidov [21].

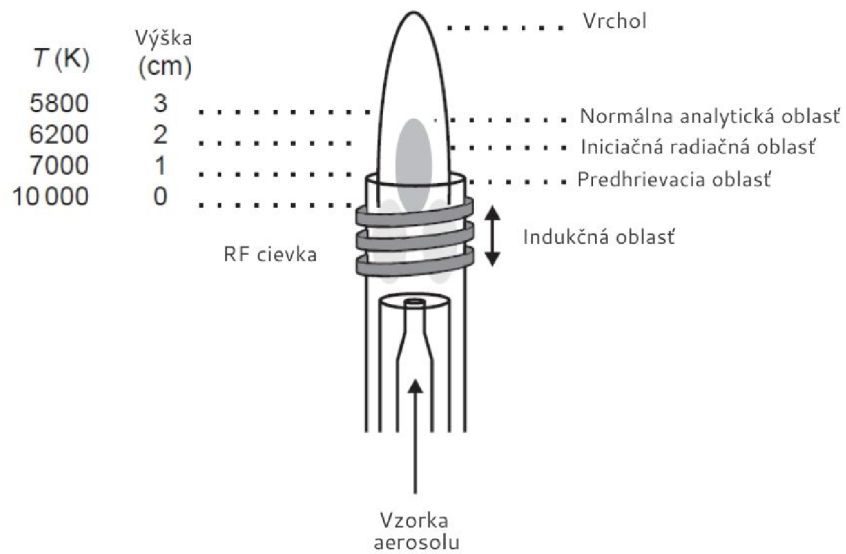
2.7 Metódy analýzy

2.7.1 Optická emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou

Názov tejto metódy pochádza z angl. Inductively coupled plasma/optical emission spectrometry (ďalej len ICP/OES). ICP/OES je analytická metóda na stanovenie stopových prvkov vo vzorkách [22]. Základným predpokladom úspešnej analýzy je prevedenie analytu do plazmatu zloženej najmä z emisie schopných atómov a iónov [23].

Táto technika je založená na spontánnej emisii fotónov z atómov a iónov, ktoré boli excitované radiofrekvenčným výbojom [22]. Výboj ICP je iniciovaný vysokofrekvenčným (vĽ) iskrovým výbojom. Vytvorené elektróny sú urýchľované vĽ elektromagnetickým polom. Elektróny s dostatočnou kinetickou energiou spôsobujú ďalšiu ionizáciu pracovného plynu (Ar). Následkom je vytvorenie nepretržitého výboja, ktorému je dodávaná energia vĽ víriacimi prúdmi indukovanými v povrchovej vrstve plazmatu. Plazma je ohraničené plazmovou hlavicou, ktorou prúdia tri toky pracovného plynu [23]. Vzorky kvapaliny a plynu sa môžu vstrekať priamo do prístroja, zatiaľ čo pevné vzorky vyžadujú extrakciu alebo natrávenie kyselinou, takže analyty budú prítomné v roztoku. Vzorka roztoku sa prevedie na aerosól a nasmeruje sa do centrálneho kanála plazmy. Indukčne viazaná plazma (ICP) v jadre udržiava teplotu približne 10 000 K, takže sa aerosól rýchlo odparuje. Častice analytu sa uvoľňujú ako voľné atómy v plynnom stave. Ďalšie excitácie vyvolané zrážkami v plazmate dodávajú dodatočnú energiu atómom a podporujú ich v excitovaných stavoch. Dostatočná energia často premieňa atómy na ióny a následne podporuje prechod iónov do excitovaných stavov. Atómy aj ióny v excitovanom stave sa môžu následnou relaxáciou dostať do základného stavu prostredníctvom emisie fotónu. Tieto fotóny majú charakteristické energie, ktoré sú determinované kvantifikovanou štruktúrou úrovne energie pre atómy alebo ióny. Vlnová dĺžka fotónov sa môže použiť na identifikáciu prvkov, z ktorých vznikli. Celkový počet fotónov je priamo úmerný koncentrácii pôvodného prvku vo vzorke [22].

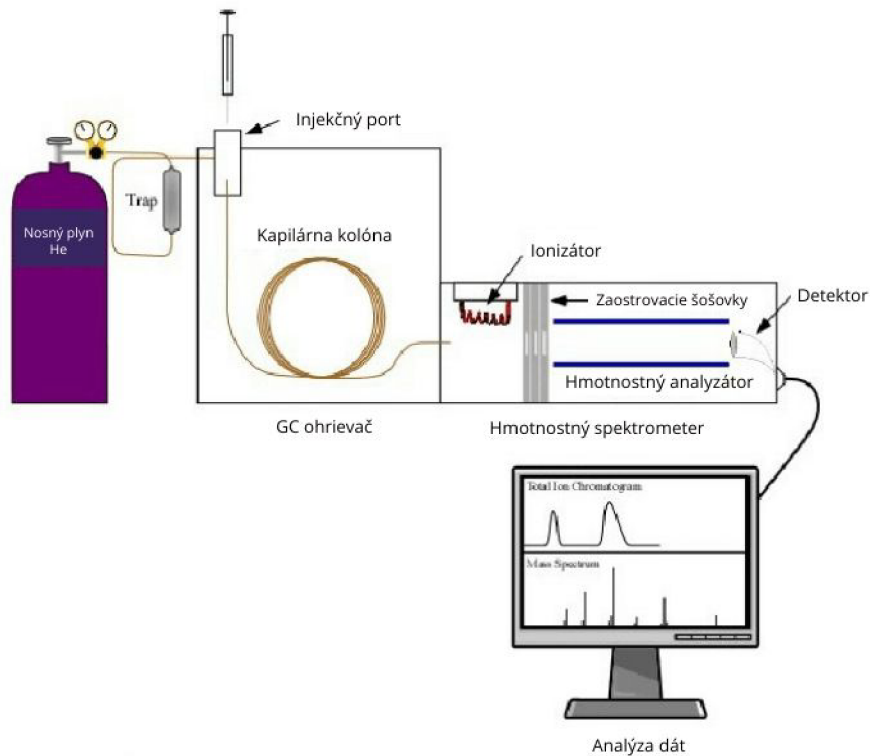
Najčastejšie používaným plazmou v ICP/OES je argonové plazma. Argon predstavuje kompromisné riešenie z hľadiska jeho fyzikálnych vlastností a ceny. Vďaka svojej hodnote 1. ionizačnej energie 15,8 eV je schopný ionizovať všetky prvky okrem He, Ne a F. Nevýhodou je jeho nízka tepelná vodivosť obmedzujúca účinnosť atomizačných procesov [23].



Obrázok 2: Teplotné oblasti plazmatu v ICP/OES [22]

2.7.2 GC-MS

Plynová chromatografia - hmotnostná spektrometria (GC-MS), je analytická metóda, ktorá patrí medzi tandemové techniky. Schéma usporiadania bežného prístroja pre GC-MS analýzu je uvedená na obrázku 3.



Obrázok 3: Schéma usporiadania GC-MS [24]

Plynová chromatografia (GC)

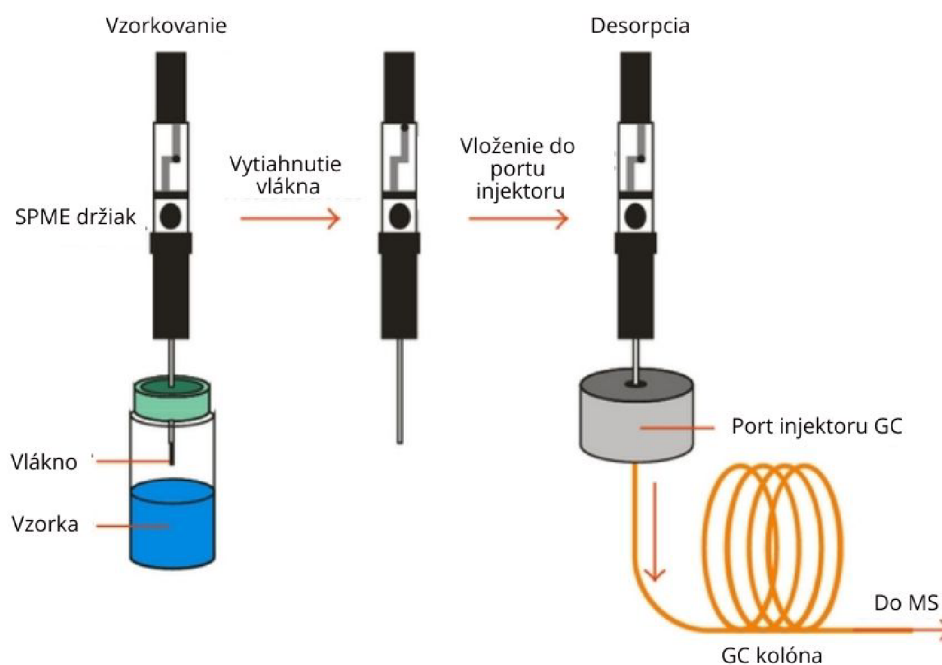
Plynová chromatografia (GC) je nepochybne jednou z kľúčových techník používaných pri skríningu, identifikácii a kvantifikácii mnohých skupín nepolárnych a/alebo semipolárnych toxických látok v potravinách (alebo ich GC prístupné derivatizované produkty) [25].

Chromatografia zahŕňa distribúciu alebo delenie zlúčeniny medzi mobilnou fázou a stacionárnou fázou. V GC je mobilnou fázou plyn a stacionárnou fázou je nehybná kvapalina s vysokou molekulovou hmotnosťou, ktorá je nanosená alebo chemicky viazaná na vnútorných stenách dlhej kapilárnej trubice. Kapilárna trubica, cez ktorú sa vzorka pohybuje, sa nazýva chromatografická alebo GC kolóna. V súčasnosti je väčšina týchto kolón vyrobených z kremenného skla. Kolóny majú dĺžku 10 až 100 m a ich vnútorný priemer dosahuje hodnoty asi 0,2 mm [26].

Organické zlúčeniny sa zavádzajú do GC kolóny vstrekaním niekoľkých mikrolitrov (μl) koncentrovaného extraktu rozpúšťadla do portu injektora (neprchavé organické látky) alebo zahrievaním sorpčného lapača (prchavé organické látky). Inertný nosný plyn (He , N_2 , H_2) sa používa na prenos extrahovaných organických zlúčenín v plynnom skupenstve cez kolónu GC [26].

Zlúčeniny, ktoré majú rozdielne rozpustnosti v kvapalnej fáze GC kolóny, prejdú cez kolónu v rozdielnych časových intervaloch. Pri špecifických experimentálnych podmienkach, čas potrebný na to, aby zlúčenina prešla cez GC kolónu je fyzikálna vlastnosť zlúčeniny - nazýva sa retenčný čas. Platí, že zlúčeniny s vyššou molekulovou hmotnosťou budú mať väčšie hodnoty retenčných časov ako zlúčeniny s nižšou molekulovou hmotnosťou. Taktiež zlúčeniny, ktoré majú podobnú polaritu ako kvapalná fáza budú rozpustnejšie v tejto fáze a preto budú hodnoty ich retenčných časov väčšie ako zlúčeniny, ktoré sú menej rozpustné v kvapalnej fáze. To je dôvod, prečo organické zlúčeniny nachádzajúce sa v zmesi môžu byť od seba oddelené plynovou chromatografiou. Retenčné časy sa používajú na ich identifikáciu [26].

Mikroextrakcia v pevnej fáze (SPME)



Obrázok 4: Diagram analýzy mikroextrakcie v pevnej fáze GC-MS [27]

Solid phase microextraction (SPME) predstavuje metódu zavádzania vzorky bez rozpúšťadla s použitím vlákna, ktoré je potiahnuté na vonkajšej strane vhodnou stacionárnou fázou [25]. Pomocou

tejto metódy sa môžu použiť tri základné typy extrakcie a to priama extrakcia, headspace konfigurácia a metóda s ochrannou membránou [28]. Na obrázku 4 sa nachádza názorný diagram headspace SPME s následným zavádzaním do portu injektora GC. Prchavé analyty prítomné vo vzorke sa priamo extrahujú a koncentrujú sa na povlak vlákna, po ktorom nasleduje ich tepelná desorpcia v horúcom vstrekovacom otvorení GC [25]. Prenos analytov z matrice na povrchovú vrstvu začne akonáhle sa potiahnuté vlákno dostane do kontaktu so vzorkom. SPME extrakcia je ukončená v momente, kedy koncentrácia analytu dosiahne rovnováhu medzi matricou vzorku a povrchovou vrstvou vlákna [28]. Táto metóda zavádzania vzoriek súvisí so silnými matricovými efektmi, teda komplikáciami pri kvantifikácii [25].

Hmotnostná spektrometria (MS)

Hmotnostný spektrometer (MS) sa používa na detekciu zlúčenín, ktoré elujú z GC kolóny [26]. Najbežnejšou používanou ionizačnou technikou pre plynné vzorky je elektrónová ionizácia. Známa je aj chemická ionizácia, ktorá patrí medzi tzv. mäkké ionizačné techniky. V prípade použitých analyzátorov sa jedná o kvadrupolový hmotnostný filter, analyzátoru času letu (TOF) a iónová pasca (IT) [25].

Najprv molekuly vstupujú do zdrojovej komory hmotnostného spektrometra udržiavaného vo vysokom vákuu, kde sú v prípade elektrónovej ionizácie bombardované elektrónmi. Energia prenesená do molekúl v tomto procese spôsobuje ich ionizáciu a disociujú sa na rôzne fragmentové ióny. Ióny môžu byť jednotlivo alebo viacnásobne nabité. Vytvorené pozitívne ióny prechádzajú do analyzátoru. Následne po prechode iónov analyzátorom, kde sú oddelené podľa ich pomeru hmotnosť/náboj (m/z), sú detegované extrémne citlivým zariadením nazývaným elektrónový násobič [26].

Vynesením množstva detegovaných iónov oproti ich m/z , sa získa hmotnostné spektrum. Hmotnostné spektrum zlúčeniny sa môže použiť ako identifikácia pôvodnej organickej štruktúry. Porovnaním GC retenčného času komponentu vzorky a jeho hmotnostného spektra so štandardnou referenčnou zlúčeninou analyzovanou za rovnakých podmienok, sa získa pozitívna identifikácia zložky vzorky [26].

3 SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY

Skúmanie vplyvu pH na extrakciu látok je dôležité z hľadiska miesta aplikácie biouhlia a jeho vplyvu na danú pôdu. Ako bolo spomenuté v predchádzajúcich kapitolách, biouhlie predstavuje jednu zo skupiny látok, ktoré by mohli byť používané ako pôdny kondicionér, teda ako látku vylepšujúcu pôdne vlastnosti (textúra, pH, kvalita organickej hmoty,...). Mnohí autori však zdôrazňujú potrebu skúmania základných vlastností tohoto produktu pyrolýzy a taktiež nevyhnutnosť pochopenia jeho role v kolobehu živín v pôde a definovanie základných ciest, ako biouhlie ovplyvňuje vlastnosti pôdy.

Na uskutočnenie experimentov v rámci tejto bakalárskej práce bolo potrebné stanoviť množstvo biouhlia, ktoré sa aplikovalo do pôdy. Samotný návrh dávkovania biouhlia sa spracoval na základe dvoch štúdií, kde v prvej [29] použili dávkovanie 5, 10, 15 g/kg pôdy a v druhej [30] použili 30, 60, 90 g/kg pôdy. Kombináciou spomínaných prác sa zvolila ako optimálna dávka biouhlia pre kultivačné experimenty v rámci experimentálnej časti tejto bakalárskej práce hodnota 20 g/kg. Vhodnou aplikačnou formou biouhlia bola zvolená aplikácia vo forme kúskov biouhlia (veľkosť častíc nad 2 mm) v priedušnom vrecúšku z polyetylénu a ďalšou formou bolo rozdrvené biouhlie (veľkosť častíc pod 2 mm) zhomogenizované s pôdou.

V súčasnej dobe sa vedci snažia zistiť, aký vplyv má biouhlie na pôdu. S tým súvisí vhodná metodika práce a postupov na získanie najpresnejších výsledkov. V štúdiu [31] publikovanej v roku 2018 sa zamerali na potenciálnu toxicitu zlúčenín, ktoré sa vyextrahovali z biouhlia a lúhovateľnosť makroprvkov a organických zlúčenín, pri lúhovaní biouhlia v roztokoch o rôznom pH v rôznych časových intervaloch. Biouhlie bolo v tomto prípade vytvorené z eukalyptu (drevo, list, kôra). Metóda prípravy vzoriek pozostávala z vylúhovania biouhlia v roztokoch v pomere 1:20 (hmotnostný pomer). Po uplynutí daného časového intervalu namáčania sa roztoky prefiltrovali cez 0,2 µm Supor® membránový filter. Po filtrácii sa vylúhované vzorky biouhlia udržiavali v chladničke (4 °C). Z experimentov sa zistilo, že biouhlie vytvorené z dreva preukazovalo najväčší potenciál v prípade extrakcie fenolov do pôdy. V ďalšom prípade, biouhlie pripravené z listov vykazovalo vyššiu intenzitu fluorescencie ako ostatné dva vzorky. Veľký vplyv na extrakciu aromatických organických zlúčenín mali pufry [31].

Ihuoma N. Anyanwu a kol. [32] stanovovali vlastnosti poľnohospodárskej pôdy v tropickom prostredí, pričom sa zamerali aj na ťažké kovy prítomné v pôde. V tomto prípade sa koncentrácie ťažkých kovov stanovili použitím 20 ml konc. HNO₃, v ktorej sa 10 g pôdy lúhovalo počas 2 hodín pomocou refluxu. Extrakt sa prefiltroval s použitím filtračného papiera Whatman 542 a doplnil sa do 25 ml s MilliQ vodou v odmerných bankách obsahujúcich 1 ml 2 hm. % chloridu lanthanitého. Nahromadenie ťažkých kovov má za následok degradáciu pôdy a narušuje normálne fungovanie ekosystémov.

A.B. Syuhada a kol. [29] skúmali vplyv zmeny biouhlia na chemické vlastnosti a príjem živín kukurice v piesočnatej pôde Podzol. V experimente sa aplikovali štyri dávky biouhlia (0, 5, 10 a 15 g/kg) a dve rýchlosti anorganického hnojiva (0 a lokálne odporúčané množstvo pre kukuricu). Hodnoty pH biouhlia sa získali trepaním 1,5 hod. 1 g biouhlia v 20 ml destilovanej vode. Celková koncentrácia živín sa stanovila po vylúhovaní mikrovlnným systémom. Koncentrácie K, Ca a Mg sa potom stanovili pomocou ICP/OES. Štúdia ukázala, že aplikácia biouhlia pri rôznych dávkach do piesočnatých Podzolov lineárne zvýšila pH pôdy a súčasne došlo k poklesu Al. Zistilo sa, že príjem N a K sa s pridaním biouhlia lineárne zvyšuje, zatiaľ čo u príjmu Ca a Mg nebol pozorovaný žiadny významný trend. Samotná aplikácia biouhlia však nie je schopná dodávať dostatok živín pre zdravý rast kukurice, preto by sa malo pridávať v kombinácii s anorganickým alebo organickým hnojivom [29].

V ďalšej štúdiu, kde sa sledoval vplyv aplikácie biouhlia na fyzikálne a hydraulické vlastnosti ílovitej pôdy, bolo použitých päť typov dávkovania biouhlia (0; 5; 10; 20; 30 g biouhlia na 1 kg pôdy).

V porovnaní s referenčnými hodnotami v literatúre a pre študovanú ílovitú pôdu, výsledky ukázali, že nadmerná koncentrácia biouhlia môže spôsobiť nerovnováhu medzi kvapalnou a plynnou fázou. Vyplýva to zo zistených výsledkov relatívnej pôdnej kapacity, ktoré boli nižšie ako kritický limit 0,6. Kým dávka 10 g na 1 kg zlepšila relatívnu pôdnu kapacitu, čím sa vytvorila optimálna rovnováha medzi vodou a vzduchom, 30 g na 1 kg ju výrazne zhoršila, čo viedlo k nedostatku vody pre poľnohospodárske pôdy [33].

Aplikácia biouhlia do pôdy má viacero výhod pre poľnohospodárstvo. Limitujúcimi faktormi sú zdroj biomasy, teplota pyrolýzy, aplikačná dávka a jej ekonomická uskutočniteľnosť. Jedným z pozitív je schopnosť zvýšiť stabilitu pôdneho agregátu a kapacitu zadržiavania vody, pričom túto vlastnosť ovplyvňuje veľkosť častíc, koncentrácia a hĺbka aplikácie biouhlia. Veľkosť častíc v rozmedzí 0,5–1,0 mm dokáže zvýšiť kapacitu zadržiavania vody v piesočnatej pôde. Vhodná hĺbka aplikácie sa pohybuje okolo 4–6 cm. V experimentálnej štúdií vykonanej Kameyama a kol. [34] v roku 2016 sa ukázalo, že koncentrácie biouhlia väčšie ako 3 % boli schopné zvýšiť kapacitu zadržiavania vody v ílovitých pôdach o 60 %. Priemerná doba zdržania biouhlia sa odhaduje na viac ako 3000 rokov. To naznačuje, že biouhlie je pomerne stabilné, s veľmi nízkymi rýchlosťami rozkladu v pôde [35].

Úspech aplikácie biouhlia sa zaznamenal aj v prípade zníženia príjmu toxických kovov z pôdy ako Pb, Cd a As rastlinami. Dôvodom je adsorpcia kovov na záporne nabitý povrch biouhlia. Menšie častice biouhlia imobilizujú kovy v pôde, čo je spôsobené jeho zväčšenou plochou. Najväčší vplyv na príjem látok rastlinami v súvislosti s aplikáciou biouhlia, majú suroviny z ktorých je biouhlie. Napríklad použitím biouhlia vyrobeného z tabakových stoniek došlo k efektívnejšiemu zníženiu príjmu látok ako v prípade výroby z tiel z ošípaných. Aplikácia biouhlia môže tiež znižovať príjem niektorých chemikálií ako sú pesticídy, PAHs a liečivá rastlinami [35].

Napriek mnohým štúdiám, ktoré preukazujú výhody aplikácie na kvalitu pôdy, rast a výťažok rastlín, úloha biouhlia v poľnohospodárskych pôdach je stále diskutabilná. Prídavok biouhlia do pôdy je často obmedzený na špecifické podmienky. Dôležité je zistiť potenciálne škodlivé účinky biouhlia na poľnohospodárske pôdy, ktoré by mohli nastať v ich reálnych aplikáciách [35].

4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

4.1 Použité prístroje, pomôcky a chemikálie

4.1.1 Chemikálie

- Hydroxid sodný p.a. (PENTA s.r.o., Chrudim)
- Kyselina o-fosforečná 85 % (PENTA s.r.o., Chrudim)
- Hydrogenfosforečnan disodný dodekahydrát p.a. (Lach-Ner, s.r.o., Neratovice)
- Dihydrogenfosforečnan sodný dihydrát p.a. (Lach-Ner, s.r.o., Neratovice)
- Biouhlie (Sennenderde GmbH, Rakúsko)
- Vzorka kambizeme z lokality Březová nad Svitavou

4.1.2 Prístroje a pomôcky

- váhy d=0,01 g (Denver Instrument, Germany)
- váhy d=0,001 g SCALTEC (Scaltec Instruments, Germany)
- trepačka Vibramax 100 (Heidolph Instruments, Germany)
- pH meter a konduktometer (Mettler Toledo, Switzerland)
- UV-VIS spektrometer Hitachi U-3900H (Hitachi High Technologies America, Inc)
- Elementárny analyzátor CHNS/O EA3000 (EuroVector Instruments and Software)
- Termogravimetrický analyzátor TGA Q5000 (TA instruments)
- Optický emisný spektrometer s indukčne viazanou plazmou Jobin Yvon Ultima 2 (Horiba Scientific Ltd., FR)
- magnetická miešačka MK 418, fy NÜVE
- Hmotnostný spektrometer Pegasus III (LECO, USA)
- Plynový chromatograf Agilent Technologies 6890 (Agilent, USA)
- SPME vlákno Supelco® (Sigma-Aldrich, US)
- bežné laboratórne sklo a pomôcky

4.1.3 Charakteristika použitej pôdy

Pôda použitá v tomto experimente je z oblasti Březová nad Svitavou (Pardubický kraj, okres Svitavy, Česká republika). Krajina je významne ovplyvnená ľudskou činnosťou. Odber vzoriek pôdy bol vykonaný 10. novembra 2012. Vyhovuje požiadavkám ČSN ISO 10 381-6 [36, 37].

Tabuľka 1: Základná charakteristika použitej pôdy [37]

Hodnotené parametre	Hodnoty	Jednotky
Suchá hmota	92,73	%
C _{ox}	1,1689	%
N _{tot}	1840	mg/kg
C _{hwe}	0,6010	mg/kg
pH H ₂ O	6,74	-
pH KCl	5,74	-
P	139,2	mg/kg
K	366,3	mg/kg
Ca	3683	mg/kg
Mg	189,6	mg/kg

4.2 Metódy

4.2.1 Úprava vzoriek biouhlia

Na analýzu porovnania vlhkosti, obsahu organickej hmoty a anorganických prímiesí sa použili dve formy biouhlia. Biouhlie bolo prevedené cez sýto o veľkosti ôk 2 mm. Prvá forma predstavovala jemnú frakciu, ktorá prešla cez sýto (častice pod 2 mm). V druhom prípade sa použila hrubšia frakcia biouhlia s časticami nad 2 mm. Z každej formy sa odobral 1 g biouhlia do Eppendorfovej skúmavky pre následnú charakterizáciu pomocou elementárnej a termickej analýzy.

4.2.2 Elementárna a termogravimetrická analýza biouhlia a pôdy

Celkový obsah organickej hmoty, nespáliteľného podielu (tzv. popol) a vlhkosti vzoriek sa určovala pomocou termogravimetrickej analýzy na TGA Q5000. Nastavenie merania bolo nasledujúce: rozsah teplôt 25–1000 °C, rýchlosť ohrevu 10 °C/min, prostredie: kyslíková atmosféra. U použitých vstupných surovín bol obsah základných organických prvkov C, H, N, S a O určený pomocou CHNS/O analyzátoru EA3000.

4.2.3 Vylúhovanie biouhlia a pôdy

V prvej fáze kadičkovej metódy sa pripravilo sedem zásobných roztokov pufrov o pH = 3, 4, 5, 7, 9, 10, 11. Posledným zásobným roztokom bola mili Q voda. Kvôli vyhodnoteniu merania boli zmerané hodnoty pH a konduktívít zásobných roztokov. Samotný experiment sa začal tým, že sa do ampuliek² pridalo dané množstvo biouhlia o hmotnosti 0,5 g a následne sa napipetovalo 10 ml z každého zásobného roztoku po piatich opakovaníach. Použité biouhlie sa pred experimentom upravilo tak, že najprv sa previedlo cez sito o veľkosti ôk 2 mm a následne sa rozdrvilo v trecej miske. Vzorky sa nechali vylúhovať týždeň na trepačke a následne boli prefiltrované cez filtračné papiere. Pevné zvyšky na povrchu filtra sa umiestnili do sušiarne na dobu 2 dni pri nastavenej konštantnej teplote 45 °C. Hmotnosť pevných zvyškov sa zmerala pred a po sušení. Pomocou výpočtov sa zistil stupeň napučievania pre jednotlivé vzorky. Obdobným spôsobom sa pripravili vzorky na štúdium vylúhovania látok z pôdy. U získaných vylúhovaných extraktov bolo namerané pH, konduktivita a následne boli analyzované pomocou UV-VIS, ICP/OES a GC-MS.

4.2.4 Extrakcia látok z komplexu biouhlie – pôda

Biouhlie sa aplikovalo do pôdy dvomi spôsobmi. Oba vzorky obsahovali 300 g kambizeme a 6 g biouhlia. Prvý spôsob aplikácie obsahoval biouhlie, ktoré bolo prevedené cez 2 mm sito (častice pod 2 mm) a následne zhomogenizované s kamizemou. Druhý spôsob aplikácie obsahoval biouhlie zložené z väčších kúskov (častice nad 2 mm), ktoré sa uložilo do priedušného vrecúška z polyetylénu tvaru štvorca o strane dlhej 7,5 cm. Obe zmesi sa následne navlhčili destilovanou vodou pomocou stričky a vložili sa do exikátora naplneného destilovanou vodou (na zachovanie konštantnej vlhkosti vzorku počas experimentu). Zmesi boli vystavené tomuto prostrediu približne 90 dní.

4.2.5 UV-VIS spektrometria

Vylúhované extrakty sa podrobili analýze UV-VIS spektrometrii pomocou prístroja Hitachi U-3900H. Meranie prebehlo v rozmedzí vlnových dĺžok od 900 nm do 200 nm. Ako baseline sa použili jednotlivé zásobné roztoky pufrov a mili Q vody. Použité boli kremenné kyvety s optickou dráhou 1 cm.

4.2.6 Analýza pomocou ICP/OES

Pred samotnou analýzou sa jednotlivým vzorkám znížila hodnota pH na 3 zriedenou kyselinou fosforečnou. Následne sa 5 ml vzorku odpipetovalo do 25 ml odmernej banky, ktorá sa doplnila po rýsku deionizovanou vodou. Kalibračné roztoky potrebné na kalibračnú krivku sa pripravovali na

² česky vialky

stanovenie prvkov K, Ca, Mg, Fe, Cd, Al, As, Pb, Cu. Tie sa pripravili v koncentráciách 10 mg/l, 50 mg/l a 100 mg/l. Do 10 ml odmernej banky bolo napipetovaných 2 ml zo zásobného roztoku pufru o pH=3. Následne sa pridali štandardy vo vyššie uvedených koncentráciách. Odmerná banka bola doplnená po rysku zásobným roztokom pufru o pH=3. Na prípravu blanku sa použila 25 ml odmerná banka, ktorá obsahovala 5 ml zásobného pufru o pH=3 a bola doplnená po rysku deionizovanou vodou.

Tabuľka 2: Parametre nastavené pri prístroji Jobin Yvon Ultima 2

Výkon	1300	W
Otáčky pumpy	15	ot/min
Prietok plazmového plynu	15	l/min
Prietok tieniaceho plynu	0,5	l/min
Tlak na zmlžovači	3	bar
Detektor	fotonásobič	

Tabuľka 3: Limity detekcie

Prvok	[mg/l]	Prvok	[mg/l]
As	0,1	K	0,15
Al	0,04	Ca	0,001
Cd	0,01	Fe	0,01
Mg	0,005	Cd	0,01
Cu	0,05		

4.2.7 Analýza pomocou GC-MS

Použitou technikou bola SPME. Jednotlivé vzorky boli preliate do ambuliek² so septami. Vodná kúpeľ sa vyhriala na teplotu 60 °C, pričom sa udržiavala jej hodnota konštantná. Vzorka sa dala zahriať do vodnej kúpele na 10 minút. Následne sa cez septum napichlo vlákno 50/30 µm DVB/CAR/PDMS StableFlex/SS (1 cm) Gray/plain. Vlákno 30 minút adsorbovalo prchavé zložky z plynnej fáze nad vzorkom v kvapalnej fáze (headspace konfigurácia). Po uplynutí tejto doby nasledovalo samotné meranie, kedy sa vlákno zapichlo do kolóny.

Tabuľka 4: Parametre nastavené na plynovom chromatografe

Kapilárna kolóna	RTX-5Sil MS (30 m× 0,25 mm× 0,25 µm)	
Inlet	250	°C
Teplota transfer line	270	°C
Doba desorpcie	300	s
Nástriek	splitless	
Prietok nosného plynu (He)	1	ml/min
Teplotný program	počiatočná teplota 50 °C s výdržou 1 min; nárast teploty 15 °C/min do 300 °C s výdržou 5 min	

Tabuľka 5: Parametre nastavené na hmotnostnom spektrometri

Rozsah m/z		30–500	
Rýchlosť zberu dát	15		spektier/s
Napätie na detektore	1800		V
Iónový zdroj	250		°C
Ionizátor		Elektrónová ionizácia	
Analyzátor		TOF (analyzátor času letu)	

5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Kapitola je zameraná na štúdium vplyvu biouhlia na vlastnosti pôdy. Vplyv je rozdelený na dva pohľady a to na organickú hmotu, ktorou sa zaoberá podkapitola 5.2. Podkapitola 5.3 sa zaoberá látkami, ktoré sa vylúhujú z komplexu biouhlie – pôda. V súvislosti s dávkovaním biouhlia do pôdy sa zaoberá kapitola 3, kde sa vyvodil záver, že dávkovanie predstavuje hodnotu 20 g/kg. Ako bolo spomenuté v tejto kapitole, je potrebné uskutočniť experimenty, aby sa zistil vplyv biouhlia na pôdu, ktorý by mohol byť používaný na poľnohospodárske účely [35].

5.1 Charakterizácia vstupných materiálov

Na docielenie vyššie uvedených bodov bolo potrebné uskutočniť charakterizáciu vstupných materiálov pomocou EA a TGA.

5.1.1 Biouhlie

Cieľom analýzy bolo porovnanie dvoch foriem biouhlia, pričom sa študovala vhodná aplikačná forma. Pomocou termogravimetrickej analýzy sa zisťoval úbytok hmotnosti biouhlia so zvyšujúcou sa teplotou prostredia. Výsledky tohto porovnania sú znázornené na obrázku 5. Z termogravimetrickej analýzy bola určená vlhkosť vzoriek, obsah organické hmoty a popola. Vlhkosť sa zo záznamu stanovuje ako úbytok hmotnosti vzorku pri cca 110 °C, obsah popola ako nespálený zostávajúci materiál nad cca 600 °C. Obsah organické hmoty je dopočítaný zo vzorca:

$$w_{org}=100-w_{popol}-w_{vlhkosť} \quad (1)$$

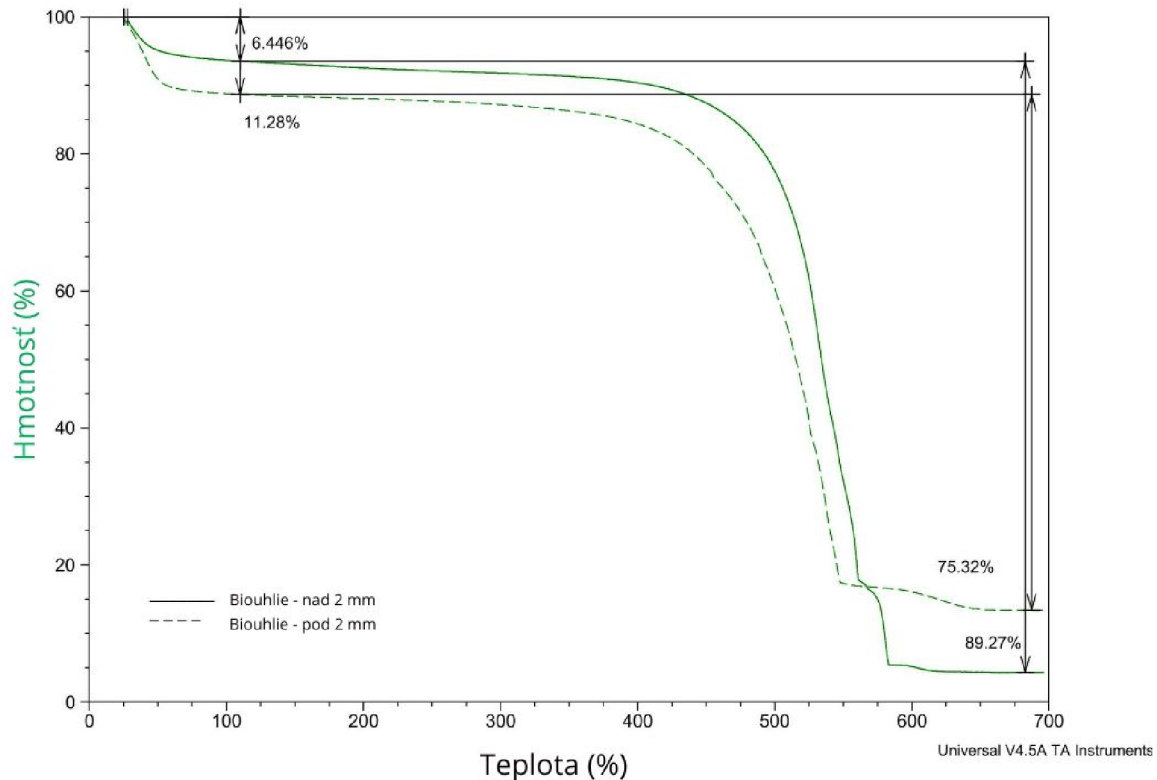
V prípade biouhlia, ktoré sa upravilo prevedením cez 2 mm sito, bol konečný obsah zvyškov popola vyšší ako v prípade biouhlia nad 2 mm. Jemnejšia frakcia obsahuje väčšie množstvo anorganických solí, avšak tento rozdiel nie je veľký. Obe formy sú zameniteľné a je možné ich aplikovať. Z praktického hľadiska je optimálnym spôsobom aplikácie biouhlia kompaktné častice s priemerom nad 2 mm.

Tabuľka 6: Elementárna analýza biouhlia a kambizeme

Vzorka	Vlhkosť	Popol	hm. %				
			C	H	N	S	O
Biouhlie – pod 2 mm	11,300	13,600	69,254	0,545	0,561	0,000	4,741
Biouhlie – nad 2 mm	6,470	4,360	76,840	0,323	0,458	0,000	11,549
Kambizem	0,599	96,699	0,875	0,219	0,115	0,000	1,493

Tabuľka 7: Elementárna analýza biouhlia a kambizeme (atómové hmotnosti)

Vzorka	% at.				
	C	H	N	S	O
Biouhlie – pod 2 mm	86,802	8,135	0,603	0,000	4,461
Biouhlie – nad 2 mm	85,614	4,288	0,438	0,000	9,660
Kambizem	18,601	55,477	2,090	0,000	23,832

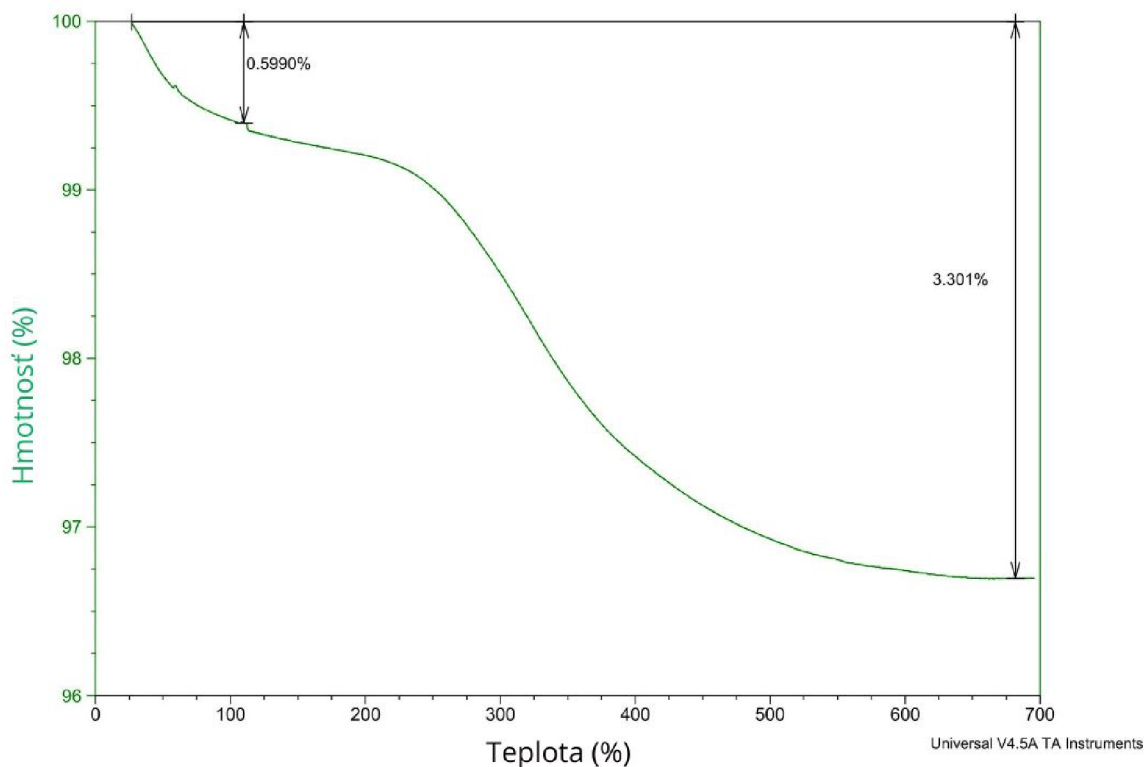


Obrázok 5: Výsledok termogravimetrickej analýzy biouhlia

Obsah popola kambizeme je 96,7 hm. % z čoho vyplýva jej prevládajúca anorganická povaha, keďže množstvo organických látok, ktoré je 2,7 hm. %, je výrazne menší. Porovnaním obsahu organických látok biouhlia (75,1 a 89,2 hm. %) a kambizeme znamená, že biouhlie obsahuje väčšie množstvo organickej hmoty. Z tohto dôvodu by biouhlie mohlo zvýšiť obsah organickej hmoty v pôde. V tabuľke 6 sa nachádza hmotnostný obsah jednotlivých prvkov zastúpených v organickej hmote. Keďže prvky sa líšia hmotnosťami, boli hodnoty prepočítané pomocou ich atómových hmotností pre reálnu predstavu zastúpenia prvkov v organickej hmote.

5.1.2 Kambizem

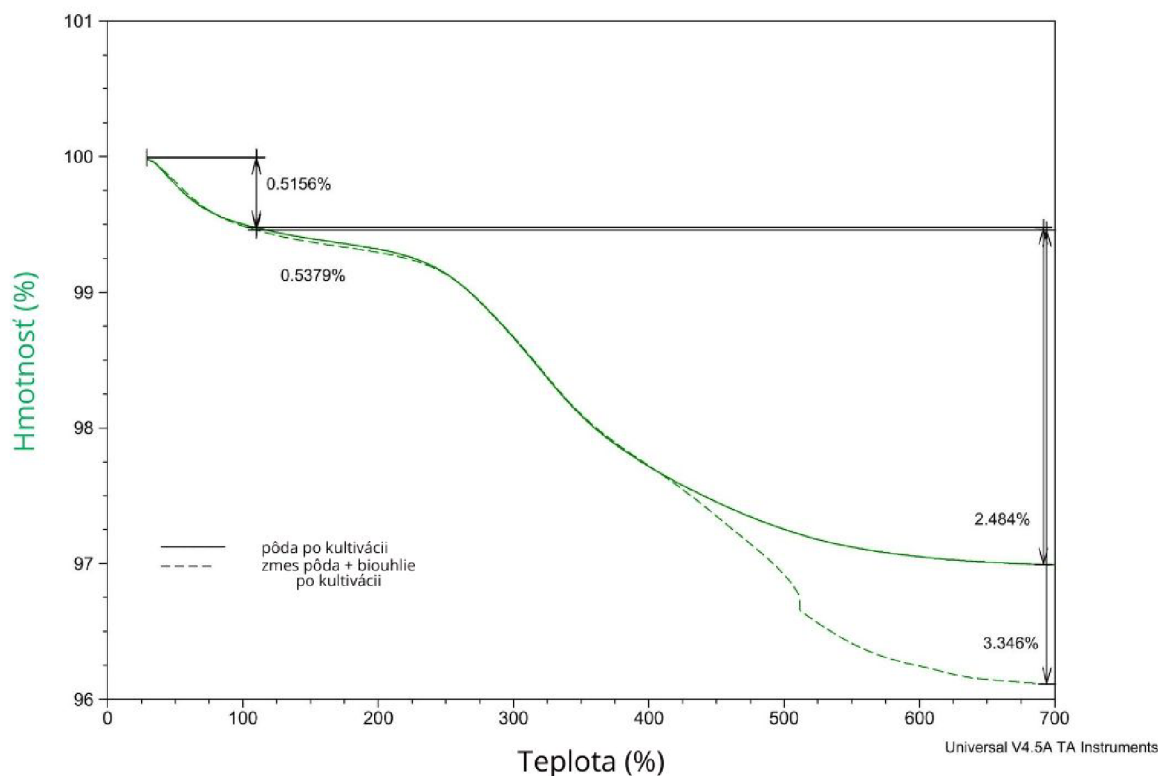
Základná charakterizácia modelového vzorku pôdy je uvedená v tabuľke 6 a tabuľke 7 resp. na obrázku 6. Ako už bolo spomenuté vyššie, v prípade kambizeme sa väčšina popola, čiže anorganických látok uchovala okolo 96,7 hm. % a 2,7 hm. % organických látok prešlo premenou na iné formy. Zbytok hm. % predstavuje vlhkosť. Vysoký obsah popola u kambizeme je daný jej chemickým zložením, keďže pôdy sú tvorené pôdnymi horninami [19].



Obrázok 6: Výsledok termogravimetrickej analýzy kambizeme

5.2 Vplyv biouhlia na obsah a kvalitu organickej hmoty v pôde

Cieľom kapitoly je posúdiť vplyv aplikácie biouhlia na obsah organickej hmoty v pôde. Pre tieto účely sa pripravili kultivačné experimenty, kedy sa biouhlie aplikovalo do pôdy v dvoch formách. V prvom prípade bola dávka biouhlia (veľkosť častíc pod 2 mm) zhomogenizovaná s pôdou. V druhom boli kúsky biouhlia (veľkosť nad 2 mm) aplikované do pôdy prostredníctvom priedušného vrecúška z polyetylénu. Analyzované zmesi pôd sa kultivovali približne 90 dní po aplikácii biouhlia v exikátore. Získané výsledky z termogravimetrickej analýzy sú graficky znázornené na obrázku 7. Predpokladom bol vplyv na obsah organickej hmoty pôdy, ktoré spôsobia látky vylúhované z biouhlia. Hodnota organickej hmoty v hm. % pri zmesi biouhlia s pôdou po kultivácii vzrástla o cca 1 hm. %, čo je spôsobené zhomogenizovaním. Naopak v prípade druhej formy aplikácie (priedušné vrecúško z polyetylénu), táto zmena nie je badateľná. Obsah odparenej vody biouhlia po kultivácii je nižší ako v analýze pred kultiváciou. Dôvodom je, že vzorka biouhlia po kultivácii sa nachádzala 2–3 dni v sušiarňi pri teplote 40 °C. Zameraním sa na obsah popola a vlhkosti u pôd pred a po kultivácii nedochádza k viditeľnej zmene. Hodnoty v prípade pôdy aj biouhlia sa líšia minimálne. Na pozorovanie väčších zmien by bolo potrebné uskutočniť dlhšie trvajúce kultivačné experimenty.



Obrázok 7: Vzorka zmesi kambizem a biouhlie po kultivácii

Tabuľka 8: Porovnanie vlhkosti a obsahu popola biouhlia pred a po kultivačnými experimentami

		Vzorka		
		Biouhlie – pod 2 mm	Biouhlie – nad 2 mm	Biouhlie po kultivácii
Vlhkosť		11,300	6,470	2,735
Popol	hm. %	13,600	4,360	6,165
Organická hmota		75,100	89,170	91,100

Tabuľka 9: Porovnanie vlhkosti a obsahu popola kambizeme pred a po kultivačnými experimentami

		Vzorka		
		Kambizem	Kambizem zo zmesi po kultivácii	Kambizem po kultivácii
Vlhkosť		0,599	0,538	0,516
Popol	hm. %	96,699	96,116	97,000
Organická hmota		2,702	3,346	2,484

5.3 Vplyv pH na vylúhovanie látok z komplexu biouhlie-pôda

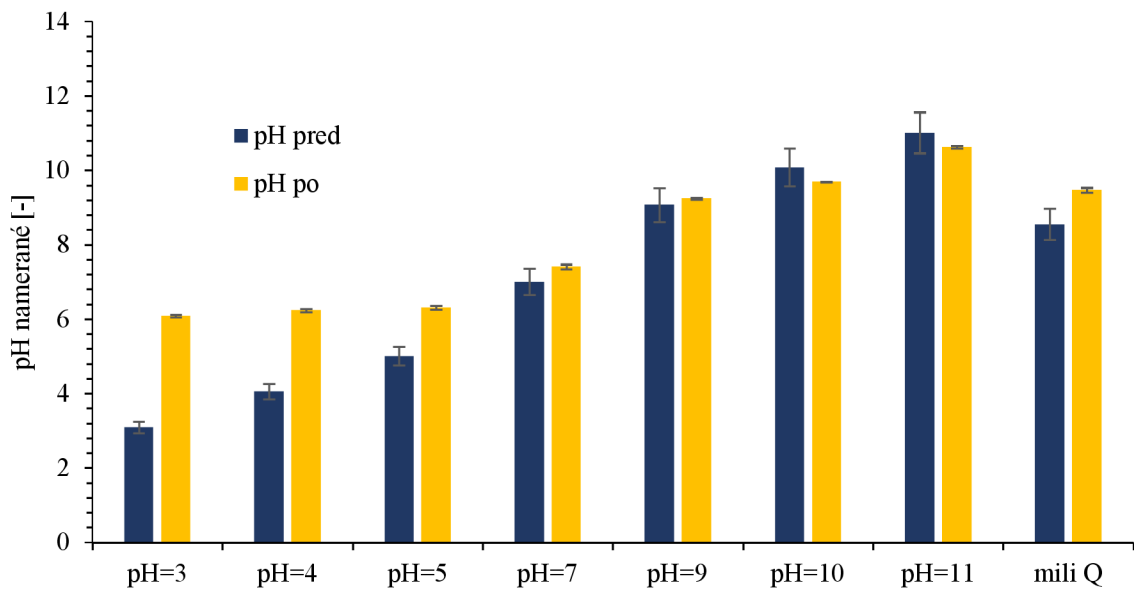
Po charakterizácii základných zložiek po kultivácii sa dôraz kladie na látky, ktoré boli kultiváciou získané vylúhovaním v zásobných roztokoch pufrov o rôznej hodnote pH a miliQ vode. Podkapitola 5.3.1 a 5.3.2 sa zameriavajú na látky, ktoré sa vylúhovali z kambizeme a biouhlia pred kultivačnými

experimentami. Takto získané dáta sa následne porovnávali s dátami získanými po kultivačných experimentoch, ktoré sa nachádzajú v podkapitole 5.3.3.

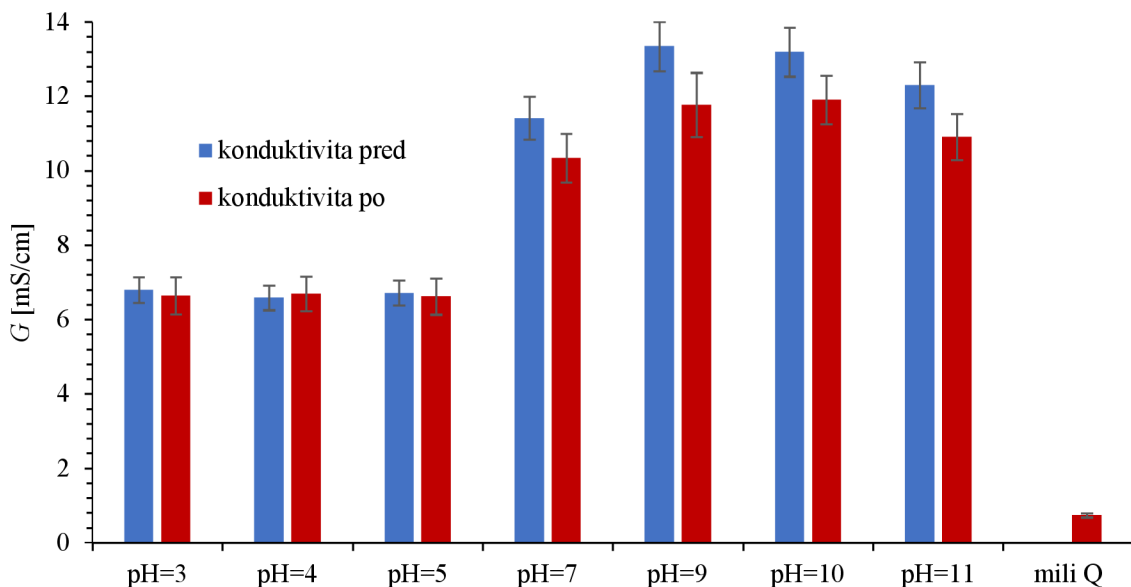
5.3.1 Vylúhovanie látok z biouhlia

Kľúčovou fyzikálnou veličinou pojednávajúcou v tejto bakalárskej práci je hodnota pH. Meranie pH výluhov biouhlia sa nachádzajú na obrázku 8. Hodnoty pH biouhlia sa po vylúhovaní v daných pufroch s kyslým charakterom zvyšovala k hodnote 7 a v prípade pH=10 a pH=11 došlo k zníženiu pH po vylúhovaní biouhlia. Vyhodnotením sa dá usúdiť, že dané biouhlie má pH v rozmedzí približne 6–11. Z predošlých skúmaní sa môže konštatovať, že má skôr zásaditý charakter [8]. V prípade nameranej konduktivity dochádzalo väčšinou k jej znižovaniu v porovnaní hodnôt konduktív meraných pred a po vylúhovaní biouhlia.

Meraná konduktivita vzoriek sa v kyslej oblasti veľmi nemenila, čo naznačuje, že sa z biouhlia žiadne látky neuvolňovali, ani sa nesorbali alebo bol tento systém v rovnováhe. V meranej oblasti nad pH=7 vodivosť trochu klesala, čo skôr naznačovalo sorpciu iónov na biouhlie z roztokov pufrov.

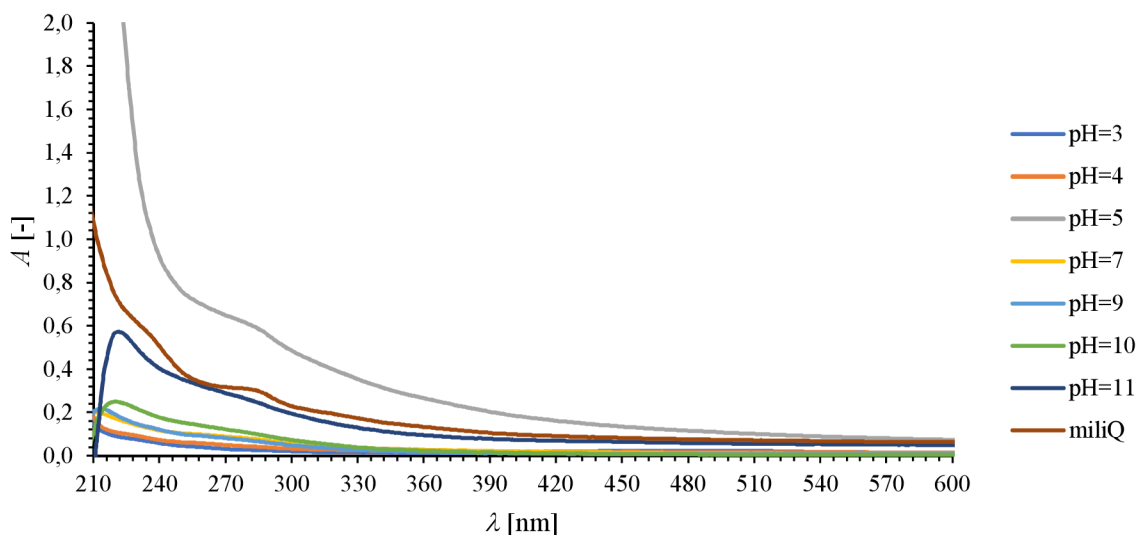


Obrázok 8: Porovnanie zmien pH vzoriek výluhov biouhlia pred a po vylúhovaní vzoriek



Obrázok 9: Porovnanie zmien konduktivity vzoriek výluhov biouhlia pred a po vylúhovaní vzoriek

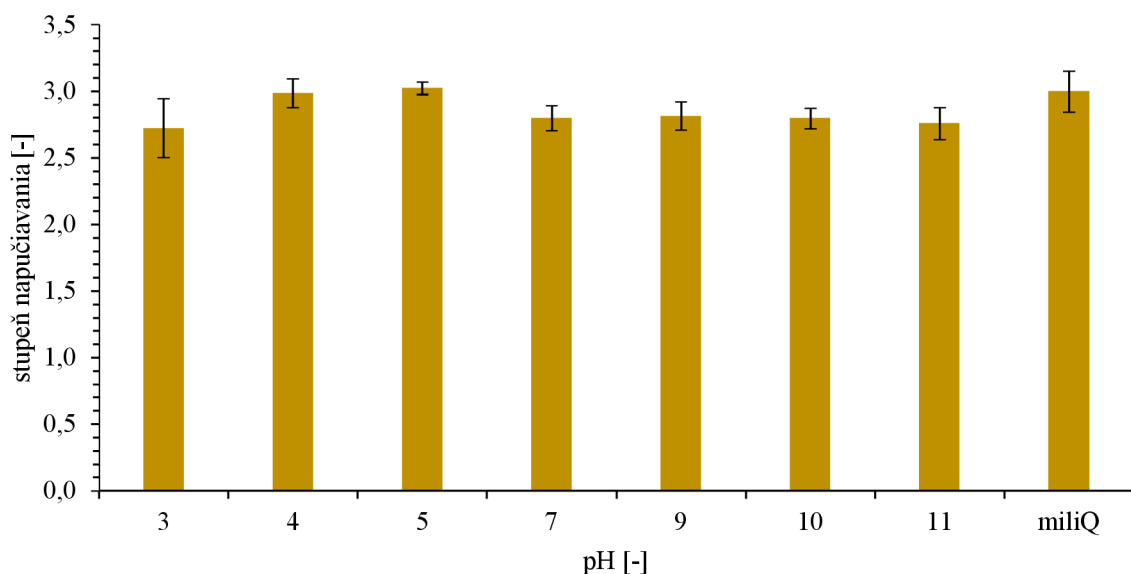
Analýzou UV-VIS spektrometrie všetky vzorky biouhlia absorbovali svetlo pri nízkych vlnových dĺžkach. Tento fakt má súvislosť s obsahom organickej hmoty, ktorá absorbuje svetlo pri nízkych vlnových dĺžkach a maximum dosahuje pri 210 nm. Zároveň vplyv na UV-VIS spektrum má pH, keďže organická hmota je rozpustná v zásaditom prostredí. Z kriviek sú zrejmé intenzívnejšie maximá absorbancii u hodnôt pH=11 a 10. Pri výluhu o pH=5 nastalo k zrážaniu častíc, čo spôsobilo najväčší prírastok absorbancie. Vplyv pri meraní mohli mať aj iné koncentrácie fosforečnanov vo výluhu a v blanku.



Obrázok 10: UV-VIS spektra po vylúhovaní vzoriek biouhlia v rôznych prostrediach

V prípade stupňa napučievania, dosahovali všetky vzorky biouhlia hodnoty nad 2,5. Pomerne vysoký stupeň napučievania umožňuje biouhliu použitie v aplikáciách ako sorbent, keďže je to pórovitý materiál. Na výpočet bola použitá nasledujúca rovnica:

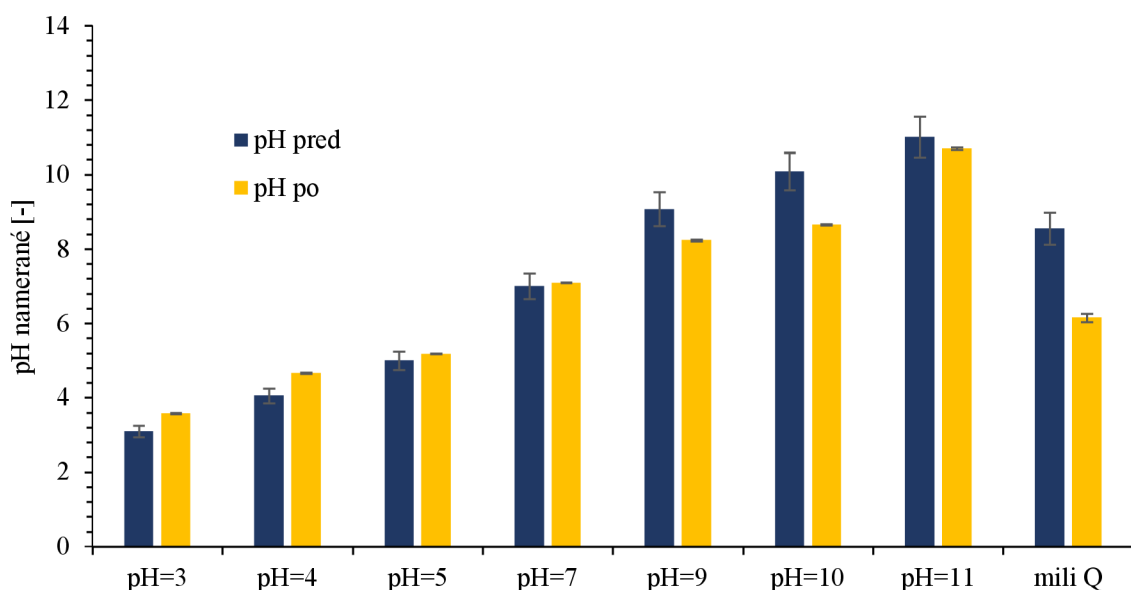
$$Q = \frac{m_{\tau} - m_0}{m_0} \quad (2)$$



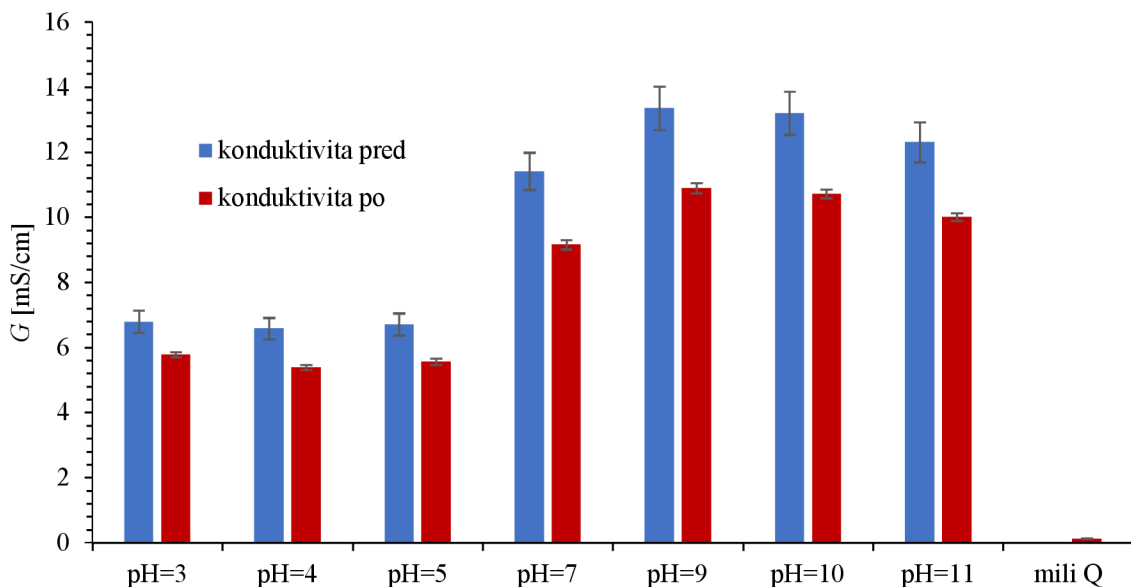
Obrázok 11: Stupne napučíavania biouhlia v rôznych prostrediach

5.3.2 Vylúhovanie látok z pôdy

Po charakterizácii výluhov biouhlia nasleduje charakterizácia výluhov kambizeme, ktoré boli podrobené tým istým analýzám. Namerané hodnoty po vylúhovaní v pufoch kyslého charakteru sa mierne líšili od hodnôt pH základných pufov. Najväčší rozdiel hodnôt preukazuje pH=11, kde sa čiastočne mohli rozpustiť organické látky a následne ovplyvniť pH meraných vzoriek. Celkové pH kambizeme je pravdepodobne v kyslej až neutrálnej oblasti. Kambizeme sú charakteristické svojou pôdnou kyslosťou [19], ktorá sa preukázala aj v tomto meraní. Hodnoty konduktív, podobne ako u biouhlia, mali klesajúci charakter. V porovnaní poklesu konduktivity nameranej po vylúhovaní u biouhlia a kambizeme, hodnoty konduktív u kambizeme mali väčší charakter poklesu.

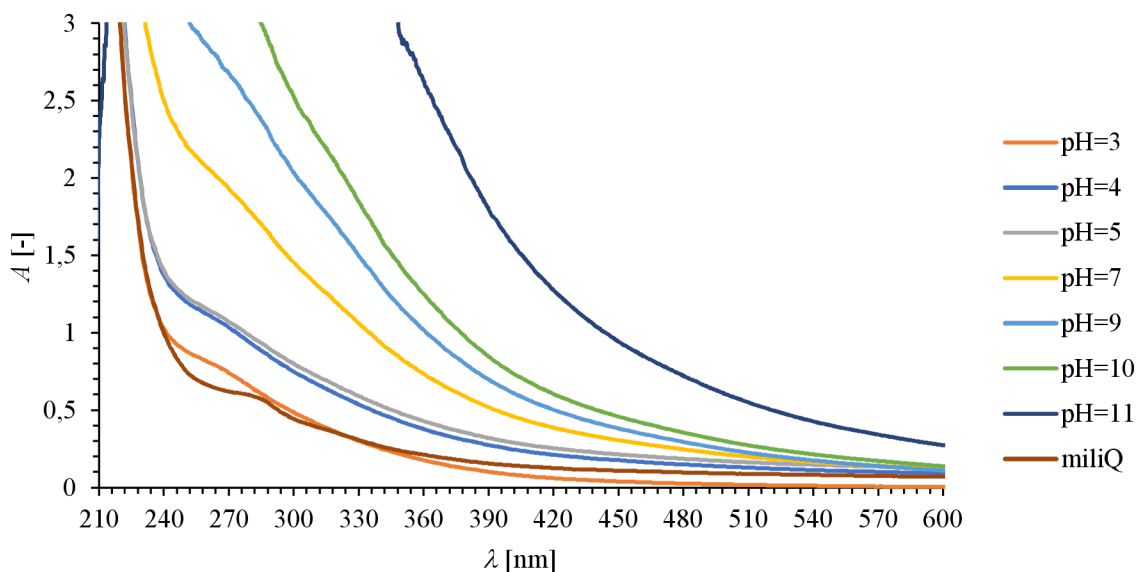


Obrázok 12: Porovnanie zmien pH vzoriek výluhov kambizeme pred a po vylúhovaní vzoriek



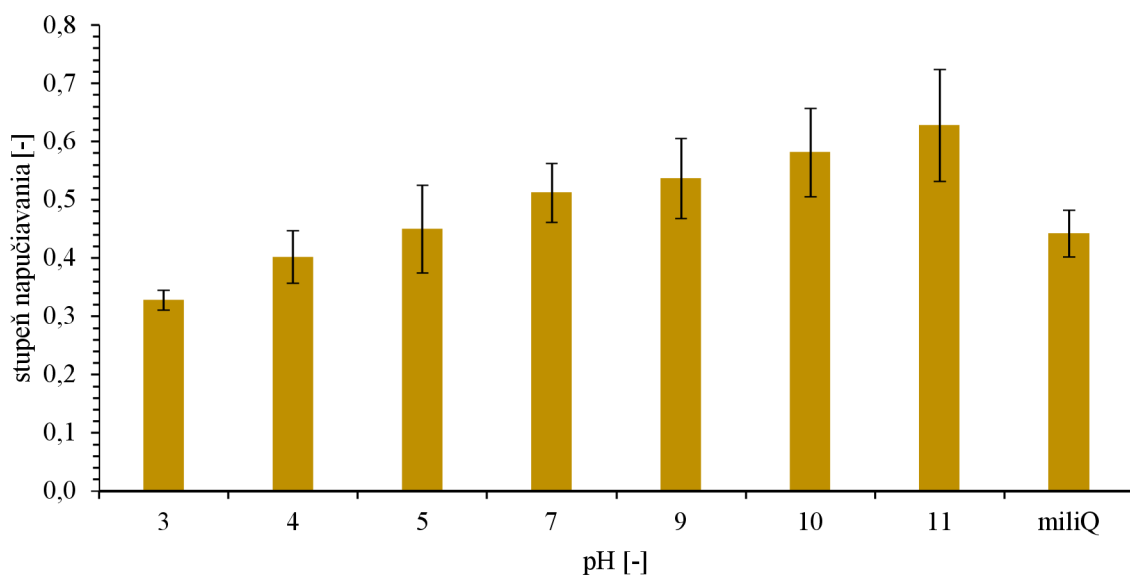
Obrázok 13: Porovnanie zmien konduktivity vzoriek výluhov kambizeme pred a po vylúhovaní vzoriek

Z UV-VIS spektra pre vzorky kambizeme je zrejmé, že k značnej absorpcii svetla došlo pri nízkych vlnových dĺžkach. U vzorky o pH=11 dochádzalo k najintenzívnejšej absorpcii žiarenia. V prípade kyslejších oblastí je absorpcia žiarenia menej intenzívna. Naopak s vzrastajúcim pH sa zvyšuje intenzita absorbovaného svetla. Súvisí to ako u UV-VIS analýze biouhlia s rozpúšťaním organickej hmoty.



Obrázok 14: UV-VIS spektra po vylúhovaní vzoriek kambizeme v rôznych prostrediach

V porovnaní napučievania kambizeme s obrázkom 11, ktorý nám udáva stupne napučievania biouhlia je možné pozorovať viditeľný rozdiel v ich hodnotách. Vyplýva z toho, že biouhlie môže niekoľkonásobne viac nasorbovať vodu do svojej pórovitej štruktúry. Kambizem dosahuje stupeň napučievania najvyššie hodnoty pri pH=11 a najnižšie pri pH=3. Stupeň napučievania úzko súvisí s chemickým zložením a charakterom štruktúry daných látok.



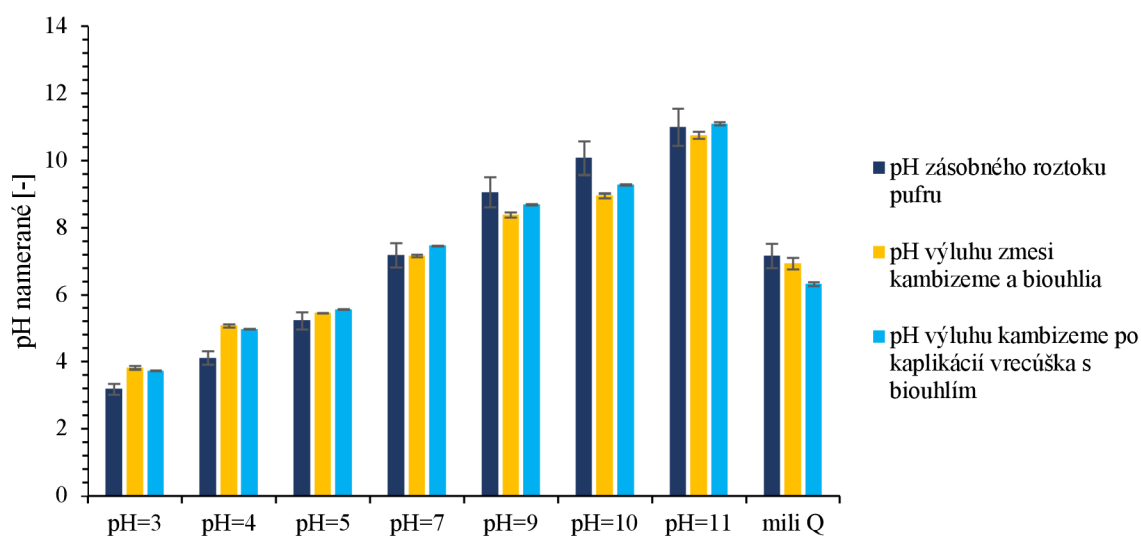
Obrázok 15: Stupeň napučíavania kambizeme v rôznych prostrediach

5.3.3 Vylúhovanie látok z komplexov biouhlie-pôda po kultivačných experimentoch

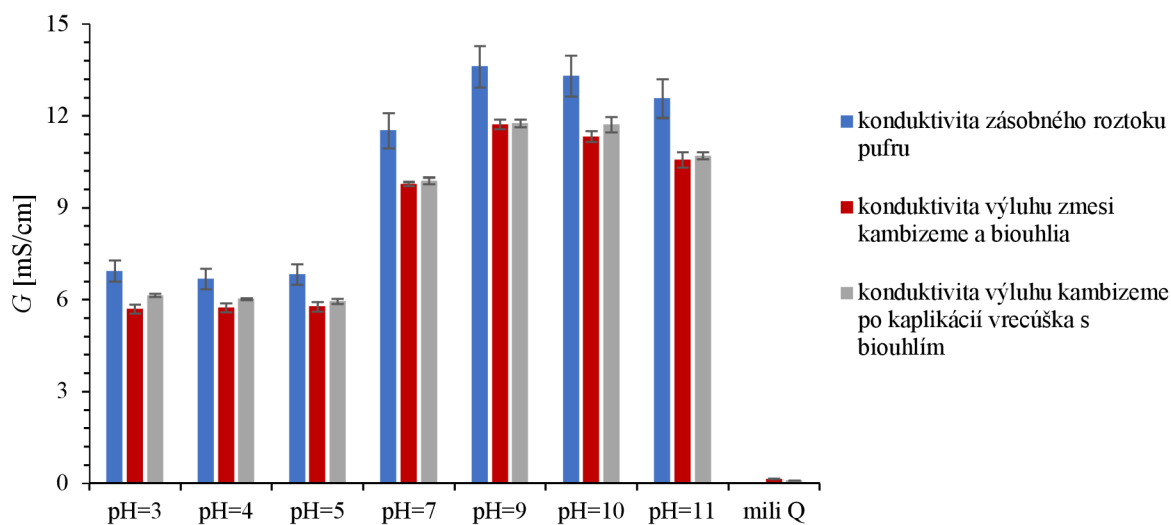
Ako bolo spomenuté vyššie, v tejto podkapitole sa bakalárska práca zameriava na látky vylúhované po kultivačných experimentoch. Najprv sa jedná o zmeny hodnôt pH a konduktivity a vplyv na UV-VIS spektrá. Následne sa pojednáva o prvkovej a molekulovej analýze výluhov vzoriek pred a po kultivácii.

a) Vplyv na pH a konduktivitu roztoku a UV-VIS analýza

Analýza pH vzoriek po kultivácii vykazuje pomerne rovnaký trend hodnôt ako v prípade výluhov vzoriek kambizeme na obrázku 12. Vzorky výluhov podrobených kultivačným experimentom v dvoch formách sa hodnotami značne nelíšia. V prípade konduktivity naberajú zásobné roztoky vyššie hodnoty ako výluhy po aplikácii biouhlia v dvoch formách. Taktiež ako u pH sa konduktivita vzoriek výluhov po kultivácii nelíši.

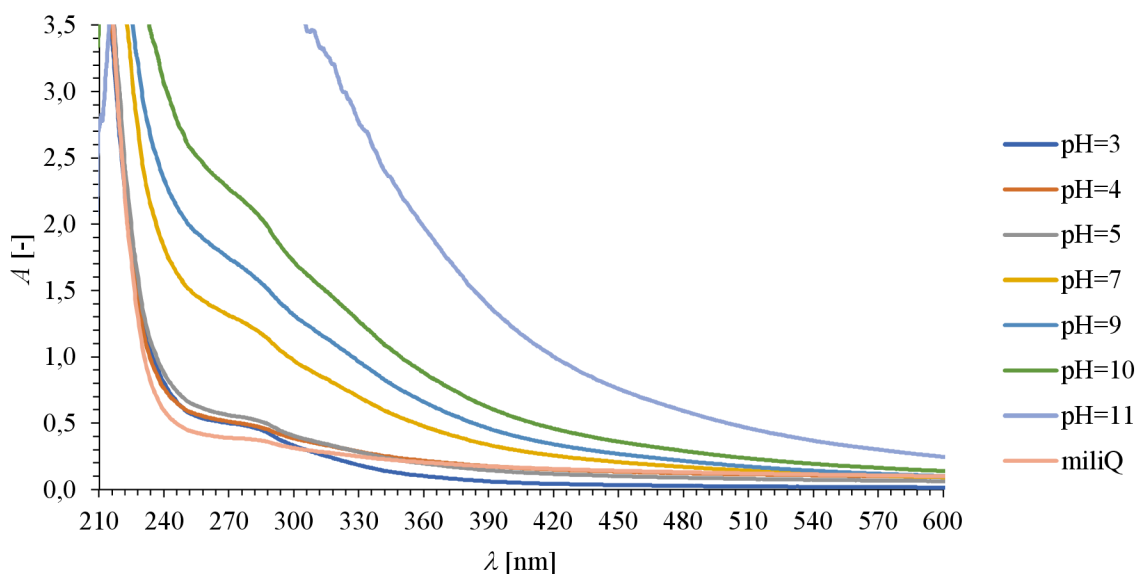


Obrázok 16: Porovnanie zmien pH vzoriek výluhov pred a po kultivácii



Obrázok 17: Porovnanie zmien konduktivity vzoriek výluhov pred a po kultivácii

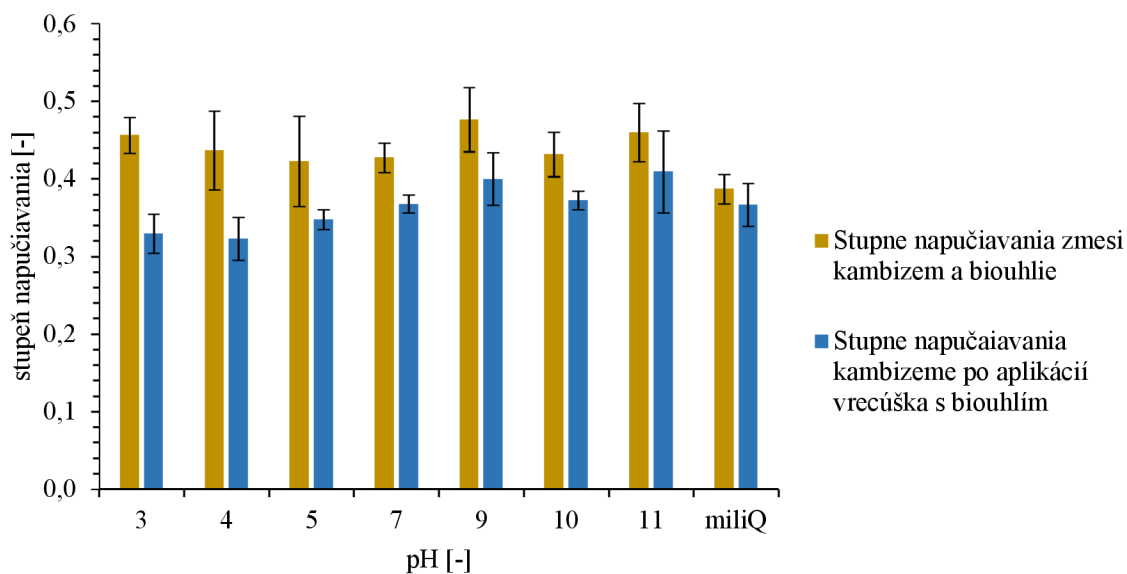
Po kultivačných experimentoch a zmeraniach vzoriek výluhov u oboch foriem aplikácie sa UV-VIS spektrá nelíšili. Z tohto dôvodu je v tejto časti uvedené spektrum, len jednej analyzovanej formy. Spektrum vzoriek výluhov po aplikácii biouhlia v priedušnom vrecúšku sa nachádza v prílohe 2. Keďže biouhlie ako aj kambizem obsahujú organické látky, dochádzalo k intenzívnej absorpcii svetla pri nízkych vlnových dĺžkach.



Obrázok 18: UV-VIS spektra po vylúhovaní vzoriek zmesi kambizeme a biouhlia v rôznych prostrediach

b) Vplyv na napučovanie

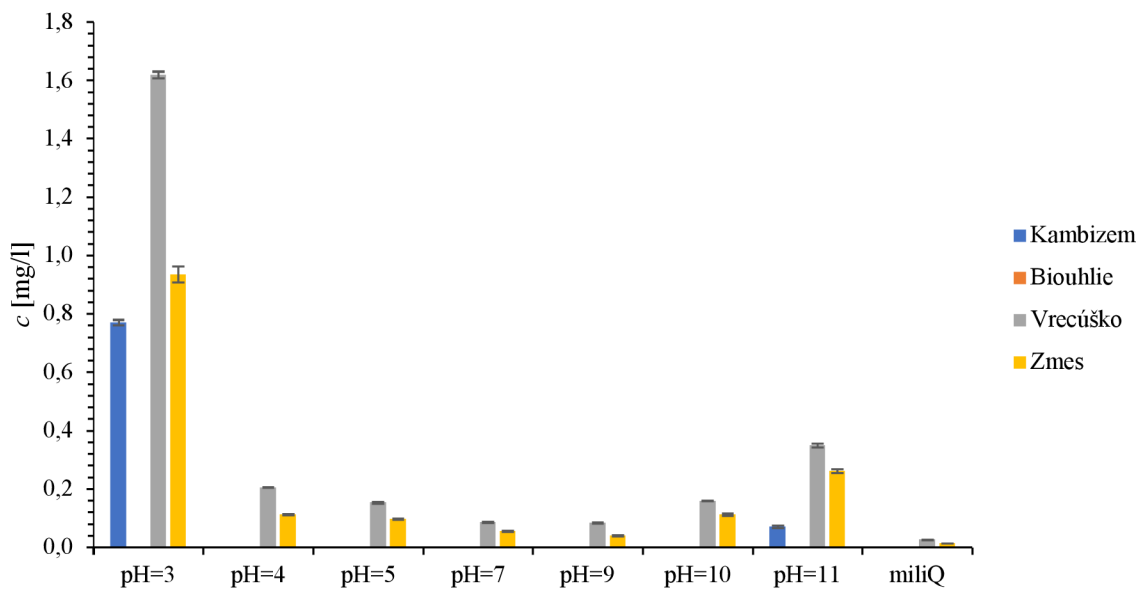
Pomocou rovnice (2) boli vypočítané hodnoty stupňov napučovania. Hodnoty pre zmes kambizeme a biouhlia na obrázku 19 sú pomerne väčšie ako hodnoty pre kambizem po aplikácii priedušného vrecúška s biouhlím. Rozdiel je spôsobený tým, že zmes obsahovala samotné biouhlie, ktoré má z predošlých experimentov uvedených v podkapitole 5.3.1 hodnoty stupňov napučovania nad 2,5 a to zvýšilo sorpciu vlhkosti pre celú zmes. Porovnaním hodnôt po kultivácii s hodnotami kambizeme, stupne napučovania sa po aplikácii vrecúška s biouhlím nezmenili. V prípade zmesi kambizeme a biouhlia je viditeľný vplyv biouhlia.



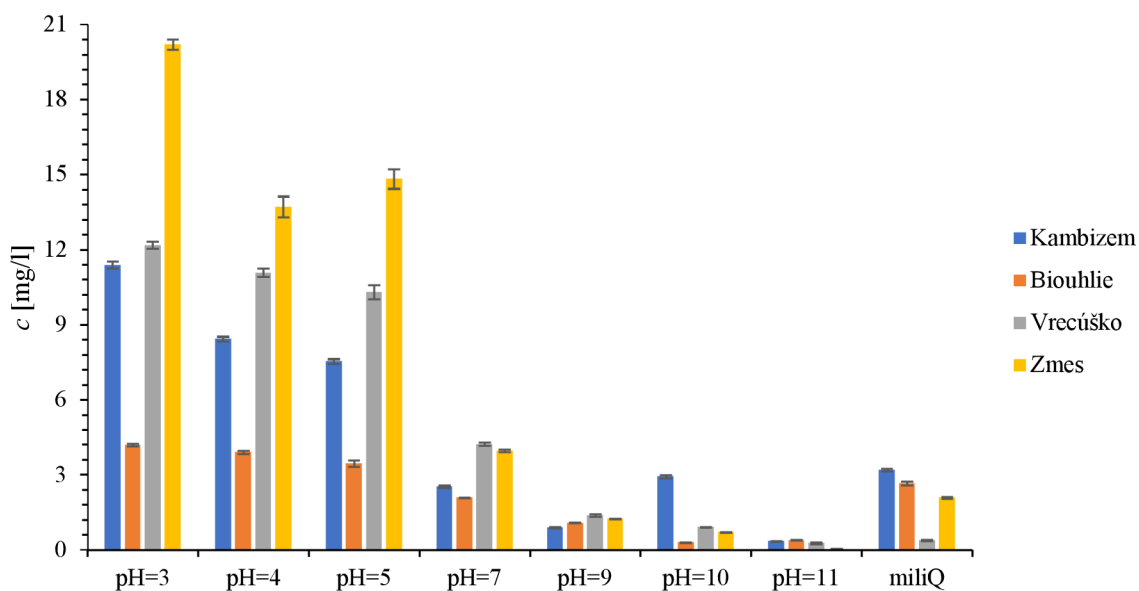
Obrázok 19: Stupne napučíavania vzoriek výluhov po kultivácii v rôznych prostrediach

c) ICP/OES analýzy

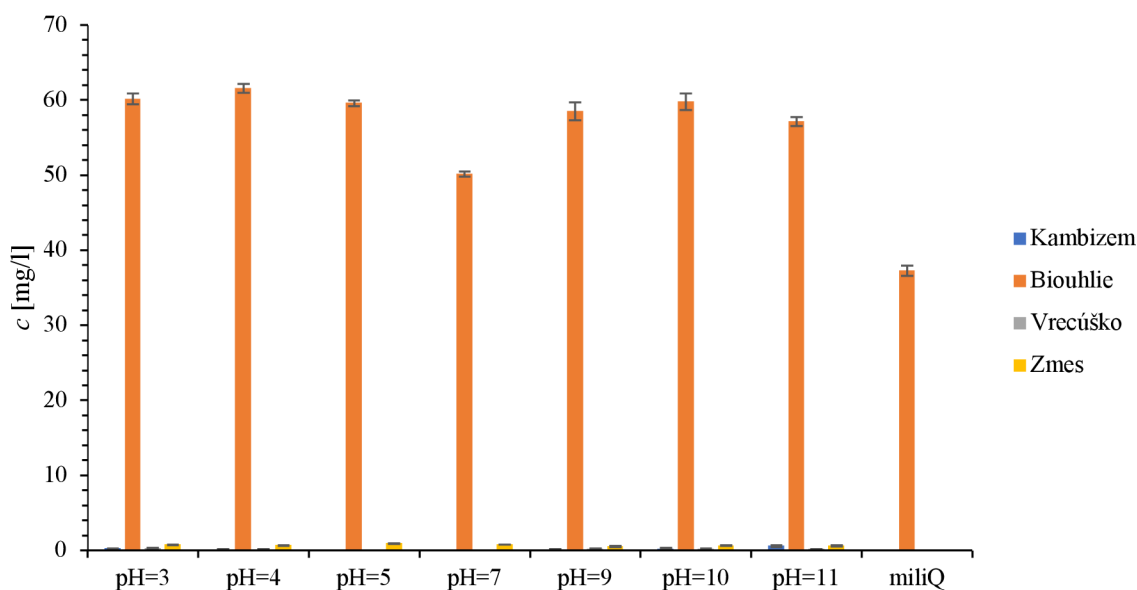
Následný text sa zameriava na charakterizáciu obsahu anorganických prvkov vo výluhoch biouhlia, pôdy a vzoriek po kultivačných experimentoch a tiež na vplyv pH na tieto charakteristiky. K týmto účelom bola použitá prvková analýza ICP/OES. Analýza sa zamerala na prvky vápnik, hliník, horčík, arzén, olovo, meď, draslík, železo a kadmium. Tieto prvky boli vybrané na základe rešerše literatúry, pričom Ca, Mg, K a Fe sú významné makro a mikroprvky v pôde a Cu, Pb, As a Cd sú naopak toxické ťažké kovy. V prípade stanovovania As, Pb, Cu a Cd nebola vo výluhov vzoriek detegovaná koncentrácia na minimálnom detekčnom limite metódy. Z ďalších významných prvkov, ktoré boli analyzované sú uvedené na obrázku 20 dáta pre obsah hliníku a na obrázku 21 pre vápnik. U oboch týchto prvkov dochádza k vylúhovaniu prvkov hlavne v kyslom prostredí. S klesajúcou hodnotou pH sa zvyšuje množstvo daného vylúhovaného prvku vo vzorkách pôdy. Avšak koncentrácia hliníku vo vzorkách biouhlia nebola detegovaná. Nízke hodnoty koncentrácie vápnika vo vzorkách biouhlia sa prejavili u zmesi biouhlie a kambizeme. Aj napriek tomu u oboch pozorovaných makroprvkov bol zaznamenaný nárast ich obsahov vo výluhoch a to hlavne v kyslej oblasti pH. Draslík je významne zastúpený vo vzorkách biouhlia, naopak vo vzorkách pôdy pred a po kultivácii je detegovaný minimálne. Makroprvok horčík sa taktiež najviac prejavuje vo vzorkách biouhlia avšak od kyslého prostredia do hodnoty pH=7. Pomerne nízke koncentrácie horčíka možno pozorovať v prípade zmesi biouhlia a pôdy, ktoré sa prejavili aplikovaním biouhlia zhomogenizovaním s pôdou. U železa, ktorého grafické zobrazenie sa nachádza v prílohe 3, sa pozoruje odchýlka, ktorá je pravdepodobne spôsobená posunom kalibračnej krivky.



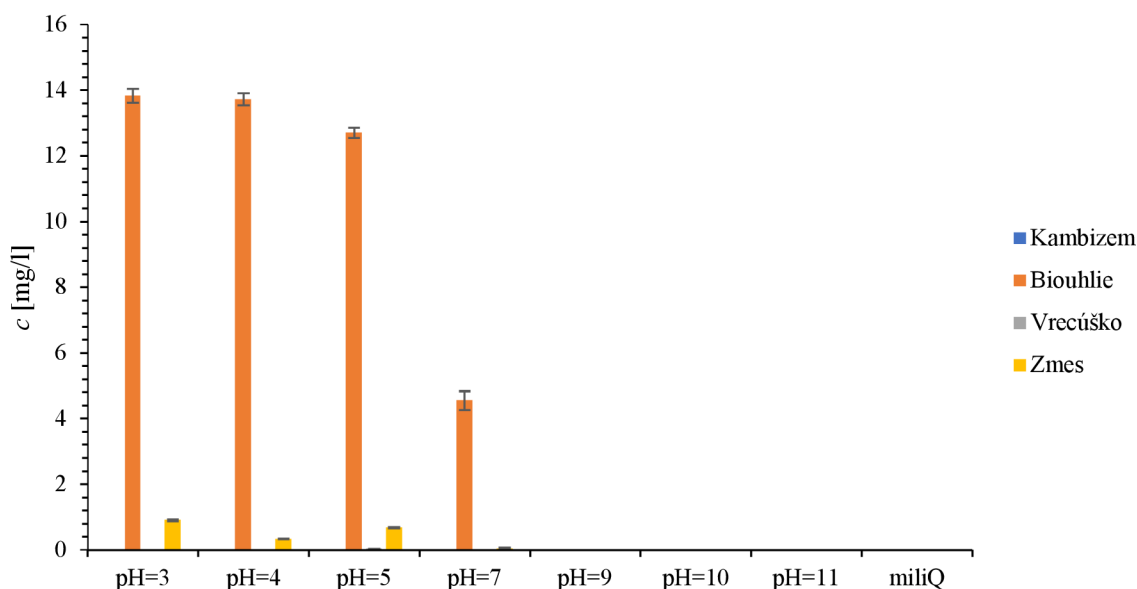
Obrázok 20: Koncentrácia hliníka Al v jednotlivých výluhoch



Obrázok 21: Koncentrácia vápníka Ca v jednotlivých výluhoch



Obrázok 22: Koncentrácia draslíka K v jednotlivých výluhoch



Obrázok 23: Koncentrácia horčíka Mg v jednotlivých výluhoch

d) GC-MS analýzy

Po analýze prvkov nasleduje analýza molekúl prítomných vo vzorkách biouhlia, kambizeme a pôdy po kultivačných experimentoch vylúhovaných pri pH=3, 7, 11 a v miliQ vode. Keďže výstup z merania obsahoval mnoho molekúl, vybrali sa len určité molekuly, ktoré sú vymenované v tabuľke 10 a tabuľke 11. Tieto molekuly sa podľa ich funkčných skupín rozdelili do ôsmich kategórií: alkoholy (AL), alifatické estery (ES), aldehydy (AL), alifatické uhľovodíky (HC), heterocykly s dusíkom (HN), ketóny (KE), estery fenolov (PE) a fenoly (PH). Molekuly sa z výstupov vybrali podľa hodnôt podobnosti nad 800 a veľkosti plochy píku. Po kategorizácii daných molekúl sa prepočítali plochy jednotlivých píkov na relatívnu plochu píku v % podľa:

$$\text{relatívna plocha píku } [\%] = \frac{\text{plocha jednotlivého píku}}{\text{súčet všetkých ploch píkov}} \cdot 100 \% \quad (3)$$

Hodnota súčtu všetkých plôch píkov prešla úpravou, keďže výstup obsahoval molekuly, ktoré sa uvoľňovali z kolóny a preháva látka toluén. Plochy týchto látok boli odpočítané od celkového súčtu všetkých plôch píkov a následne sa vypočítaná hodnota použila vo vyššie uvedenej rovnici.

Tabuľka 10: Výber stanovovaných molekúl

KE	AC	AL	PH
5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)- Cyclohexanone, 4-(1,1- dimethylethyl)- 4-Heptanone	1-Hexanol, 2-ethyl- 7-Octen-2-ol, 2,6- dimethyl- 3-Octanol, 3,7-dimethyl-	Decanal Nonanal Benzeneacetaldehyde	Benzene, 1,3-dimethyl- Ethylbenzene Phenol, 4,4'-(1- methylethylidene)bis-
5-Hepten-2-one, 6-methyl-	Cyclohexanol, 1-methyl-4- (1-methylethyl)- 2-Decen-1-ol Cyclohexanol, 4-(1,1- dimethylethyl)- 2-Nonen-1-ol, (E)- 1-Dodecanol 1,2-Ethandiol	4,8,12-Tetradecatrienal, 5,9,13-trimethyl-	

Tabuľka 11: Výber stanovovaných molekúl

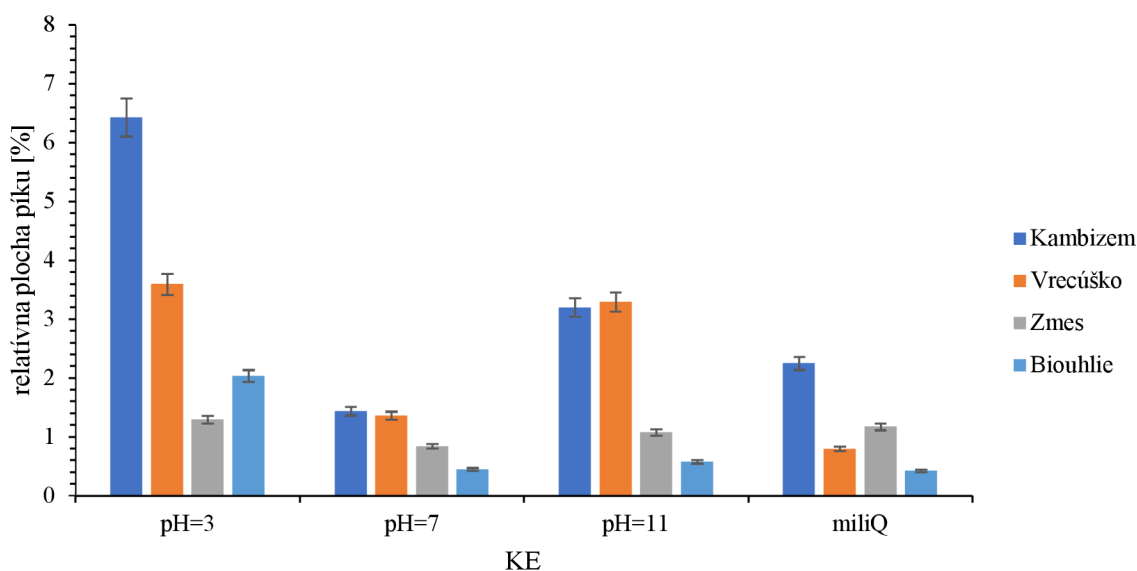
ES	HN	HC	PE
Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1- dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester 4-tert-Butylcyclohexyl acetate 3-Cyclohexene-1-methanol, α , α ,4- trimethyl-, acetate Dodecanoic acid, 1-methylethyl ester	Benzothiazole	1,3,5,7- Cyclooctatetraene Pentadecane	Diethyl Phthalate Benzoic acid, 2- hydroxy-, 2- methylbutyl ester

Na analýzu bola použitá metóda SPME v headspace konfigurácii. V prípade pôd po kultivácii sa očakávala rovnaká tendencia extrakcie látok. Porovnaním dát v tabuľke 12 v súvislosti s týmto predpokladom sa v mnohých ohľadoch dáta líšia avšak tendencia je rovnaká. K extrakcii látok u vzoriek pôd dochádzalo výraznejšie pri pH=3 a 11. Tento trend je pozorovaný pri vzorkách pôd pred aj po kultivácii. Naopak biouhlie má celkový obsah organických molekúl približne rovnaký.

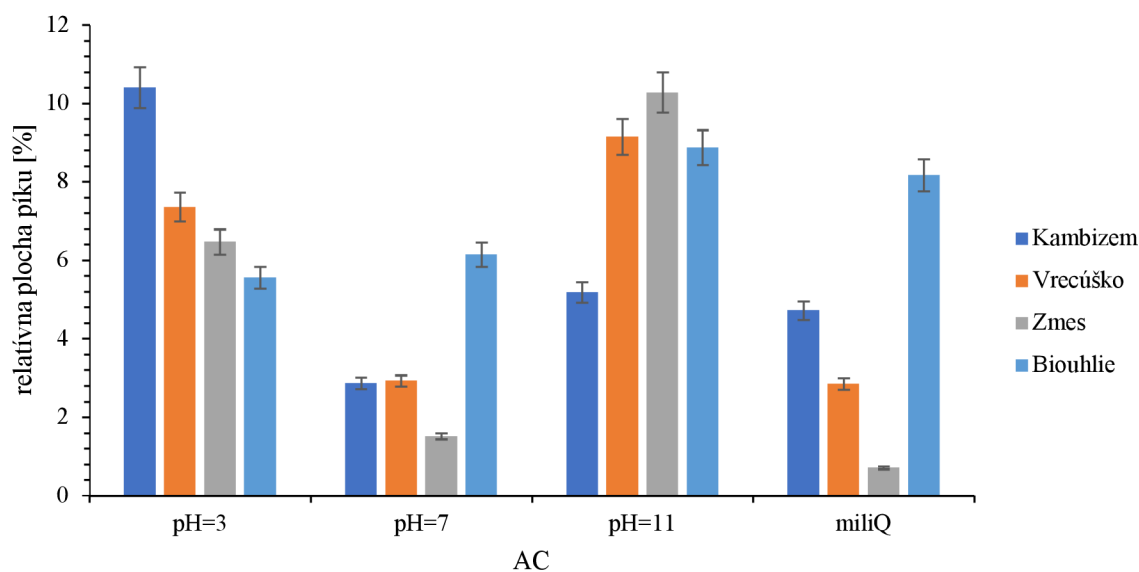
Z vyhodnotených dát je zrejmé, že najviac molekúl sa extrahovalo z kategórií ketóny (KE), alkoholy (AC), aldehydy (AL) a alifatické estery (ES). Jedná sa o látky s kratším organickým reťazcom, ktoré sú aspoň čiastočne rozpustené vo vodných roztokoch o rôznom pH, ktoré boli využité v bakalárskej práci pre získanie výluhov. Z toho dôvodu sú nasledujúce grafické zobrazenia zamerané na zmeny u týchto kategórií s meniacou sa hodnotou pH. V kategóriách aldehydy, alkoholy a ketóny dosahuje najvyššie zastúpenie vzorka kambizeme pri pH=3. Keďže relatívne plocha píku pre vzorky biouhlia je nižšia, vplyv na pôdu nie je pozorovateľný. Namerané dáta skôr naznačujú, že tieto organické molekuly sú sorbované na pórovitý povrch biouhlia, čo spôsobuje pozorovaný pokles v ich obsahu vo vzorkách, v ktorých bolo aplikované biouhlie v porovnaní so vzorkami pôvodnej kambizeme. Na druhej strane sa biouhlie prejavuje pri pH=11 v kategórii alkoholy na obrázku 25.

Tabuľka 12: Celková plocha píkov vzťahnutá na jednotlivé kategórie s meniacim sa prostredím

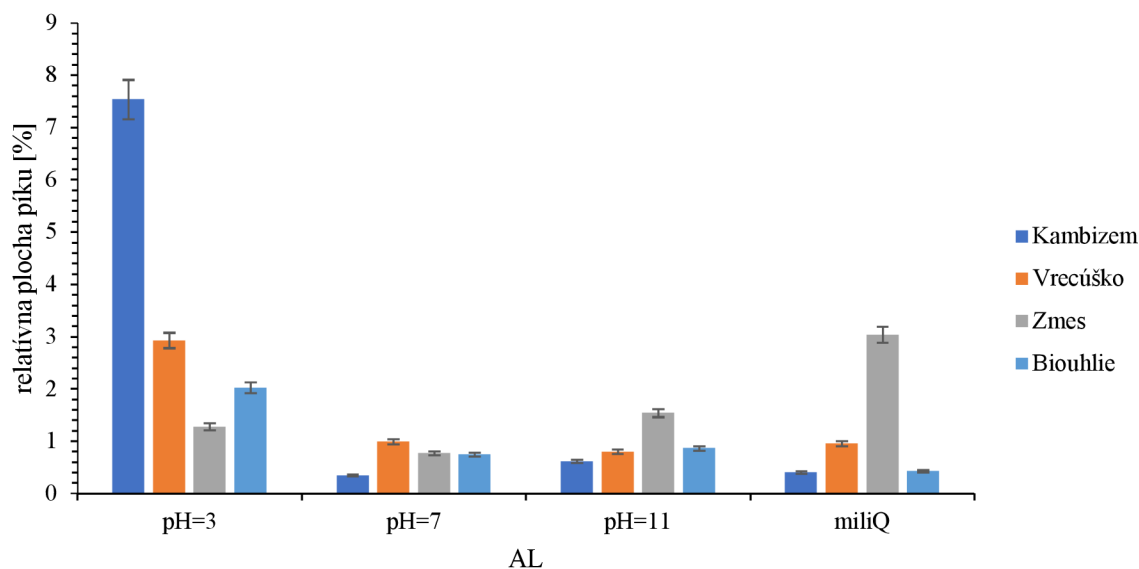
Typ	pH	Relatívna plocha píku %								
		KE	AC	AL	PH	ES	HN	HC	PE	CELKOM
Kambizem	3	6,42	10,40	7,53	1,49	1,44	0,52	0,72	0,55	29,07
	7	1,43	2,87	0,34	0,83	2,07	0,90	0,00	0,55	9,00
	11	3,20	5,18	0,62	0,39	5,70	0,55	0,55	0,54	16,73
	miliQ	2,25	4,72	0,40	0,06	3,58	0,50	0,27	1,15	12,92
Vrecúško	3	3,59	7,36	2,93	0,20	2,34	0,22	0,00	0,94	17,59
	7	1,36	2,92	0,99	0,06	0,72	0,00	0,53	0,45	7,04
	11	3,29	9,15	0,80	0,18	4,82	0,22	0,28	0,56	19,28
	miliQ	0,79	2,85	0,96	0,00	6,43	0,03	0,27	1,23	12,55
Zmes	3	1,29	6,46	1,27	0,19	3,47	0,27	0,33	1,74	15,02
	7	0,84	1,51	0,77	0,35	4,83	0,24	0,00	0,00	8,54
	11	1,07	10,28	1,54	1,55	1,82	0,32	0,28	0,00	16,84
	miliQ	1,17	0,71	3,04	0,35	2,96	0,00	0,20	0,10	8,52
Biouhlie	3	2,03	5,56	2,02	0,51	3,72	0,24	0,51	0,28	14,88
	7	0,45	6,15	0,75	0,21	7,38	0,25	0,02	0,35	15,56
	11	0,57	8,87	0,86	0,07	7,26	0,20	0,00	0,07	17,91
	miliQ	0,42	8,16	0,42	0,09	8,65	0,18	0,10	0,23	18,26



Obrázok 24: Porovnanie relatívnych plôch píkov vzoriek pri rôznych hodnotách pH ketónov (KE)

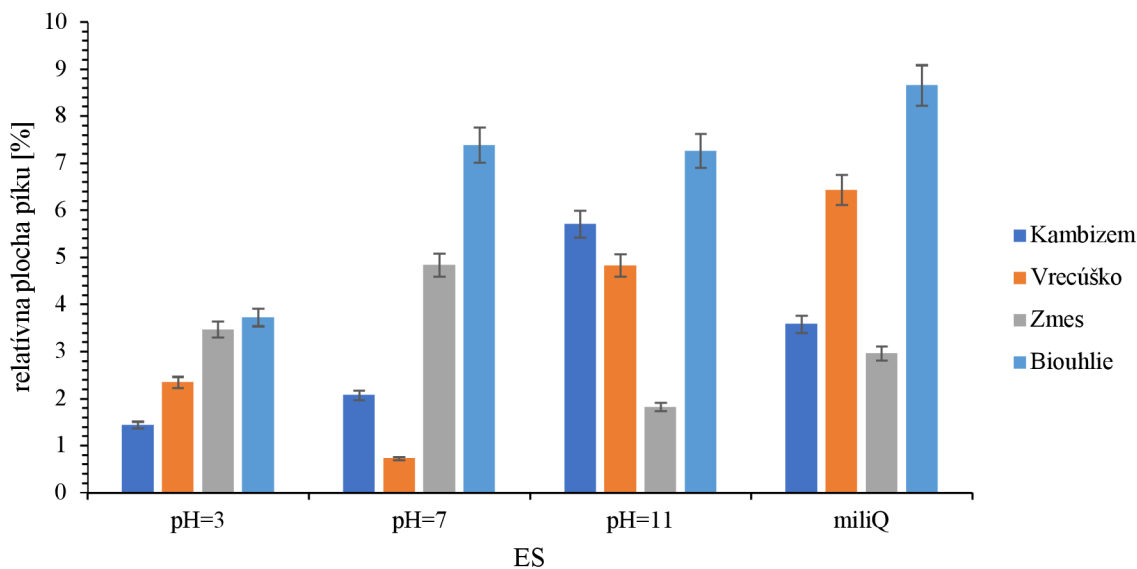


Obrázok 25: Porovnanie relatívnych plôch pík vzoriek pri rôznych hodnotách pH alkoholov (AC)



Obrázok 26: Porovnanie relatívnych plôch pík vzoriek pri rôznych hodnotách pH aldehydov (AL)

V kategórii alifatické estery by sa dal predpokladať vplyv biouhlia na pôdu v prípade pH=7 a 11. Z grafických zobrazení však nie je pozorovateľný jednoznačný trend vplyvu biouhlia na pôdu.



Obrázok 27: Porovnanie relatívnych plôch píkov vzoriek pri rôznych hodnotách pH alifatických esterov (ES)

Snahou analýzy GC-MS bolo zistiť rozdiely po aplikácii biouhlia do pôdy. Avšak vplyv biouhlia sa na kultivovaných pôdach neprejavil tak, aby ho bolo možné považovať za štatisticky významný. Na získanie značných rozdielov by bola vhodná dlhšia kultivácia a vzorky je potrebné namerať vo viacerých opakovaníach na zamedzenie negatívnych vplyvov a šumov. Organické molekuly neprechádzajú do pôdy takou rýchlosťou ako v prípade iónov, ktoré vykazujú výrazne vyššiu mobilitu v pôvodnej matici. Pri analýze dát z GC-MS sa na identifikáciu látok používajú knižnice, ktoré porovnávajú experimentálne získané molekuly s dátami umiestené v knižnici. V prípade takto získaných molekúl, môže dôjsť k chybe, keďže sa jedná o určitú podobnosť. Meraním celého spektra molekúl nasorbovaných na povrchu vlákna dochádza k identifikácii veľkého množstva molekúl s čím súviselo zložité vyhodnocovanie dát. Vhodným riešením by bolo zamerať sa na určité hodnoty m/z , ktoré by boli detegované a následne vyhodnotené.

6 ZÁVER

Cieľom tejto bakalárskej práce bolo prehĺbiť znalosti o vplyve pH na extrakciu látok konkrétne z komplexu biouhlie – kambizem. Súčasne bola zisťovaná forma aplikácie do pôdy, ktorá by bola optimálna z hľadiska jeho vplyvu na pôdu. V súvislosti so zisteným rozmedzím pH 6-11 biouhlia je pravdepodobné, že jeho aplikáciou do kyslých pôd, by sa ich pH mohlo zvýšiť čo sa považuje za jeho pozitívnu vlastnosť.

Analýzou TGA a EA sa zistil obsah organickej hmoty meraných vzoriek, pričom biouhlie dosiahlo hodnoty 75,1 a 89,2 hm. % u dvoch foriem a to častíc nad 2 mm a pod 2 mm. Kambizem pred kultiváciou mala hodnotu obsahu organickej hmoty 2,7 hm. %. Z toho vyplýva, že biouhlie obsahuje vyššie hodnoty organickej hmoty a v prípade ich extrakcie do pôdy by mohlo dôjsť k pozitívnemu vplyvu biouhlia. Avšak výsledky z pôd získané po kultivačných experimentoch nepreukázali zmenu s pôvodnou hmotou. Súvisí to s dobou expozície pôdy a biouhlia. Keďže sa biouhlie s časticami pod 2 mm a nad 2 mm výrazne nelíšilo, obe aplikačné formy boli vhodné na aplikáciu.

Meraním pH kambizeme a biouhlia boli potvrdené poznatky o ich charaktere pH, keďže kambizem sa prejavila skôr kyslým až neutrálnym charakterom a naopak biouhlie sa prejavilo v zásaditej oblasti. Po kultivačných experimentoch sa hodnoty pH výrazne nelíšili od pH výluhov kambizeme. Pretrval u nich podobný trend.

UV-VIS spektrá preukázali aj v prípade pôdy aj biouhlia zastúpenie organických látok v ich chemickom zložení. Vyplýva to z maximálnej absorpcie pri nízkych vlnových dĺžkach (210 nm). Najvyššia intenzita pohlteneho žiarenia sa namerala pri pH=11, keďže organické látky sú rozpustné v alkalickom prostredí.

Pomocou ďalšej metódy, a to prvkovej analýzy ICP/OES pri As, Pb, Cu a Cd nebola vo výluhoch vzoriek detegovaná koncentrácia na minimálnom detekčnom limite metódy, čo je pozitívnym výsledkom, keďže tieto prvky sú tzv. ťažké kovy a ich vyšší obsah v pôdnej matrici je nežiadúci. S klesajúcou hodnotou pH sa však zvyšovalo množstvo Ca a Al vo vylúhovaných vzorkách pôdy. Nízke hodnoty koncentrácie vápnika vo vzorkách biouhlia sa prejavili u zmesi biouhlie a kambizem. Draslík bol významne zastúpený vo vzorkách biouhlia, naopak vo vzorkách pôdy pred a po kultivácií sa detegoval minimálne. Podobne aj horčík sa najviac prejavil vo vzorkách biouhlia avšak od kyslého prostredia do hodnoty pH=7. Pomerne nízke koncentrácie horčíka sa pozorovali v prípade zmesi biouhlia a pôdy, ktoré sa prejavili aplikovaním biouhlia zhomogenizovaním s pôdou.

Posledná analýza GC-MS sa zamerala na posúdenie zmien v zastúpení organických molekúl v dôsledku aplikácie biouhlia do pôdy. K extrakcii látok u vzoriek pôd dochádzalo výraznejšie pri pH=3 a 11. Tento trend bol pozorovaný pri vzorkách pôd pred aj po kultiváciou. Naopak biouhlie mal celkový relatívny obsah organických molekúl približne rovnaký.

Zo všetkých meraní vyplýva záver, že na zistenie presnejšieho vplyvu biouhlia na pôdu je potrebné uskutočniť dlhšie trvajúce kultivačné experimenty. V prípade GC-MS by bolo vhodné sa zamerať na určité hodnoty m/z, z ktorých by sa identifikované látky mohli následne porovnávať.

Dôvodom skúmania biouhlia je jeho veľký potenciál, preto sú potrebné ešte ďalšie experimenty na optimalizáciu jeho výroby a aplikácií do pôdy, keďže každý typ pôdy ako aj biouhlia je rozdielny. S využitím moderných prístrojov a analytických metód je potrebné pokračovať vo výskumoch pre využitie potenciálu biouhlia v súvislosti so zlepšením kvality pôd a jeho pozitívnym vplyvom na environmentálne prostredie. Nakoľko sa jedná o laboratórne experimenty, látky, ktoré sa vylučujú z biouhlia do pôdy za normálnych, tj. prírodných podmienok sa môžu líšiť.

Zoznam literatúry

- [1] HAVLIN, John. Soil fertility and fertilizers: an introduction to nutrient management. 8th ed. New Jersey: Pearson, 2014. ISBN 978-0-13-503373-9.
- [2] OLIVER, M. a P. GREGORY. Soil, food security and human health: a review. *European Journal of Soil Science*. 2015, 66(2), 257-276. DOI: 10.1111/ejss.12216. ISSN 13510754.
- [3] JONES, D.L., J. ROUSK, G. EDWARDS-JONES, T.H. DELUCA a D.V. MURPHY. Biochar-mediated changes in soil quality and plant growth in a three year field trial. *Soil Biology and Biochemistry*. 2012, 45, 113-124. DOI: 10.1016/j.soilbio.2011.10.012. ISSN 00380717.
- [4] CHA, Jin, Sung PARK, Sang-Chul JUNG, Changkook RYU, Jong-Ki JEON, Min-Chul SHIN a Young-Kwon PARK. Production and utilization of biochar: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2016, 40, 1-15. DOI: 10.1016/j.jiec.2016.06.002. ISSN 1226086X.
- [5] Project Details. International Union of Pure and Applied Chemistry [online]. Research Triangle Park: NC: IUPAC, 2018 [cit. 2018-12-04]. Dostupné z: https://iupac.org/projects/project-details/?project_nr=2015-056-3-600
- [6] SOHI, S.P., E. KRULL, E. LOPEZ-CAPEL a R. BOL. A Review of Biochar and Its Use and Function in Soil. *Advances in Agronomy*. Elsevier, 2010, 105, 47-82. *Advances in Agronomy*. DOI: 10.1016/S0065-2113(10)05002-9. ISBN 9780123810236.
- [7] AHMAD, Mahtab, Anushka RAJAPAKSHA, Jung LIM et al. Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: A review. *Chemosphere*. 2014, 99, 19-33. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.10.071. ISSN 00456535.
- [8] TAN, Zhongxin, Carol LIN, Xiaoyan JI a Thomas RAINEY. Returning biochar to fields: A review. *Applied Soil Ecology*. 2017, 116, 1-11. DOI: 10.1016/j.apsoil.2017.03.017. ISSN 09291393.
- [9] LEHMANN, Johannes a Stephen JOSEPH. *Biochar for environmental management: science and technology*. Sterling, VA: Earthscan, 2009. ISBN 9781844076581.
- [10] SUN, Yining, Bin GAO, Ying YAO, June FANG, Ming ZHANG, Yanmei ZHOU, Hao CHEN a Liuyan YANG. Effects of feedstock type, production method, and pyrolysis temperature on biochar and hydrochar properties. *Chemical Engineering Journal*. 2014, 240, 574-578. DOI: 10.1016/j.cej.2013.10.081. ISSN 13858947.
- [11] Biochar. In: Iowa State University [online]. Ames (Iowa): Iowa State University, 2019 [cit. 2019-05-20]. Dostupné z: <https://www.cset.iastate.edu/research/current-research/biochar/>
- [12] BASU, Prabir. *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Amsterdam: Elsevier, 2010. ISBN 978-0-12-374988-8.
- [13] GRUTZMACHER, Priscila, Aline PUGA, Maria BIBAR, Aline COSCIONE, Ana PACKER a Cristiano DE ANDRADE. Carbon stability and mitigation of fertilizer induced N₂O emissions in soil amended with biochar. *Science of The Total Environment*. 2018, 625, 1459-1466. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.12.196. ISSN 00489697.

- [14] KAN, Tao, Vladimír STREZOV a Tim EVANS. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2016, 57, 1126-1140. DOI: 10.1016/j.rser.2015.12.185. ISSN 13640321.
- [15] LEHMANN, Johannes. A handful of carbon. *Nature*. 2007, 447(7141), 143-144. DOI: 10.1038/447143a. ISSN 0028-0836.
- [16] FILIBERTO, David a John GAUNT. Practicality of Biochar Additions to Enhance Soil and Crop Productivity. *Agriculture*. 2013, 3(4), 715-725. DOI: 10.3390/agriculture3040715. ISSN 2077-0472.
- [17] SCHULZ, Hardy a Bruno GLASER. Effects of biochar compared to organic and inorganic fertilizers on soil quality and plant growth in a greenhouse experiment. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. 2012, 175(3), 410-422. DOI: 10.1002/jpln.201100143. ISSN 14368730.
- [18] LIU, Xiang, Peini MAO, Lanhai LI a Jie MA. Impact of biochar application on yield-scaled greenhouse gas intensity: A meta-analysis. *Science of The Total Environment*. 2019, 656, 969-976. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.11.396. ISSN 00489697.
- [19] VOPRAVIL, Jan. Půda a její hodnocení v ČR. 2. vyd. Praha: Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, 2010. ISBN 978-80-87361-05-4.
- [20] JANDÁK, Jiří, Eduard POKORNÝ a Alois PRAX. Půdoznalství. Vyd. 3., přeprac. Brno: Mendelova univerzita v Brně, 2010. ISBN 978-80-7375-445-7.
- [21] ČURLÍK, Ján. Potenciálne toxické stopové prvky a ich distribúcia v pôdach Slovenska. 1. vydanie. Bratislava: Jaroslav Suchoň - Suma print, 2011. ISBN 978-80-967696-3-6.
- [22] HOU, Xiandeng a Bradley JONES, Robert MEYERS, ed. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of analytical chemistry*. John Wiley & Sons Ltd: John Wiley & Sons Ltd, 2006, 11, 9468-9485. DOI: 10.1002/9780470027318.a5110.
- [23] Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Český Těšín: 2THETA ASE s.r.o., 1994.
- [24] WU, Shubin, Gaojin LV a Rui LOU. Applications of Chromatography Hyphenated Techniques in the Field of Lignin Pyrolysis. DAVARNEJAD, Reza, ed., Reza DAVARNEJAD. *Applications of Gas Chromatography*. InTech, 2012. DOI: 10.5772/32446. ISBN 978-953-51-0260-1.
- [25] HAJŠLOVÁ, Jana a Tomáš ČAJKA. Gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS). *Food Toxicants Analysis*. Elsevier, 2007, s. 419-473. DOI: 10.1016/B978-044452843-8/50013-4. ISBN 9780444528438.
- [26] CLEMENT, Raymond a Vincent TAGUCHI. Techniques for the gas chromatography-mass spectrometry identification of organic compounds in effluents [online]. 1991 [cit. 2019-04-18]. ISBN 0-7729-59834. Dostupné z: http://agrienvarchive.ca/download/GC-MS_ID_org_cpds_effluent91.pdf
- [27] SCHMIDT, Kamila a Ian PODMORE. Current Challenges in Volatile Organic Compounds Analysis as Potential Biomarkers of Cancer. *Journal of Biomarkers*. 2015, 2015, 1-16. DOI: 10.1155/2015/981458. ISSN 2090-8660.

- [28] PAWLISZYN, Janusz. Solid phase microextraction: theory and practice. New York: Wiley-VCH, 1997. ISBN 04-711-9034-9.
- [29] SYUHADA, A.B., J. SHAMSHUDDIN, C.I. FAUZIAH, A.B. ROSENANI, A. ARIFIN a Francis ZVOMUYA. Biochar as soil amendment: Impact on chemical properties and corn nutrient uptake in a Podzol. *Canadian Journal of Soil Science*. 2016, 96(4), 400-412. DOI: 10.1139/cjss-2015-0044. ISSN 0008-4271.
- [30] RONDON, Marco, Johannes LEHMANN, Juan RAMÍREZ a Maria HURTADO. Biological nitrogen fixation by common beans (*Phaseolus vulgaris* L.) increases with bio-char additions. *Biology and Fertility of Soils*. 2007, 43(6), 699-708. DOI: 10.1007/s00374-006-0152-z. ISSN 0178-2762.
- [31] LIEVENS, Caroline, Daniel MOURANT, Xun HU et al. A case study: what is leached from mallee biochars as a function of pH?. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2018, 190(5). DOI: 10.1007/s10661-018-6681-8. ISSN 0167-6369.
- [32] ANYANWU, Ihuoma, Moses ALO, Amos ONYEKWERE, John CROSSE, Okoro NWORIE, Clementina UWA a Md. HOSSAIN. Data on heavy metals content and biochar toxicity in a pristine tropical agricultural soil. *Data in Brief*. 2018, 18, 1064-1068. DOI: 10.1016/j.dib.2018.03.123. ISSN 23523409.
- [33] CASTELLINI, M., L. GIGLIO, M. NIEDDA, A.D. PALUMBO a D. VENTRELLA. Impact of biochar addition on the physical and hydraulic properties of a clay soil. *Soil and Tillage Research*. 2015, 154, 1-13. DOI: 10.1016/j.still.2015.06.016. ISSN 01671987.
- [34] KAMEYAMA, Koji, Teruhito MIYAMOTO, Yukiyoishi IWATA a Takahiro SHIONO. Influences of feedstock and pyrolysis temperature on the nitrate adsorption of biochar. *Soil Science and Plant Nutrition*. 2016, 62(2), 180-184. DOI: 10.1080/00380768.2015.1136553. ISSN 0038-0768.
- [35] KAVITHA, Beluri, Pullagurala REDDY, Bojeong KIM, Sang LEE, Sudhir PANDEY a Ki-Hyun KIM. Benefits and limitations of biochar amendment in agricultural soils: A review. *Journal of Environmental Management*. 2018, 227, 146-154. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.08.082. ISSN 03014797.
- [36] The Effect of Increased Doses of Compost. *Polish Journal of Environmental Studies* [online]. 2014, 23(3), 697-703 [cit. 2019-05-20]. ISSN 2083-5906. Dostupné z: <http://www.pjoes.com/The-Effect-of-Increased-Doses-of-Compost-r-non-Leaching-of-Mineral-Nitrogen-r-nfrom,89241,0,2.html>
- [37] HALENÁROVÁ, Eva, Juraj MEDO, Silvia KOVÁCSOVÁ, Ivana CHAROUSOVÁ, Jana MAKOVÁ, Jakub ELBL, Jaroslav ZÁHORA a Sona JAVOREKOVÁ. Effect of vermicompost on changes in the bacterial community in maize rhizosphere. *Journal of Central European Agriculture*. 2016, 17(4), 1033-1049. DOI: 10.5513/JCEA01/17.4.1808. ISSN 1332-9049.

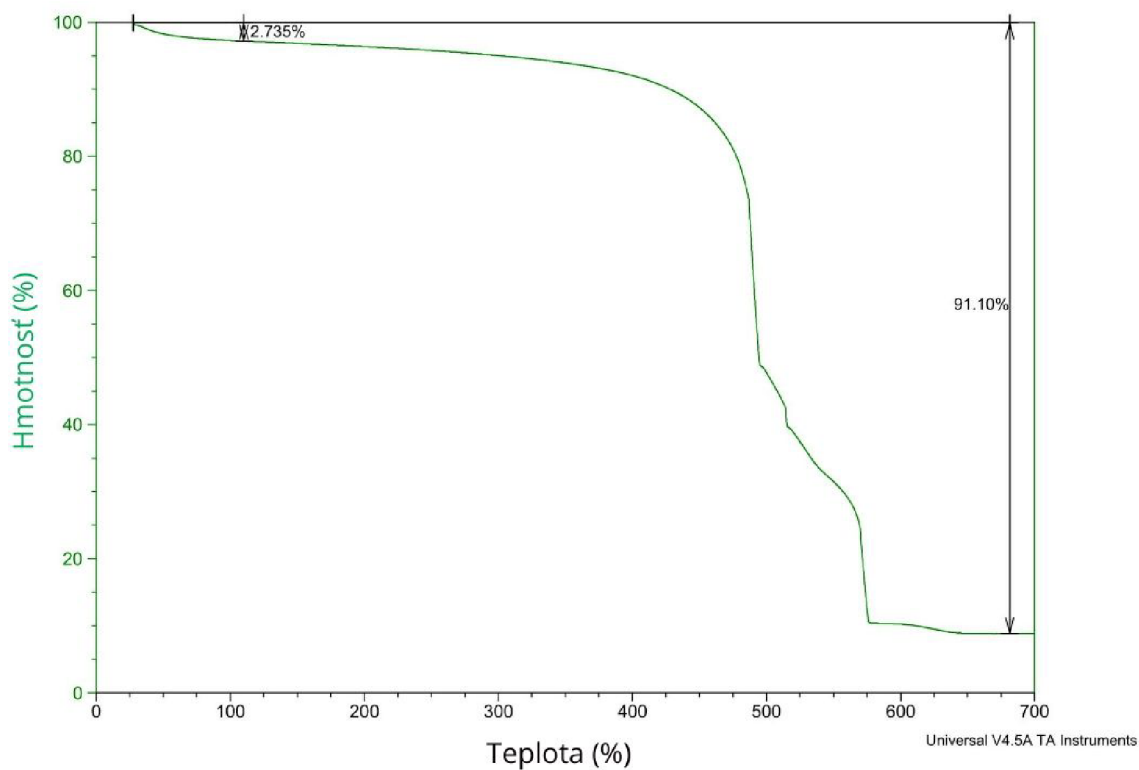
Zoznam použitých skratiek a symbolov

Skratka

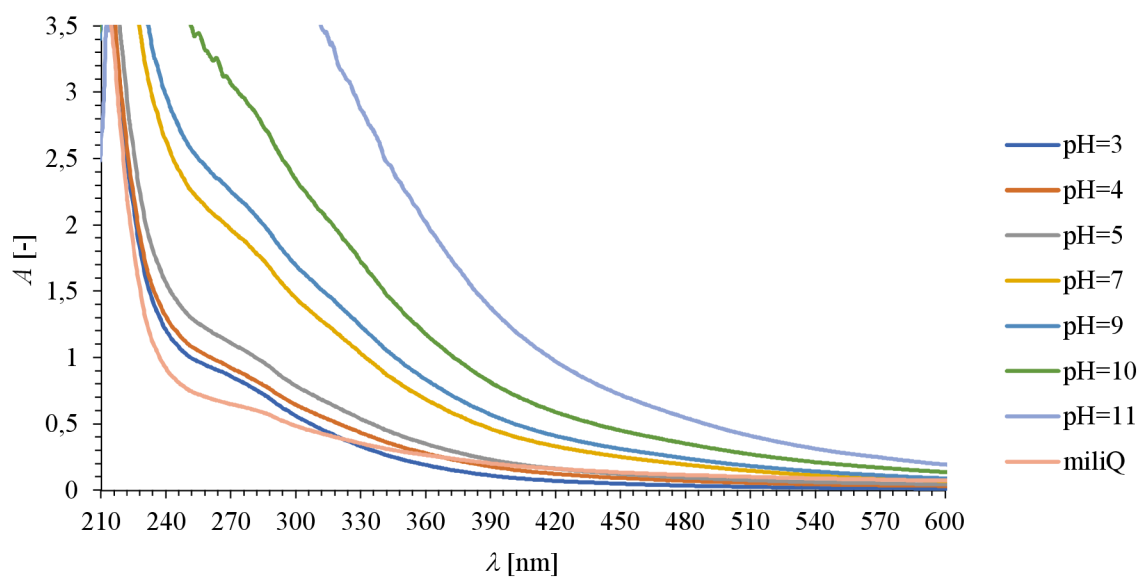
Význam

A	absorbancia
c	koncentrácia
C_{hwe}	horúcou vodou extrahovateľný uhlík
C_{ox}	obsah organického uhlíka
DVB/CAR/PDMS	divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane
G	konduktivita
KVK	kationová výmenná kapacita
m_{τ}	hmotnosť napučianého materiálu v čase τ od počiatku napučievania
m_0	hmotnosť napučaného materiálu po expozícií v sušiarňi
N_{tot}	celkový dusík
pH	pôdna reakcia
Q	stupeň napučievania
UV-VIS	ultrafialová - viditeľná spektrometria
w_{org}	hmotnostný obsah organickej hmoty
w_{popol}	hmotnostný obsah popola
$w_{vlhkosť}$	hmotnostný obsah vlhkosti
λ	vlnová dĺžka

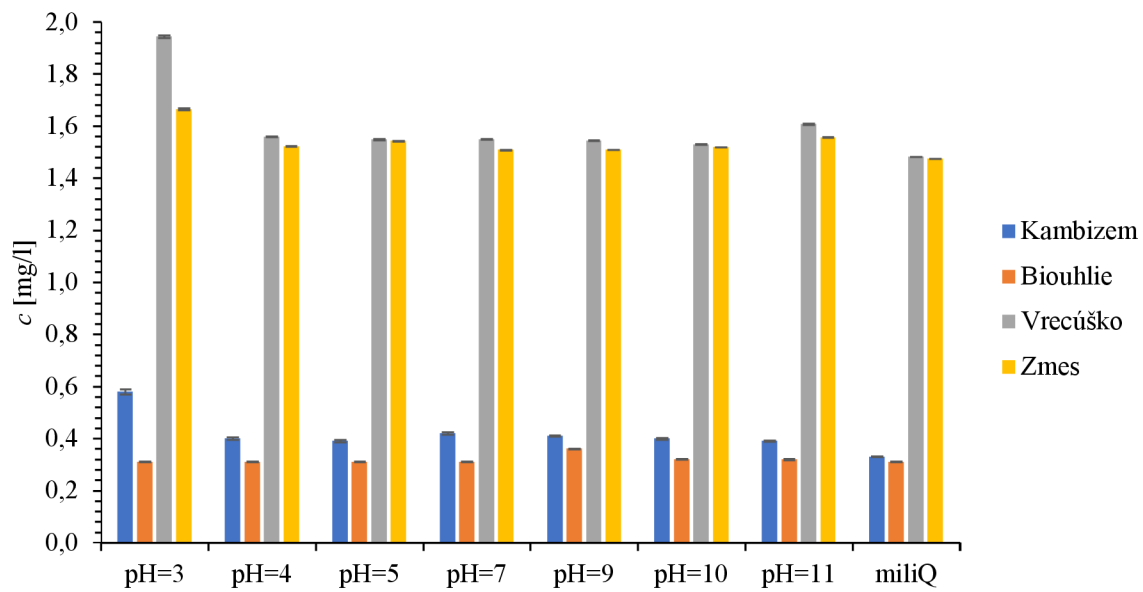
Prílohy



Príloha 1: Vzorka biouhľia zo vzorku kambizem a biouhlie vo vrecúšku



Príloha 2: UV-VIS spektra po vylúhovaní vzoriek kambizeme a biouhľia aplikovaného v priedušnom vrecúšku v rôznych prostrediach



Príloha 3: Koncentrácia železa Fe v jednotlivých výluhoch