

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2018

Bc. Jakub Křikala



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE POTRAVIN A BIOTECHNOLOGIÍ

INSTITUTE OF FOOD SCIENCE AND BIOTECHNOLOGY

ADSORPCE TOXICKÝCH KOVŮ Z ODPADNÍCH VOD NA ODPADNÍM MATERIÁLU Z POTRAVINÁŘSKÉHO PRŮMYSLU

ADSORPTION OF TOXIC METALS FROM WASTEWATER TO WASTE MATERIAL FROM THE FOOD
INDUSTRY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Jakub Křikala

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.

BRNO 2018

Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1230/2017
Ústav: Ústav chemie potravin a biotechnologií
Student: **Bc. Jakub Křikala**
Studijní program: Chemie a technologie potravin
Studijní obor: Potravinářská chemie a biotechnologie
Vedoucí práce: **doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.**
Akademický rok: 2017/18

Název diplomové práce:

Adsorpce toxických kovů z odpadních vod na odpadním materiálu z potravinářského průmyslu

Zadání diplomové práce:

1. vypracování literární rešerše k tématu práce
2. optimalizace adsorpčních experimentů
3. konstrukce adsorpční izotermy, stanovení $q(\max)$
4. zpracování naměřených výsledků

Termín odevzdání diplomové práce: 7.5.2018

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

Bc. Jakub Křikala
student(ka)

doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.
vedoucí práce

prof. RNDr. Ivana Márová, CSc.
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2018

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Předmětem této diplomové práce je sekundární využití matolin z vinařského průmyslu k odstraňování vybraných těžkých kovů z odpadních vod. V teoretické části je diskutována zejména problematika těžkých kovů včetně způsobů jejich odstraňování z odpadních vod a detekce pomocí metody ICP-OES. Dále je zde charakterizován odpadní materiál z výroby vína a diskutovány možnosti jeho dalšího zpracování. Primárním cílem experimentální části práce je charakteristika materiálu pomocí IČ analýzy, optimalizace podmínek, konstrukce izoterem a stanovení maximálních adsorpčních kapacit bílých, červených a chemicky modifikovaných matolin pro Cd, Cr, Cu, Ni a Pb. Z parametrů ovlivňujících účinnost adsorpce byla optimalizována navážka adsorbentu (poměr $m/V = 0,02$), hodnota $pH = 5$ pro Cd, Cu, Ni, Pb a hodnota $pH = 3$ pro Cr a kontaktní čas 15 minut pro Cd, Ni, Pb a 30 minut pro Cr a Cu. Maximální adsorpční kapacity matolin byly stanoveny z Langmuirova modelu adsorpční izotermy a činily $18,829\ 7\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro Cd; $10,664\ 7\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro Ni; $35,602\ 0\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro Pb (matoliny modifikované 1M NaOH); $4,678\ 4\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro Cu a $9,629\ 0\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ pro Cr. Výsledky práce potvrzují dobrý adsorpční potenciál matolin pro těžké kovy a pozitivní vliv chemické modifikace přírodních biosorbentů pro zlepšení adsorpční kapacity.

ABSTRACT

This thesis was focused on the possibility of secondary utilization of waste material from the wine industry to remove heavy metals from wastewater. In the theoretical part, there were discussed mainly the problems of heavy metals pollution including methods of their removal and ICP-OES detection. Furthermore, the waste material from the wine production and the possibilities of its further processing were discussed there. The primary objective of the experimental part was to characterize the material by IR analysis, optimization of adsorption conditions, isotherms construction and determination of maximum adsorption capacities of white, red and chemically modified marc for Cd, Cr, Cu, Ni and Pb. From the parameters influencing the adsorption efficiency, the adsorbent load was optimized (m/V ratio = 0,02); pH values found were 5 for Cd, Cu, Ni, Pb and 3 for Cr and the contact time to reach the equilibrium was 15 minutes for Cd, Ni, Pb and 30 minutes for Cr and Cu. Maximum adsorption capacity for heavy metals were calculated from adsorption isotherms by applying the Langmuir model and found to be $18.829\ 7\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for Cd; $10,664\ 7\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for Ni; $35,602\ 0\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for Pb (modified marc with 1M NaOH); $4,678\ 4\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for Cu and $9,629\ 0\ \text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ for Cr. The results of the work confirm the good adsorption potential of heavy metals on marc and the positive effect of chemical modification of natural biosorbents to improve their adsorption capacity.

KLÍČOVÁ SLOVA

Těžké kovy, odpadní voda, adsorpce, matoliny, polyfenolické látky, Langmuirova izoterma

KEYWORDS

Heavy metals, wastewater, adsorption, marc, polyphenolic compounds, Langmuir isotherm

KŘIKALA, J. *Adsorpce toxických kovů z odpadních vod na odpadním materiálu z potravinářského průmyslu*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2018. 75 s. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Tato práce vznikla za podpory projektu LO1211 – Centrum materiálového výzkumu Fakulty chemické VUT – Udržitelnost a rozvoj, který byl financován z Národního programu udržitelnosti I Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy ČR. Dále bych chtěl poděkovat panu doc. Ing. Pavlu Divišovi, PhD. za odborné vedení práce, čas a trpělivost, a také panu Ing. Jaromíru Pořízkovi, PhD. za konstruktivní rady a připomínky během práce v laboratoři.

OBSAH

1.	ÚVOD.....	9
2.	TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1	Toxické látky v odpadních a povrchových vodách	10
2.1.1	Přehled organických polutantů	10
2.1.1.1	Uhlovodíky	10
2.1.1.2	Organické halogenderiváty.....	12
2.1.1.3	Fenolické látky	13
2.1.1.4	Huminové látky	14
2.1.1.5	Tenzidy	15
2.1.1.6	Pesticidy	16
2.1.1.7	Další organické polutanty.....	17
2.1.2	Problematika těžkých kovů	18
2.1.2.1	Chrom.....	20
2.1.2.2	Kadmium	21
2.1.2.3	Nikl.....	21
2.1.2.4	Olovo	21
2.1.2.5	Rtuť.....	21
2.2	Charakteristika adsorpčních procesů	22
2.2.1	Přehled a charakteristika adsorbentů	22
2.2.1.1	Aktivní uhlí.....	22
2.2.1.2	Zeolity	23
2.2.1.3	Polymery	24
2.2.1.4	Adsorbenty na bázi oxidů.....	25
2.2.1.5	Biosorbenty	25
2.2.2	Adsorpční kinetika.....	26
2.2.2.1	Kinetický model pseudo-prvního řádu	26
2.2.2.2	Kinetický model pseudo-druhého řádu	27
2.2.3	Adsorpční izotermy	28
2.2.3.1	Freundlichova izoterma	28
2.2.3.2	Langmuirova izoterma	28
2.2.4	Regenerační procesy.....	29
2.3	Analýza těžkých kovů metodou ICP-OES	29
2.3.1	Úprava a transport vzorku do plazmatu.....	30
2.3.1.1	Zmlžovače se sacím účinkem.....	30
2.3.1.2	Zmlžovače bez sacího účinku.....	31
2.3.1.3	Ultrazvukové zmlžovače	31

2.3.2	Indukčně vázané plazma.....	32
2.3.2.1	Charakteristika plazmové hlavice	32
2.3.2.2	Pracovní plyny.....	33
2.3.2.3	Excitační procesy v plazmovém výboji.....	34
2.3.3	Optický systém	34
2.3.3.1	Monochromátory	35
2.3.3.2	Polychromátory	35
2.3.3.3	Echelle mřížka	36
2.3.4	Detekce signálu.....	36
2.3.4.1	Fotonásobiče.....	36
2.3.4.2	Plošné detektory	37
2.3.5	Interference.....	38
2.3.5.1	Spektrální interference	38
2.3.5.2	Nespektrální interference	38
2.4	Produkce a možnosti využití odpadních materiálů z výroby vína.....	39
2.4.1	Charakteristika révy vinné.....	39
2.4.1.1	Taxonomické zařazení.....	39
2.4.1.2	Pěstování révy vinné	39
2.4.2	Morfologie a chemické složení hroznů	40
2.4.2.1	Třapiny	40
2.4.2.2	Bobule	40
2.4.2.3	Slupka.....	41
2.4.2.4	Dužnina	41
2.4.2.5	Semena	42
2.4.3	Odpady ze zpracování vinných hroznů	42
2.4.3.1	Vinohradnické odpady	42
2.4.3.2	Vinné třapiny.....	43
2.4.3.3	Vinné matoliny	44
2.4.3.4	Vinné kaly	46
3.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	47
3.1	Laboratorní vybavení	47
3.1.1	Chemikálie.....	47
3.1.2	Pomůcky a přístroje	48
3.2	Charakteristika a úprava adsorbentu	48
3.3	Příprava zásobních roztoků	49
3.3.1	Příprava roztoků pro úpravu pH prostředí.....	49
3.3.2	Příprava zásobních roztoků těžkých kovů.....	50

3.3.3	Příprava kalibračních roztoků těžkých kovů	50
3.4	Optimalizace adsorpčních podmínek	51
3.4.1	Optimalizace navážky adsorbentu	51
3.4.2	Optimalizace pH prostředí.....	51
3.4.3	Optimalizace kontaktního času.....	52
3.5	Adsorpce směsi kovů.....	52
3.6	Konstrukce adsorpčních izoterem a stanovení Q_{\max}	52
3.7	Prvková analýza a zpracování dat	52
4.	VÝSLEDKY A DISKUSE	54
4.1	Charakteristika adsorbentu	54
4.2	Vliv množství adsorbentu.....	57
4.3	Vliv pH prostředí.....	57
4.4	Vliv kontaktního času.....	58
4.5	Vliv počáteční koncentrace adsorbátu.....	59
4.6	Vliv dalších adsorbátů	60
4.7	Adsorpční kinetika	60
4.8	Adsorpční izotermy a stanovení Q_{\max}	61
4.9	Porovnání dosažených výsledků s dalšími studii	66
5.	ZÁVĚR	67
6.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	68
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK.....	75

1. ÚVOD

Znečištění životního prostředí těžkými kovy je aktuálním globálním problémem. S rostoucí průmyslovou výrobou se také zvyšuje koncentrace těžkých kovů v odpadních vodách a stoupá riziko kontaminace vod povrchových, kde se mohou toxické látky kumulovat a ovlivňovat stabilitu ekosystému. Na rozdíl od některých organických polutantů těžké kovy nepodléhají chemické degradaci, některé z nich (zejména Cd, Cr, Hg a Pb) naopak mají vysoký sedimentační a akumulací koeficient, takže se mohou snadno inkorporovat do biomasy vodní biocenózy a odtud intoxikovat vyšší organismy včetně člověka v rámci potravního řetězce. Problémem je také vznik organokovových sloučenin (zejména rtuti), které vykazují mnohem větší míru toxicity než jejich kovové prekurzory v elementární formě. Chronická otrava těžkými kovy má za následek postupné selhávání metabolických drah, které může vyústit až k trvalému poškození životně důležitých orgánů, popř. k smrti jedince.

Těžké kovy jsou z odpadních vod běžně odstraňovány technologickými operacemi založenými na fyzikálně-chemických procesech, např. srážení, koagulace, filtrační techniky, iontová výměna atd. Všechny tyto procesy jsou však v průmyslovém měřítku finančně náročné, proto se v poslední době intenzivně hledají účinné a zároveň ekonomicky přijatelné metody odstraňování těžkých kovů a dalších polutantů z odpadních vod. Mezi perspektivní techniky čištění odpadních vod patří adsorpční procesy, jejichž účinnost se dá snadno optimalizovat změnou vnějších podmínek (teplota, hodnota pH atd.) a vlastností adsorbentů (porozita, chemická aktivace atd.). Další ekonomickou výhodou adsorpce je možnost desorpčních a reaktivačních procesů u syntetických adsorbentů s vyšší pořizovací cenou.

Současně s neustále stoupající zemědělskou produkcí se objevují také otázky týkající se narůstajícího množství odpadů z potravinářského průmyslu. Běžnými způsoby nakládání s odpady rostlinného a živočišného původu je sekundární využití v zemědělském nebo energetickém průmyslu, avšak čím dál více studií se zaměřuje na další potenciální možnosti jeho dalšího zpracování. Jednou z možností je extrakce hodnotných a biologicky účinných sekundárních metabolitů a vzhledem k chemickému složení potravinářského odpadu byla prokázána také jeho účinnost při adsorpci těžkých kovů z vodného prostředí. Využití přírodních odpadních materiálů má oproti použití klasických adsorbentů výhodu zejména ve snadné dostupnosti a variabilitě ve složení různých druhů biomasy. Efektivita biosorbentů na bázi přírodních materiálů však zatím byla prokázána jen v laboratorních podmínkách a před zavedením do průmyslového měřítka je tedy třeba ještě najít odpovědi na celou řadu otázek týkajících se zejména optimalizace adsorpčních podmínek.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Toxické látky v odpadních a povrchových vodách

Mezi povrchové vody patří veškeré vodní toky a plochy na zemském povrchu. Odpadními vodami se pak rozumí vody použité v obytných, průmyslových, zemědělských a dalších stavbách, zařízeních nebo dopravních prostředcích, jestliže mají po použití změněnou jakost. Dle původu se dělí na vody splaškové, průmyslové a odpadní vody ze zemědělství a chovu zvířat. Zvláštní skupinou jsou pak městské odpadní vody, které jsou směsí splaškových a průmyslových odpadních vod, popř. ještě dalších druhů vod (např. srážkových). Toxické látky obsažené ve vodách se dle legislativy dělí na nebezpečné a zvláště nebezpečné látky. V rámci působení na lidský organismus spadají do kategorie nebezpečných látek prvky a sloučeniny, které mají negativní organoleptické vlivy na produkty pro lidskou spotřebu, zatímco u zvláště nebezpečných látek byly přímo zjištěny karcinogenní, mutagenní nebo teratogenní vlastnosti [1].

2.1.1 Přehled organických polutantů

Organické látky nacházející se ve vodách jsou heterogenní směsí organických sloučenin s rozličnou strukturou, které mohou být přírodního nebo antropogenního původu. Přírodní organické látky (NOM) jsou většinou látky autochtonního původu primárně zastoupeny huminovými a fulvinovými kyselinami, polyfenoly a sloučeninami na bázi sacharidů či peptidů. Organické látky alochtonního původu pocházejí většinou ze splaškových a průmyslových odpadních vod, z odpadů ze zemědělství, skládek, nebo mohou vznikat při úpravě vody (např. chlorací) [1; 2].

Kromě toho, že organické látky zásadně ovlivňují základní fyzikální a chemické vlastnosti vody, mohou také narušovat komplexační stabilitu vod a tím desorbovat těžké kovy ze sedimentů. Uvolněné kovy pak mohou být unášeny dále ve vodním prostředí, přičemž rozpustnost, mobilita a toxicita těchto kovů silně závisí na koncentraci příslušných organických látek ve vodě. Mezi zvláště nebezpečné látky pak patří perzistentní organické polutanty (POP), které jsou těžko rozložitelné v životním prostředí a mají vysokou schopnost bioakumulace [1; 3].

2.1.1.1 Uhlovodíky

Alifatické a aromatické uhlovodíky jsou ve větším množství obsaženy především v odpadních vodách z petrochemického průmyslu, odkud mohou přímo kontaminovat životní prostředí. Ke znečištění vod přispívají značnou měrou také spalovací procesy, kdy je uvolněnými uhlovodíky (zejména PAH) kontaminována především atmosféra, odkud se suchou či mokrou depozicí dostávají do vod a půdy. Nezanedbatelným zdrojem všech typů uhlovodíků jsou pak také přírodní biologické procesy, při kterých vznikají jako produkty metabolických drah některých bakterií a fykoplanktonu [1].

Mezi nejzávažnější kontaminanty povrchových vod patří polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH), které jsou uvolňovány do životního prostředí při nedokonalém spalování či pyrolýze organické hmoty. Jejich rozpustnost ve vodách je velmi variabilní dle chemické struktury uhlovodíků, fyzikálně-chemických vlastnostech prostředí (teplota, hodnota pH, iontová síla) a přítomnosti dalších látek, např. tenzidů (Tab. 2.1). Obvykle však platí trend, že

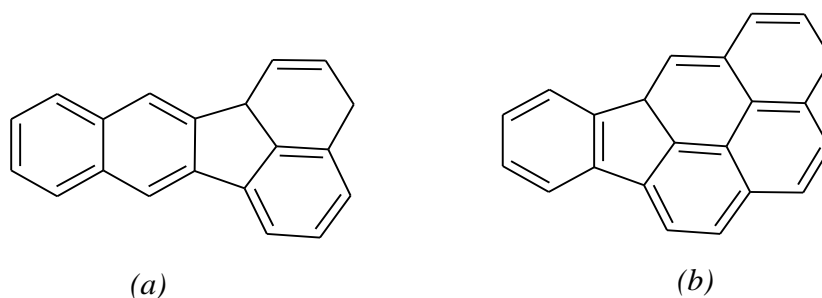
rozpuštnost PAH stoupá, a tĕkavost zároveň klesá, se zvyšujícím se počtem kondenzovaných aromatických jader. Rozpuštnost a tenze nasycených par také patří mezi hlavní faktory ovlivňující migraci uhlovodíků ve vodném prostředí, stejně jako sorpce na pevných látkách a sedimentech. Schopnost adsorpce u PAH se zvyšuje s rostoucí molekulovou hmotností, což může v některých případech vyústit až k inkorporaci uhlovodíků do biomasy [1; 4].

Tabulka 2.1 Rozpuštnosti a NPK vybraných PAH v povrchových vodách [1; 5; 6]

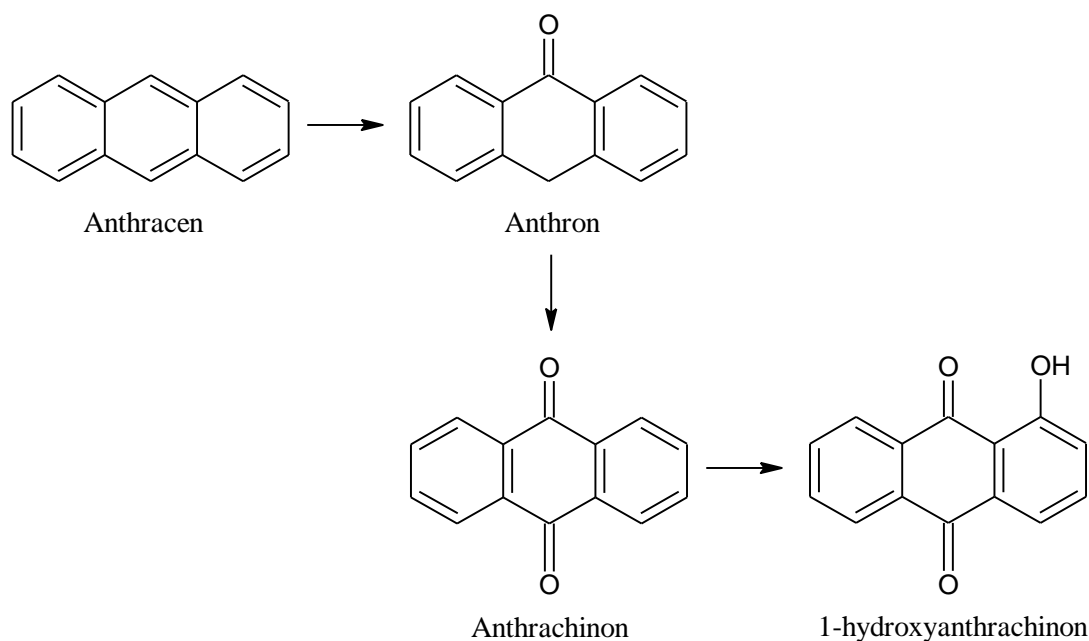
Uhlovodík	Registrační číslo CAS	Rozpuštnost (25 °C) [mg.l ⁻¹]	Imisní standard [μg.l ⁻¹]
Anthracen	120-12-7	0,070	0,10
Benzo[a]pyren	50-32-8	0,004	0,27
Benzo[ghi]perylen	191-24-2	0,003	8,20.10 ⁻³
Fluoranthen	206-44-0	0,260	0,12
Naftalen	91-20-3	30,000	130,00

Uhlovodíky ve vodách často podléhají fotochemickým a biochemickým transformacím, kterými se mohou postupně odbourávat ze životního prostředí. Během těchto samovolných degradačních reakcí se ovšem mohou tvořit poměrně stabilní meziprodukty (např. peroxidy), které mohou být více toxické než jejich prekurzory. Techniky založené na fotolytické degradaci a dalších oxidačních procesech jsou také předmětem mnoha studií zabývajících se efektivním odstraňováním PAH z povrchových, podzemních nebo odpadních vod. Jejich společným rysem je produkce a využití reaktivních kyslíkových specií k částečné nebo úplné oxidaci PAH (Obr. 2.2). Nevýhodou těchto technik je však vysoká provozní cena spojená zejména s oxidačními činidly a spotřebou energie [1; 4].

Většina PAH se vyznačuje akutní či chronickou toxicitou a jsou u nich prokázány karcinogenní, mutagenní nebo teratogenní účinky. Přestože karcinogenita u PAH závisí na malých strukturních rozdílech v molekule, jsou mezi nejsilnější karcinogeny obecně řazeny polycyklické uhlovodíky se 4 – 6 kondenzovanými kruhy, např. benzo[a]pyren nebo indeno[1,2,3-cd] pyren (Obr. 2.1). Imisní standardy přípustného znečištění povrchových vod pro vybrané PAH jsou uvedeny v tabulce 2.1 [1].



Obrázek 2.1 Chemické struktury benzo[k]fluoranthenu (a) a indeno[1,2,3-cd] pyrenu (b) [1]



Obrázek 2.2 Schéma postupné fotolytické oxidace anthracenu (upraveno dle [4])

2.1.1.2 Organické halogenderiváty

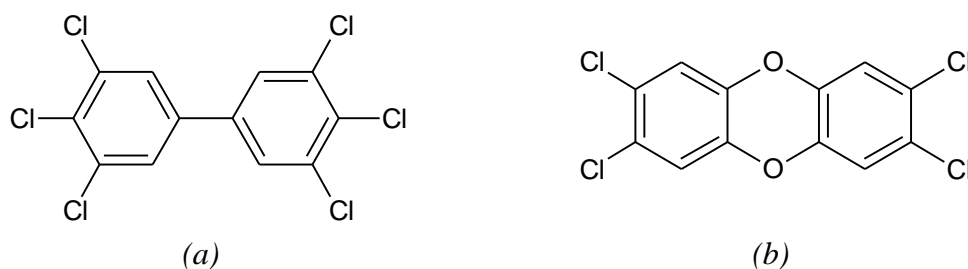
Organické halogenderiváty, zejména chlorderiváty a bromderiváty, patří mezi nejzávažnější organické polutanty v odpadních a povrchových vodách. Z vodohospodářského hlediska jsou nejsledovanější skupinou chlorované aromatické uhlovodíky, které jsou pro své vlastnosti široce používány v průmyslových výrobcích a jsou obsaženy i v některých přípravcích pro domácnost či zemědělské účely. Zvláštní pozornost je věnována polychlorovaným bifenylym (PCB), které patří mezi perzistentní polutanty v životním prostředí. Chlorací bifenyly může vzniknout až 209 tzv. kongenerů, což jsou deriváty PCB s 1 – 10 atomy chloru v molekule v různých polohách (Obr. 2.3). V reálných vzorcích lze analyticky stanovit až 150 kongenerů, avšak zejména z ekonomického hlediska se při analýze vod stanovuje pouze sedm indikačních derivátů (PCB 28, 52, 101, 118, 138, 153 a 180), jejichž součet se blíží celkovému obsahu PCB v matrici. Imisní standardy přípustného znečištění povrchových vod pro PCB a další vybrané organické halogenderiváty jsou uvedeny v tabulce 2.2 [1; 7]

Tabulka 2.2 Rozpustnosti a NPK vybraných halogenderivátů v povrchových vodách [1; 5; 6]

Halogenderivát	Registrační číslo CAS	Rozpustnost (20 °C) [mg.l ⁻¹]	Imisní standard [μg.l ⁻¹]
1,2-dichlorethan	107-06-2	8 690,00	1,000
PCB^{*)}	–	500,00	0,012
Pentachlorbenzen	608-93-5	0,25	0,020
Trichlormethan	67-66-3	8 200,00	1,000

^{*)} suma 6 kongenerů PCB

Fyzikálně-chemické a biologické vlastnosti PCB závisejí zejména na počtu a poloze atomů chloru v molekule. Jde o velmi stabilní, avšak ve vodě velmi málo rozpustné látky, jejichž teplota varu stoupá se vzrůstajícím počtem substituentů na aromatických jádrech a termicky se rozkládají až při teplotách nad 1 000 °C (Tab. 2.2). Vzhledem ke svému lipofilnímu charakteru podléhají PCB adsorpci na různých tuhých fázích a akumulují se tak v říčních sedimentech, půdě nebo biomase vodních organismů, odkud mohou kontaminovat potravní řetězec. Bioakumulace PCB v ekosystému a živých tkáních je stále závažným problémem kvůli jejich toxickým, zejména karcinogéním, účinkům, které opět závisí na počtu atomů chloru a jejich umístění v molekule. Toxicita jednotlivých kongenerů se tak může lišit až o několik řádů [1].



Obrázek 2.3 Chemické struktury 3,3',4,4',5,5'-hexachlorobifenylu (a) a TCDD (b) [7]

Samostatnou skupinu nebezpečných organických chlorderivátů tvoří polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny (PCDD) a polychlorované dibenzofurany (PCDF), které se souhrnně označují jako dioxiny. Jedná se o směs tricyklických aromatických kongenerů s maximálně osmi atomy chloru v molekule. Z antropogenních zdrojů se do prostředí dostávají zejména jako vedlejší produkty při výrobě dalších aromatických chlorderivátů (např. PCB) a při spalování organických odpadů obsahujících chlor. Stejně jako PCB se také dioxiny vyznačují vysokou biochemickou stabilitou, odolností vůči vysokým teplotám a zejména toxicitou. Přestože pouze 17 kongenerů z nich má významné toxikologické vlastnosti, patří mezi nejedovatější látky s teratogenními, mutagenními i karcinogenními účinky. Nejtoxičtějším z dioxinů je 2,3,7,8-tetrachlordibenzo-*p*-dioxin (TCDD), viz obrázek 2.3, který patří mezi látky s vůbec nejvyšší známou mírou akutní a chronické toxicity [1; 7].

2.1.1.3 Fenolické látky

Fenolické látky se přirozeně vyskytují v pletivech rostlin a dřevin, kde vznikají buď biosyntetickými pochody, nebo naopak při tlení. Při zpracování přírodních materiálů se pak fenoly mohou uvolňovat do odpadních produktů, např. sulfidových výluhů, a kontaminovat touto cestou povrchové vody. Mezi významné antropogenní zdroje fenolických látek ve vodách patří tepelné zpracování uhlí, petrochemický průmysl a organické systémy (např. výroba polyethenu). Fenoly, s výjimkou vysoce toxického pentachlorfenolu (PCP), nepatří mezi závažné polutanty ve vodách. Imisní standardy přípustného znečištění povrchových vod pro vybrané fenolické látky jsou uvedeny v tabulce 2.3 [1].

Nízkomolekulární fenolické látky jsou ve vodním prostředí sice dobře rozpustné, avšak velmi nestabilní, a snadno podléhají biochemickým oxidačním reakcím (Obr. 2.2). Pro vody kontaminované vysokomolekulárními polyfenoly je charakteristické žluté až hnědé zbarvení. Významnou vlastností polyfenolických látek, zejména derivátů s hydroxylovými nebo

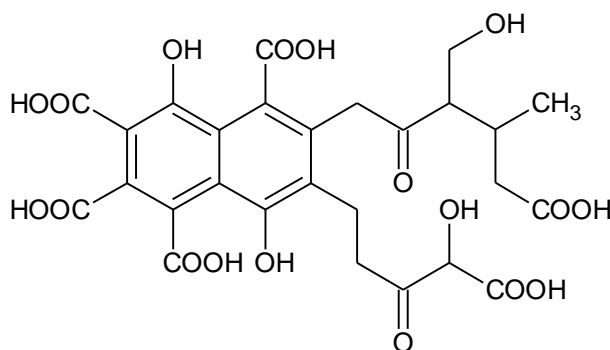
karboxylovými skupinami v poloze *ortho*, je schopnost komplexace kovů, čímž značně ovlivňují jejich rozpustnost v odpadních vodách. Z vodohospodářského hlediska je také důležitá sledovanost chlorace vody, neboť při vyšší koncentraci fenolických látek se mohou tvořit intenzivně páchnoucí chlorfenoly, které organolepticky zcela znehodnocují pitnou vodu. Průběh a rychlost adice halogenů na aromatické jádro závisí na hodnotě pH a počátečním poměru mezi reaktanty [1].

Tabulka 2.3 *Rozpustnosti a NPK vybraných fenolických látek v povrchových vodách [1; 5; 6]*

Fenol	Registrační číslo CAS	Rozpustnost (20 °C) [g.l ⁻¹]	Imisní standard [μg.l ⁻¹]
2,4-dichlorfenol	120-83-2	4,480	10,00
4-nonylfenol	84852-15-3	0,005	2,00
4- <i>terc</i> -oktylfenol	140-66-9	0,013	0,01
Pentachlorfenol	87-86-5	0,014	1,00

2.1.1.4 Huminové látky

Huminové látky jsou vysokomolekulární cyklické sloučeniny aromatického charakteru vznikající primárně humifikačními pochody při rozkladu odumřelé rostlinné hmoty v půdě. Podle rozpustnosti v kyselém či zásaditém prostředí a v ethanolu se dělí na huminové kyseliny a fulvinové kyseliny, které se v chemické struktuře liší obsahem biogenních prvků a počtem funkčních skupin (Tab. 2.4). Uhlíkatý skelet huminových látek tvoří polycyklické aromatické sloučeniny, dusíkaté heterocykly, alifatické řetězce a další strukturální podjednotky, které jsou vzájemně stabilizovány kovaletními vazbami a vodíkovými můstky (Obr. 2.4). V různých polohách na aromatických jádrech a v postranních řetězcích se pak nacházejí hydrofilní skupiny, které ovlivňují fyzikálně-chemické vlastnosti jednotlivých funkčních derivátů huminových látek [1].



Obrázek 2.4 *Přibližná struktura základní jednotky fulvinových kyselin [1]*

Huminové látky představují značnou část DOC (až 60 %) v povrchových vodách, přičemž fulvinové kyseliny vždy převažují v poměru přibližně 4 : 1. Jejich přítomnost ve vodě je indikována žlutým až hnědým zbarvením závislým na hodnotě pH a někdy také pěněním na turbulentních místech toku způsobeném jejich amfipatickým charakterem. Díky vysokému

podílu hydrofilních skupin jsou huminové látky poměrně dobře chemicky oxidovatelné, avšak z biologického hlediska jsou velmi rezistentní. Funkční skupiny polárního charakteru, zejména karboxylové a fenolové, jsou příčinou komplexační a sorpční kapacity huminových látek. Takto komplexované těžké kovy vykazují nižší míru toxicity, snáze migrují v prostředí a taktéž je ovlivněna jejich využitelnost různými organismy. Huminové látky samy o sobě jsou ze zdravotního hlediska prakticky nezávadné, ale vzhledem ke svým vlastnostem je jejich přítomnost v pitných, užitkových a provozních vodách nežádoucí, zejména kvůli negativnímu ovlivňování organoleptických vlastností vody. Problémem je také účinnost odstraňování nízkomolekulárních fulvinových kyselin při úpravě přírodní vody na pitnou, ze kterých mohou při následné chloraci vznikat toxické trihalogenmethany [1]

Tabulka 2.4 *Elementární složení huminových látek [1]*

<u>Zastoupení prvků v molekule</u>	Fulvinové kyseliny	Huminové kyseliny
Poměr prvků v molekule		
C [%]	46,0	57,0
O [%]	48,6	37,1
H [%]	4,0	4,4
N [%]	1,2	2,0
O : C	1,056	0,651
H : C	0,087	0,077
N : C	0,026	0,035

2.1.1.5 Tenzidy

Tenzidy, neboli povrchově aktivní látky (PAL), jsou organické látky, které se již při nízké koncentraci adsorbují na fázovém rozhraní a snižují tak povrchovou energii systému, což se vizuálně projevuje pěněním vodných roztoků. Povrchově aktivní molekuly musí obsahovat dlouhý hydrofobní alifatický řetězec ($C_8 <$) a alespoň jednu hydrofilní skupinu (např. $-SO_3H$), podle jejíhož iontového charakteru a se tenzidy dělí na aniontové, kationtové, amfolytické a neiontové (Tab. 2.5). PAL jsou pro své vlastnosti hlavními složkami detergentů, léčiv, kosmetických produktů a hojně se využívají i v různých průmyslových odvětvích. Čistící prostředky mnohdy obsahují ještě aktivační přísady, které zlepšují a doplňují vlastnosti přítomných tenzidů, např. komplexotvorné, bělicí a antiredepoziční látky. Právě detergenty používané v domácnostech a příslušných průmyslových odvětvích jsou také hlavním zdrojem tenzidů a jejich příměsí v odpadních a povrchových vodách. Z toxikologického hlediska jsou nejzávadnější především kationtové tenzidy, které jsou často používány v dezinfekčních prostředcích, a také oxyethylenáty alkylfenolů včetně jejich degradačních produktů [1; 8].

Z vodohospodářského hlediska jsou významné biotenzidy, které jsou produkovány některými skupinami mikroorganismů (např. bakteriální rody *Microthrix* a *Nocardia*) roustoucích na hydrofobních substrátech. Využívají se zejména při aktivním biologickém čištění odpadních vod bohatých na nutrienty, kde se jejich přítomnost projevuje charakteristickým pěněním na hladině. Mezi biotenzidy patří i PAL přítomné v průmyslových odpadních vodách, které se uvolnily z přírodního materiálu během jeho technologického zpracování (např. saponiny v cukrové řepě) [1].

Tabulka 2.5 Přehled a klasifikace vybraných tenzidů [8]

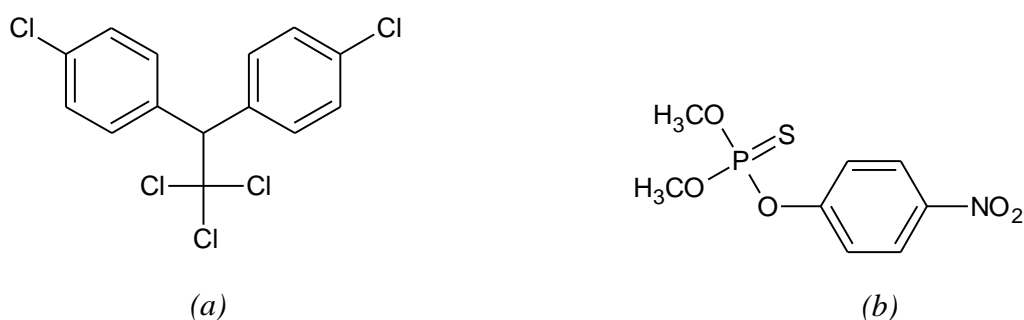
Iontový charakter	Klasifikace	Obecný vzorec
Aniontové tenzidy	Karboxyláty	$R - COO^- M^+$
	Sulfáty	$R - OSO_3^- M^+$
	Sulfonáty	$R - SO_3^- M^+$
Kationtové tenzidy	Amoniové sloučeniny	$R - N^+ R'_x H_y X^-$
	Kvartérní amoniové sloučeniny	$R - N^+ R'_3 X^-$
Amfolytické tenzidy	Betainy	$R - N^+ (CH_3)_2 CH_2 COO^-$
	Sulfobetainy	$R - N^+ (CH_3)_2 CH_2 CH_2 SO_3^-$
Neiontové tenzidy	Polyoly	$R - OCH_2 - CH(OH) - CH_2 OH$
	Polyoxyethylenáty	$R - OCH_2 CH_2 (OCH_2 CH_2)_n OH$

2.1.1.6 Pesticidy

Mezi pesticidy patří početná skupina biocidních látek používaných na ochranu užitkových rostlin v zemědělství, lesnictví a vodním hospodářství. Podle biologické účinnosti se dělí na insekticidy, herbicidy a fungicidy, přičemž některé látky mohou vykazovat i více specifických účinků. Z hlediska chemického složení převládají organické pesticidy (zejména chlorované a fosforové deriváty), avšak aktivní složkou mohou být také těžké kovy, sloučeniny na bázi síry nebo další anorganické látky. Pesticidy jsou v zemědělství aplikovány ve formě postřiků, poprašků nebo aerosolů a do povrchových vod se tak primárně dostávají splachem z polí a ošetřovaných plodin. Mezi další zdroje pesticidů v životním prostředí patří průmyslové odpadní vody z jejich výroby, vody z mytí a vyplachování zemědělských strojních zařízení a staré ekologické zátěže na skládkách či v říčních sedimentech [1; 9]

Mezi nejvýznamnější pesticidy patří organochlorové a organofosfátové insekticidy. Organochlorové insekticidy jsou vysoce lipofilní, ve vodě téměř nerozpustné látky s vysokou schopností bioakumulace. Klasickým představitelem této skupiny je DDT, který je směsí dvou izomerů – *o,p*-DDT (cca 15 %) a *p,p'*-DDT (cca 77 %), jehož chemická struktura je

znázorněna na obrázku 2.5. Stejně jako další polycyklické chlorované pesticidy vyniká DDT značnou biochemickou stabilitou a adsorpčními vlastnostmi. Zřejmě největšího rozmachu zaznamenalo použití DDT v afrických zemích s rozšířeným výskytem malárie, neboť velmi účinně působí proti komárům rodu *Anopheles*. Přestože je však nyní tento insekticid ve většině zemí zakázán a jeho výroba je celosvětově regulována, stále je díky své rezistenci prokazován v životním prostředí jako důsledek starých ekologických zátěží (poločas rozpadu adsorbovaného DDT se v literatuře udává až na 15 a více let). Organofosfáty jsou oproti organochlorovým insekticidům rozpustnější a také méně stabilní ve vodném prostředí. Mezi typické zástupce patří thiofosfátové sloučeniny nebo *N*-fosfonomethylglycin, který je aktivní složkou široce používaného herbicidu Roundup [1; 9; 10].



Obrázek 2.5 Chemické struktury *p,p'*-DDT (a) a methyl-parathionu (b) [9]

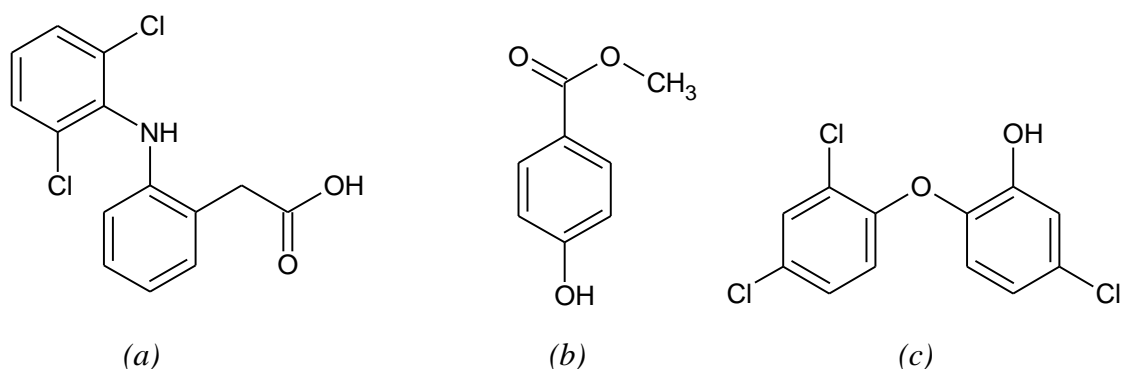
Insekticidní účinek DDT a organofosfátových derivátů spočívá v působení na nervový systém cílových organismů inhibicí enzymu acetylcholinesterasy. Toxicita organochlorových insekticidů závisí na více parametrech včetně chemické struktury molekul. U většiny z nich (zejména aldrinu a dieldrinu) však byly prokázány toxické účinky na některé složky vodní biocenózy a při vyšších koncentracích v pitné vodě mohou také ovlivňovat její organoleptické vlastnosti a ohrožovat zdraví živočichů včetně člověka. Z organofosfátových insekticidů patří mezi nejtoxičtější látky methyl-parathion (Obr. 2.5) a jeho degradační produkty, u kterých byly prokázány neurotoxické a genotoxické účinky na lidský organismus [1; 9].

2.1.1.7 Další organické polutanty

Mezi problematické polutanty, jejichž koncentrace v odpadních a povrchových vodách v posledních letech stoupá, patří látky, které jsou souhrnně označovány jako PPCP. Do této různorodé skupiny se řadí léčiva, steroidní hormony, kosmetické přípravky, antikoncepční prostředky, doplňky stravy a další látky denní potřeby, které se do životního prostředí dostávají především z kanalizací a splaškových vod. Nezanedbatelným zdrojem jsou také odpadní vody prošlé čistírnami a úpravami bez biologického čištění. Koncentrace PPCP ve vodách se pohybuje v řádech ng.l^{-1} – $\mu\text{g.l}^{-1}$ dle charakteru a úrovně znečištění. Aktuálním problémem však je efektivní odstraňování těchto látek z odpadních vod, které závisí právě na jejich proměnlivé koncentraci, fyzikálně-chemických vlastnostech a biochemické stabilitě. Mnoho studií se nyní zaměřuje na odstraňování PPCP z vod pomocí biologického čištění aktivovaným kalem, avšak účinnosti v odstraňování cílových polutantů se liší právě na základě jejich rozdílné biodegradability. Neefektivní odstraňování některých látek v procesech sekundárního čištění může být jednak následkem jejich transformace na sekundární produkty

s odlišnými vlastnostmi, nebo mohou některé látky, např. triclosan, působit inhibičním nebo toxickým efektem přímo na bakteriální kulturu v aktivovaném kalu [1; 11].

Mezi léčiva patří komplexní sloučeniny o molekulové hmotnosti 200 – 1 000 Da, které vykazují specifickou biologickou aktivitu. Obecně lze polutanty z farmaceutického průmyslu rozdělit na antibiotika, β -blokátory, hormony a skupinu látek hromadně označovanou jako NSAID, mezi které patří typické analgetika a antipyretika (např. diclofenac – obrázek 2.6, ibuprofen nebo paracetamol). V povrchových vodách jsou největším problémem zejména látky s antibiotickým účinkem, které mohou působit toxicky na vodní organismy, akumulovat se v tkáních a putovat tak v potravním řetězci. Dlouhodobá přítomnost těchto látek ve vodném prostředí může navíc vést k vývinu bakterií s příslušnou antibiotickou rezistencí [9; 11].



Obrázek 2.6 Chemické struktury diclofenacu (a) a methylparabenu (b) a triclosanu (c) [9]

Ze skupiny látek zahrnující produkty pro osobní péči jsou díky svému širokému využití a toxikologickým vlastnostem nejvýznamnějšími látkami parabeny a triclosan (Obr. 2.6). Parabeny, estery kyseliny *p*-hydroxybenzoové, jsou jakožto konzervační činidla součástí více než 22 000 kosmetických a farmaceutických produktů po celém světě. Podobné využití má také triclosan, který se díky svým baktericidním účinkům používá v deodorantech, zubních pastách, šampónech atd., avšak na rozdíl od parabenů se velmi těžko odstraňuje z odpadních vod pomocí biologického čištění aktivovaným kalem. Z hlediska zdravotní závodnosti byly u těchto látek prokázány toxické účinky na složky vodní biocenózy a jsou také podezřelé jako možné endokrinní disruptory u vyšších organismů [9; 11].

2.1.2 Problematika těžkých kovů

Při posuzování znečištěných a odpadních vod se však většinou jedná o zvýšenou koncentraci tzv. těžkých kovů, zejména kvůli jejich toxickým účinkům na živé organismy. Skupina těžkých kovů není přesně definována, avšak z chemického hlediska se jimi obvykle rozumí prvky o atomové hmotnosti v rozmezí 63,5 a 200,6 g.mol⁻¹ a specifickou hmotností větší než 5 g.cm⁻³. Téměř všechny kovy a polokovy se ve vodách vyskytují přirozeně alespoň ve stopových množstvích v závislosti na geologických podmínkách. K obohacení přírodních povrchových vod kovovými prvky dochází např. v okolí rudných nalezišť, vulkanickou činností nebo desorcí ze sedimentů. Z antropogenních zdrojů kovů jsou nejvýznamnější zejména průmyslové odpadní vody, atmosférické vody znečištěné exhalacemi ze spalování fosilních paliv či výfukovými plyny a potrubní rozvody. Emisní standardy těžkých kovů ve vybraných průmyslových odpadních vodách v ČR jsou uvedeny v tabulce 2.6 [1; 12; 13].

Tabulka 2.6 NPK těžkých kovů ve vybraných průmyslových odpadních vodách v mg.l⁻¹ [5]

Těžký kov	Výroba rafinovaných ropných produktů	Výroba skla	Povrchová úprava kovů	Elektrotechnická výroba
Chrom	–	0,30	0,50	0,50
Kadmium	0,008	0,05	0,20	0,20
Nikl	0,100	0,50	0,80	0,50
Olovo	0,030	1,00	0,50	0,50
Rtuť	0,001	–	0,05	0,05

Odpadní a povrchové vody jsou běžně čištěny metodami založenými na fyzikálně-chemických procesech (různé druhy chemického srážení, koagulace, flotace, membránová filtrace, iontová výměna atd.). Účinnost odstraňování těžkých kovů z vod těmito konvenčními způsoby silně závisí na teplotě, hodnotě pH, celkovém složení zpracovávané vody a také na formě výskytu cílových prvků. Většina kovů má totiž značné komplexační vlastnosti, přičemž vzniklé komplexy mají na rozdíl od volných iontů daného prvku rozdílnou mimo jiné toxicitu, rychlost migrace v prostředí a také je lze obtížněji odstraňovat z vodního prostředí klasickými srážecími či oxidačními procesy. Nejeftivnější metody odstraňování kovových iontů z vod jsou však založeny na adsorpčních procesech, které na rozdíl od výše zmíněných metod vynikají zejména účinností, efektivitou a cenovou dostupností materiálů včetně jejich dalším zpracováním po použití. Charakteristika adsorpčních procesů, přehled a vlastnosti nejčastěji používaných adsorbentů jsou dále diskutovány v kapitole 2.2.1 [1; 12; 14].

Některé těžké kovy jsou ve stopovém množství nutné pro zajištění metabolických procesů živých organismů, avšak ve vyšších koncentracích vykazují toxické účinky. Toxicita kovů závisí na teplotě, hodnotě pH a celkovém složení vody, které ovlivňují jejich speciaci. Jednoduché iontové formy vykazují obvykle škodlivější účinky než jejich anorganické či organické sloučeniny, avšak nemusí to být pravidlem (např. vysoká toxicita organokovových sloučenin arsenu či rtuti). Obsahují-li odpadní vody vyšší koncentrace více těžkých kovů, projevují se v mnohých případech synergické účinky, což může být problémem při limitování NPK daných kovů ve vodách. Zásadní negativní vlastností mnoha kovových prvků je také schopnost bioakumulace v živých tkáních, kdy se buňky aktivním transportem ireverzibilně obohacují o těžké kovy (zejména Cd, Hg a Pb), což je poté příčinou různých chronických onemocnění a metabolických dysfunkcí. Biosorpční schopnosti některých bakterií, řas a makrofytů jsou však také intenzivně studovány pro jejich možné využití při dočišťování vypouštěných a povrchových vod. Z hlediska toxicity mají z těžkých kovů prioritní význam chrom, kadmium, nikl, olovo a rtuť, jejichž vlastnosti a negativní účinky na lidský organismus jsou popsány v následujících podkapitolách [1; 13].

2.1.2.1 Chrom

Chrom patří mezi nejrozšířenější prvky na Zemi. V přírodě se běžně vyskytuje ve formě minerálů, jako jsou chromit (FeCr_2O_4) nebo krokoit (PbCrO_4) a je také hojně zastoupen v horninách obsahujících hliník. Mezi významné antropogenní zdroje znečištění patří zejména průmyslové odpadní vody (Tab. 2.7) a některé inhibitory koroze v hydraulických dopravních systémech. Ve vodách se chrom vyskytuje v trojmocném a šestimocném oxidačním stupni, přičemž fyzikálně-chemické a toxikologické vlastnosti obou forem se významně liší. Chrom v oxidačním stupni Cr^{III} má vysokou komplexační schopnost a ve vodném prostředí snadno sorbuje, zejména na hydratovaných oxidech kovů. Většina sloučenin obsahujících šestimocný chrom je ve vodě dobře rozpustná, avšak při chemickém čištění vod je nutná redukce Cr^{VI} na Cr^{III} . Při biologickém čištění odpadních vod navíc forma Cr^{VI} již při nízkých koncentracích významně inhibuje nitrifikaci a omezuje vláknité bytění aktivovaného kalu [1; 13].

Chrom je esenciálním mikroprvkem obsaženým v proměnném množství ve všech orgánech a částech těla, přičemž jeho nejvyšší koncentrace byla detekována ve vlasech (až $3,8 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Z biologického hlediska je významný Cr^{III} , který je součástí metabolických drah cukrů, tuků a aminokyselin, avšak ve zvýšeném množství může poškozovat buněčné struktury. Naopak šestimocný chrom, který může vznikat také intracelulární oxidací Cr^{III} , má silné karcinogenní, genotoxické a další zdraví škodlivé účinky, jejichž přehled je uveden v tabulce 2.7 [1; 15]

Tabulka 2.7 Přehled zdrojů znečištění a zdravotních rizik těžkých kovů [13; 14; 16; 17]

Těžký kov	Antropogenní zdroje znečištění vod	Zdravotní rizika	Metody odstraňování z vod
Chrom	povrchová úprava kovů, kožedělný, chemický a textilní průmysl, legování ocelí	poškození ledvin a jater, alopecie, dermatitida, rakovina plic, vředy, mutagenní účinky,	elektrokoagulace, chemické srážení, iontová výměna, adsorpce
Kadmium	povrchová úprava kovů, polygrafický průmysl, výroba baterií, slitin a polovodičů	osteomalacie, anémie, onemocnění itai-itai, teratogenní účinky, dysfunkce ledvin	elektrolytické metody, extrakce, adsorpce, chemické srážení, iontová výměna,
Nikl	povrchová úprava kovů, keramický a sklářský průmysl, výroba baterií a slitin, mincovní kov	rakovina plic, ztráta vlasů, poškození jater a ledvin, dermatitida, alergické reakce	membránová filtrace, elektrokoagulace, elektroflokulace, adsorpce
Olovo	povrchová úprava kovů, výroba akumulátorů, barevná metalurgie a sklářský průmysl	poškození ledvin a CNS, karcinogenní účinky, vysoká schopnost bioakumulace	adsorpční techniky, iontová výměna, elektrochemické metody
Rtuť	elektrolytická výroba chloru, farmaceutický a chemický průmysl, měřicí technika	poškození ledvin a CNS, poškození reprodukční a dýchací soustavy, zanícení dásní	koagulace, magnetické očištění a filtrace, chemické srážení, adsorpce

2.1.2.2 *Kadmium*

Vzhledem k velké chemické podobnosti obou prvků se kadmium v přírodě většinou vyskytuje v zinkových rudách. Hlavními antropogenními zdroji kadmia v prostředí jsou atmosférické depozice ze zpracování rud, čistírenské kaly, fosforečnanová hnojiva a průmyslové odpadní vody (Tab. 2.7). V povrchových vodách se vyskytuje převážně ve formě kationtu Cd^{2+} nebo vázané v komplexech. Kadmium je po rtuti druhým nejtoxičtějším kovem s velmi vysokým akumulacním koeficientem v živých tkáních. Vzhledem k pomalé detoxikaci (na rozdíl od rtuti netvoří těkavé alkylderiváty) hrozí nebezpečí chronických otrav, jejichž důsledky jsou uvedeny v tabulce 2.7. V přítomnosti dalších těžkých kovů (např. Cu a Zn) mohou kademnaté ionty působit synergicky a zesilovat jejich toxické účinky. Kadmium se také řadí mezi látky s potenciálními karcinogenními a teratogenními účinky [1; 13; 16].

2.1.2.3 *Nikl*

Nikl je 24. nejzastoupenější prvek v zemské kůře (cca 0,008 %). V přírodě se vyskytuje obvykle v minerálech obsahujících síru, arsen nebo železo, např. gersdorfit (NiAsS), pentlandit [$(\text{Fe}, \text{Ni})_9\text{S}_8$] nebo nikelin (AsNi). Do životního prostředí se stejně jako další těžké kovy nejčastěji dostává skrze průmyslové odpadní vody (Tab. 2.7) a nezanedbatelným zdrojem mohou být i poniklované části rozvodných sítí. Ve vodách je nikl přítomen převážně jako dvojmocný v anorganických formách a v alkalickém prostředí může tvořit různé komplexy. Z toxikologického hlediska není nikl pro člověka příliš významný, avšak řadí se mezi potenciální karcinogeny a ve zvýšených koncentracích se může podílet na dalších zdravotních problémech uvedených v tabulce 2.7 [1; 13; 18].

2.1.2.4 *Olovo*

Nejrozšířenější olověnou rudou v přírodě je galenit (PbS), v menším množství je dále olovo obsaženo v anglesitu (PbSO_4), cerusitu (PbCO_3) a dalších minerálech. V minulých letech byly významným antropogenním zdrojem olova v životním prostředí výfukové plyny motorových vozidel obsahující rozkladné produkty tetraethylolova a olověné části vodovodního potrubí, dnes se jedná především o průmyslové odpadní vody (Tab. 2.7). V kyselém prostředí se olovo přirozeně vyskytuje především v iontové formě jako Pb^{2+} , zatímco v neutrálních a alkalických vodách je většinou vázáno do komplexů. Díky svému vysokému akumulacnímu koeficientu (až 10^5) se olovo značně hromadí nejen v říčních plaveninách, sedimentech a kalech, ale také v biomase organismů a rostlin. Toxicita olova spočívá hlavně ve velmi silné afinitě k thiolové skupině, čímž dochází k deaktivaci enzymů a narušení metabolických drah, např. při syntéze hemoglobinu. Další negativní účinky na lidský organismus jsou uvedeny v tabulce 2.7 [1].

2.1.2.5 *Rtuť*

Rtuť se v přírodě vyskytuje převážně v sulfidických rudách, zejména v cinabaritu (HgS), který je podle své barvy znám také jako rumělka. Povrchové vody jsou rtuť kontaminovány především skrze atmosférické vody, kam se dostává při průmyslovém pražení rud a spalování fosilních paliv. Sloučeniny rtuti jsou obsaženy také v konkrétních průmyslových odpadních vodách (Tab. 2.7) a mohou být i součástí některých pesticidů založených na organortuťnatých derivátech. Rtuť se ve vodním prostředí obvykle vyskytuje elementárně (Hg^0), jako iont Hg^{2+}

nebo je součástí hydroxy- a chlorokomplexů. Rtuťný kationt se vzhledem ke své biochemické disproporcionaci na Hg^0 a Hg^{2+} nachází ve vodách jen v minoritním zastoupení [1; 13]

Rtuť je ve všech svých formách vysoce toxickým prvkem. Působí zejména neurotoxicky, avšak při akutní otravě může dojít také k poškození ledvin nebo pohlavních žláz (Tab. 2.7). Anorganické sloučeniny rtuti snadno reagují s thioskupinou ve struktuře cysteinu (prekurzor koenzymu A), čímž mohou inhibovat celou řadu enzymatických procesů. Mezi nejtoxičtější sloučeniny rtuti pak patří její organické deriváty, zejména methylrtuť, které mají mimořádně vysoký akumulární koeficient v živých tkáních (především v játrech, ledvinách a mozku) a snadno se přenášejí v potravním řetězci [1].

2.2 Charakteristika adsorpčních procesů

Adsorpční procesy jsou efektivním, ekonomickým a perspektivním způsobem odstraňování těžkých kovů z odpadních vod. Princip metody spočívá v zachytávání cílových polutantů v aktivních místech adsorbentu, kde jsou dále zadržovány na základě nevazebných interakcí (fyzikální adsorpce) nebo chemických vazeb (chemisorpce). Výhodou adsorpčních procesů oproti klasickým metodám čištění odpadních vod je možnost dávkování, úpravy a rozmanitost dostupných adsorbentů, neboť účinnost adsorpce závisí kromě experimentálních podmínek (hodnota pH, kontaktní čas, koncentrace kovových iontů atd.) také na fyzikálně-chemických vlastnostech použitých materiálů. Některé sorbenty mohou být navíc po použití regenerovány a opakovaně využity, což přispívá k ekonomické stránce metody [13; 19]

2.2.1 Přehled a charakteristika adsorbentů

Při adsorpčních procesech čištění odpadních vod se používají buď materiály přírodního původu (např. jílovité materiály), nebo adsorbenty z průmyslové produkce (např. aktivní uhlí, syntetické zeolity či různé polymery). Přírodní adsorbenty sice oproti průmyslovým obvykle vykazují nižší adsorpční kapacitu, avšak tento nedostatek je kompenzován cenou, dostupností a možností chemických úprav matrice za účelem zvýšení efektivity procesu. Nejpoužívanější materiály při odstraňování těžkých kovů z odpadních vod adsorpcí jsou dále charakterizovány v následujících podkapitolách [20].

2.2.1.1 Aktivní uhlí

Vysoké adsorpční schopnosti uhlíku byly známy již po tisíciletí, avšak až počátkem 20. století se materiály bohaté na uhlík začaly postupně využívat v adsorpčních technologiích. Příprava aktivovaného uhlí (AC) obvykle zahrnuje pyrolýzu výchozí matrice a následné aktivační procesy. Při výrobě AC z přírodních materiálů s organickou strukturou (např. dřevo, rašelina, biomasa atd.) je karbonizace nutným krokem pro rozklad celulózy. Aktivační procesy pak probíhají buď chemickou cestou, nebo přehřátými plyny. Chemická aktivace obvykle spočívá v dehydrataci funkčních skupin za použití ZnCl_2 nebo H_3PO_4 , popř. dalších modifikací. Nevýhodou chemických procesů je efektivní odstraňování aktivačních činidel a takto připravené adsorbenty obvykle mají nízkou hustotu a malé póry. Při aktivaci plynem (např. vzduchem nebo CO_2) při teplotách 800 – 1 000 °C se naopak jak porozita, tak i plocha povrchu modifikovaného materiálu zvyšuje, což má pozitivní vliv na adsorpční kapacitu [20].

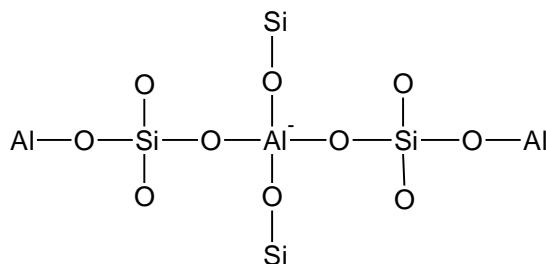
Tabulka 2.8 Adsorpce těžkých kovů na aktivní uhlí

Těžký kov	Matrice AC	pH _{eq}	t _{eq} [min]	Q _{max} [mg.g ⁻¹]	Studie
Chrom	slupky z jablek	2,0	240	36,01	[21]
Kadmium	odpadní kal z ČOV	5,5	120	14,20	[22]
Nikl	slupky z kávových bobů	6,0	1 440	57,14	[23]
Olovo	kosti ze skotu	4,0	360	47,62	[24]
Rtuť	pistáciové skořápky	8,0	1 440	147,10	[25]

Aktivní uhlí je pro své vlastnosti, jednoduchou přípravu a s ní spojenou dostupnost jedním z nejpoužívanějších adsorbentů v technologii čištění odpadních vod. Využívá se zejména k odstraňování organických polutantů, které jsou sorbovány na základě van der Waalsových sil podpořených slabými elektrostatickými a π - π interakcemi v případě látek aromatického charakteru. Za optimálních podmínek byla také prokázána vysoká efektivita AC při odstraňování těžkých kovů z odpadních vod (Tab. 2.8). Další vývoj v adsorpčních technologiích se zaměřuje zejména na vhodné materiály k přípravě AC a jeho modifikaci funkčními skupinami za účelem zvýšení adsorpční kapacity [13; 20].

2.2.1.2 Zeolity

Zeolity jsou krystalické hlinitokřemičitaný přírodního původu nebo mohou být připravovány synteticky. Jedná se o vysoce porézní pevné látky s tetrahedrální strukturou o obecném chemickém vzorci $M_mN_n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot zH_2O$, kde M jsou alkalické kovy a N kovy alkalických zemin. Základní stavební skupiny AlO_2 a SiO_2 jsou ve struktuře spojeny dalšími atomy kyslíku, přičemž výsledný záporný náboj zeolitu určený čtyřnásobnou substitucí Al^{3+} je kompenzován přítomnými prvky z I. a II. skupiny PSP (Obr. 2.7). Vzhledem ke slabé vazbě však tyto ionty snadno podléhají iontové výměnným reakcím např. právě s těžkými kovy. Zeolity se kromě čištění odpadních vod, kde se prokázaly jako efektivní adsorbenty amoniaku, organických látek, radioaktivních a dalších rizikových prvků, hojně používají také jako molekulová síta nebo změkčovadla [12; 26].



Obrázek 2.7 Základní chemická struktura zeolitů [26]

Zeolity mohou být přírodního nebo syntetického původu (Tab. 2.9). V přírodě se zeolity vyskytují ve formě minerálů (např. clinoptilolit) nebo vznikají během interakce vulkanických hornin s alkalickou podzemní vodou. Vlastnosti přírodních zeolitů (struktura, porozita, chemická čistota atd.) obvykle závisí na místě jejich původu. Adsorpce u zeolitů nejvíce závisí na poměru Si/Al a typu, počtu a lokaci kationtů schopných iontové výměny. Pro úpravu těchto parametrů za účelem zvýšení adsorpční kapacity byly navrženy různé modifikace, které jsou obvykle založeny na aplikaci PAL nebo chemickém ošetření kyselinami či zásadami. Tenzidy modifikované zeolity (SMZ) jsou schopné díky povrchové úpravě adsorbovat také záporně nabitě látky, což u přírodních zeolitů kvůli aniontovému charakteru struktury probíhá jen omezeně. Molekuly PAL navíc kvůli velikosti nemohou vstupovat do pórů, tudíž si SMZ zachovávají také původní charakter založený na výměně kationtů [26].

Tabulka 2.9 Klasifikace a chemické vzorce vybraných zeolitů [26]

Klasifikace	Název	Chemický vzorec
Přírodní	Clinoptilolit	$(\text{Na}_3\text{K}_3)[(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32}] \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
	Heulandit	$\text{Ca}_4[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{28}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
	Skolecit	$\text{Ca}_2[(\text{AlO}_2)_2(\text{SiO}_2)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Syntetické	Zeolit NaA	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
	ZSM-5 Nan	$\text{Na}_n(\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; kde $n < 27$
	Kankrinit	$(\text{Na}_6\text{Ca}_2)[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_6(\text{CO}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Syntetické zeolity se připravují hydrotermální syntézou hlinitokřemičitých roztoků nebo gelů v alkalickém prostředí o hodnotě $\text{pH} > 10$. Výchozím materiálem pro jejich přípravu jsou obvykle materiály bohaté na hliník a křemík (bentonit, kaolin atd.), které se v alkalickém prostředí snadno rozpouštějí. Pro přípravu zeolitů již byly úspěšně využity také průmyslové odpady s vysokým obsahem Al a Si, čímž se z části kompenzují vysoké provozní náklady při syntéze zeolitů z přírodních materiálů. Nejpoužívanějším syntetickým zeolitem je typ NaA, jehož chemická struktura je uvedena v tabulce 2.9 [26].

2.2.1.3 Polymery

V adsorpčních procesech se obvykle používají polymery na bázi pryskyřic, které se připravují kopolymerací styrenu nebo esterů kyseliny akrylové s divinylbenzenem jako síťovacím činidlem. Pro zajištění dobré porozity probíhá polymerizace v přítomnosti inertního média mísitelného s reagujícími monomery, které se po ukončení syntézy odstraní z reakční směsi extrakcí nebo odpařením. Připravené polymery jsou nepolární nebo slabě polární pevné látky s plochou adsorpčního povrchu okolo $800 \text{ m}^2/\text{g}$, která je srovnatelná s aktivním uhlím (běžně $800 - 1\,000 \text{ m}^2/\text{g}$). Větší plochy se u polymerů dá dosáhnout zvýšením stupně zesíťování nebo post-reakčními modifikacemi, např. chlormethylací s následnou dehydrochlorací, po kterých se plocha povrchu může zvýšit až na $1\,200 \text{ m}^2/\text{g}$ a více [20].

Adsorbenty na bázi polymerů se díky svým vlastnostem využívají prakticky výhradně k sorpci organických látek. Oproti jiným adsorbentům mají výhodu ve snadné regeneraci, neboť organické sloučeniny lze z matrice snadno desorbovat extrakcí činidly na bázi alkoholu (methanol, isopropanol atd.). Kvůli selektivitě, vysoké výrobní ceně a následným nákladům na desorpci se však polymery při běžném čištění odpadních vod nevyplatí používat. Uplatnění nacházejí zejména při regeneraci hodnotných chemikálií z průmyslových odpadních vod [20].

2.2.1.4 Adsorbenty na bázi oxidů

Adsorbenty na bázi oxidů zahrnují pevné hydroxidy, hydratované a běžné oxidy převážně hliníku a železa. Produkční procesy jsou obvykle založeny na chemickém srážení hydroxidů následovaném částečnou dehydratací za zvýšené teploty, čímž se zvýší stabilita produktu. Materiály na bázi oxidů mají sice oproti jiným adsorbentům malou plochu povrchu, na kterém je však vázán velký počet funkčních –OH skupin, které určují adsorpční vlastnosti. Díky polárnímu charakteru jsou tak hydroxidy a oxidy vhodné k sorpci iontových sloučenin, např. těžkých kovů. Adsorpční a desorpční procesy na bázi iontové výměny však silně závisí na hodnotě pH prostředí, proto je vždy nutná optimalizace podmínek [20].

Mezi nejpoužívanější adsorbenty tohoto typu patří oxidy hliníku a železa. Aktivovaný γ -oxid hlinitý (komerčně dostupný jako Alumina) se běžně používá k úpravě pitné vody s vyšším obsahem arseničnanů a fluoridů nebo k odstraňování fosfátů z odpadních vod. Oxidy na bázi železa se hojně vyskytují v přírodě jako krystalické minerály, u kterých je centrálním iontem obvykle Fe^{3+} (např. goethit, akaganeit). V závislosti na hodnotě pH jsou dobrými adsorbenty pro kationty těžkých kovů i anionty. Plocha povrchu se stejně jako u oxidů hliníku pohybuje obvykle v rozmezí 150 – 350 m²/g, avšak silně závisí na stupni krystalinity. Více amorfni struktury mají také větší plochu a tím pádem i lepší sorpční kapacitu [19; 20].

2.2.1.5 Biosorbenty

Biosorbenty se obzvlášť díky své cenové dostupnosti a vlnostem dostávají do středu zájmu v dalším rozvoji adsorpčních technologií. Jedná se o širokou skupinu látek zahrnující živou biomasu, přírodní materiály a odpadní produkty zemědělského nebo průmyslového původu. Mezi největší výhody biosorbentů oproti syntetickým adsorbentům patří jejich snadná dostupnost, selektivita, efektivita a biodegradabilita. Biosorbenty jsou navíc charakteristické vysokým obsahem látek s polárními skupinami, které primárně určují jejich adsorpční vlastnosti. Lepší sorpční kapacity lze poté dosáhnout aktivací funkčních skupin, která se většinou provádí chemickým ošetřením. V rámci odstraňování těžkých kovů z odpadních vod jsou v literatuře nejvíce diskutovány potenciální využití živé biomasy (řasy, houby atd.) a odpadních materiálů z potravinářského průmyslu (Tab. 2.10), jehož celosvětová produkce se každým rokem zvyšuje [13].

Tabulka 2.10 Adsorpce těžkých kovů na odpadní materiál z potravinářského průmyslu

Těžký kov	Biosorbent	pH _{eq}	t _{eq} [min]	Q _{max} [mg·g ⁻¹]	Studie
Chrom	slupky z kávových bobů	4	4 320	6,931	[27]
Kadmium	kávová sedlina	7	120	15,650	[28]
Nikl	odpad z výroby čaje	4	120	15,260	[29]
Olovo	kukuřičné klasy	–	60	29,168	[30]

2.2.2 Adsorpční kinetika

Kinetické a termodynamické modely popisují průběh a mechanismus adsorpčních dějů a jsou klíčovým parametrem pro další aplikace navržených experimentů. Cílem kinetické analýzy je určení rovnovážného stavu mezi adsorbentem a adsorbátem na základě experimentálních dat. K vyhodnování kinetického průběhu adsorpce byla navržena celá řada matematických rovnic, které se dají obecně rozdělit na reakční a difuzní modely. Adsorpční difuzní modely jsou založeny na základě tří po sobě jdoucích kroků – vnější difuze skrze film obklopující částice adsorbentu, vnitřní difuze v pórech adsorbentu a adsorpčně-desorpční procesy probíhající v aktivních místech. Reakční modely naopak popisují průběh adsorpce jako celku podle kinetiky chemických reakcí. Nejčastěji se pro popis adsorpční kinetiky používají reakční modely pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu; z difuzních modelů pak Weber-Morrisova rovnice popisující vnitřní difuzi dle vztahu (2.1):

$$q_t = k_{int} \cdot t^{1/2}, \quad (2.1)$$

kde q_t je adsorbované množství látky na jednotku adsorbentu [mg·g⁻¹] v čase t [min] a k_{int} [min⁻¹] je rychlostní konstanta vnitřní difuze [31].

2.2.2.1 Kinetický model pseudo-prvního řádu

Kinetická rovnice prvního řádu (známá také jako Lagergrenova) byla poprvé publikována již v roce 1898, k popisu kinetiky adsorpce kyselin šťavelové a malonové na dřevěné uhlí. Praděpodobně se jedná o první kinetický model založený na rozdílu adsorpčních kapacit v různých časových intervalech dle vztahu (2.2):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t), \quad (2.2)$$

kde q_e a q_t jsou adsorbovaná množství látky na jednotku adsorbentu [mg·g⁻¹] v rovnovážném stavu a v čase t [min] a k_1 [min⁻¹] je rychlostní konstanta. Integrací rovnice (2.2) a zavedením počátečních ($q_t = 0, t = 0$) a průběžných ($q_t = q_t, t = t$) podmínek získáme vztah (2.3):

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 \cdot t, \quad (2.3)$$

který může být transformován do lineárního tvaru (2.4):

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} \cdot t, \quad (2.4)$$

kde člen $-\frac{k_1}{2,303}$ je směrnici funkce $f(t) = \log(q_e - q_t)$ [31].

Kvůli odlišení kinetické rovnice založené na adsorpční kapacitě od modelů pracujících s rovnovážnými koncentracemi roztoků byla Lagergrenova rovnice prvního řádu definována jako rovnice pseudo-prvního řádu. Stále se však jedná o jeden z nejpoužívanějších modelů pro popis kinetiky adsorpce polutantů organického i anorganického původu z odpadních vod [31].

2.2.2.2 Kinetický model pseudo-druhého řádu

V roce 1995 byla publikována kinetická rovnice popisující adsorpci bivalentních kovových iontů na rašelinu. Mechanismus adsorpce byl předpokládán jako chemická vazba kovových iontů na polární funkční skupiny dle rovnic (2.5) a (2.6):



kde P^- a HP jsou aktivní místa na povrchu rašeliny a M^{2+} je dvojmocný iont kovu. Hlavní předpoklad pro tento mechanismus adsorpce byl, že kinetika reakce je druhého řádu a rychlost určujícím krokem jsou sdílení nebo výměna elektronů mezi aktivními místy adsorbentu a bivalentním kovovým iontem. Na základě toho byla kinetika reakce popsána rovnicemi vyjadřujícími rozdíl mezi adsorbovaným množstvím iontů kovu v rovnovážném a okamžitým stavu dle vztahu (2.7):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2, \quad (2.7)$$

kde q_e a q_t jsou adsorbovaná množství látky na jednotku adsorbentu [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] v rovnovážném stavu a v čase t [min] a k_2 [min^{-1}] je rychlostní konstanta. Integrací rovnice (2.7) a zavedením počátečních ($q_t = 0, t = 0$) a průběžných ($q_t = q_t, t = t$) podmínek získáme vztah (2.8):

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 \cdot t, \quad (2.8)$$

který lze transformovat do lineárního tvaru (2.9):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t, \quad (2.9)$$

kde člen $\frac{1}{q_e}$ je směrnici funkce $f(t) = \frac{t}{q_t}$ a rychlostní konstanta druhého řádu k_2 se vyjádří z výrazu $\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}$ [31].

Stejně jako u Lagergrenovy rovnice bylo pro tento model zavedeno označení rovnice pseudo-druhého řádu. Dle provedených studií odpovídá tento kinetický model mnohem více experimentálním výsledkům než rovnice pseudo-prvního řádu [31].

2.2.3 Adsorpční izotermy

Základním rysem adsorpce je ustanovení rovnovážného stavu mezi počtem a stupněm obsazení aktivních míst adsorbentu a koncentrací adsorbátu. Tento jev je charakterizován adsorpční izotermou, což je křivka popisující mobilitu a afinitu adsorbující látky k adsorbentu za konstantní teploty a hodnoty pH. Grafickým znázorněním všech matematických modelů adsorpčních izoterm je poté závislost adsorbovaného množství látky na její rovnovážné (zbytkové) koncentraci v roztoku. Pro popis adsorpční rovnováhy se nejčastěji používají izotermy se dvěma (např. Freundlichův či Langmuirův model) nebo třemi parametry (např. Redlich-Petersonův model) [32].

2.2.3.1 Freundlichova izoterma

Freundlichův model (popsán v roce 1906) je první známý vztah popisující reversibilní vícevrstvou adsorpci s rozdílnou distribucí aktivních míst. Předpokladem Freundlichova modelu je rozdílná vazebná energie v aktivních místech adsorbentu, která klesá se zvyšujícím se počtem obsazených aktivních center. Dnes se Freundlichův model nejvíce používá k vyjádření adsorpční rovnováhy pro sorpci organických látek na aktivní uhlí a zeolity. Matematické vyjádření Freundlichovy izotermy je znázorněno vztahem (2.10):

$$q_e = K_F \cdot c_e^n, \quad (2.10)$$

kde q_e je adsorbované množství látky na jednotku adsorbentu [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] v rovnovážném stavu, K_F je Freundlichův koeficient charakterizující sílu adsorpce [$\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{l}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$], c_e je rovnovážná koncentrace adsorbátu [$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$] a exponent n určuje zakřivení izotermy. Pro výpočet parametrů K_F a n je třeba rovnici převést do linearizovaného tvaru (2.11):

$$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \cdot \ln(c_e), \quad (2.11)$$

kde člen $\frac{1}{n}$ je směrnici funkce $f(\ln(c_e)) = \ln(q_e)$ [20; 32].

2.2.3.2 Langmuirova izoterma

Langmuirův model adsorpční izotermy byl poprvé popsán v roce 1918. Původně byl sestaven k popisu adsorbce plynů na aktivní uhlí, avšak dnes se jedná o nejpoužívanější matematický model ke kvantifikaci a charakterizaci účinnosti různých biosorbentů. Langmuirova izoterma předpokládá jednovrstvou adsorpci na konečném počtu identických aktivních míst a současně zanedbává jakékoliv vedlejší interakce nebo sterické bránění adsorbujících molekul, které mají konstantní hodnoty entalpie a sorpční aktivační energie. Matematické vyjádření Langmuirovy izotermy je znázorněno vztahem (2.12):

$$q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot c_e}{1 + b \cdot c_e}, \quad (2.12)$$

kde q_e je adsorbované množství látky na jednotku adsorbentu [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] v rovnovážném stavu, Q_m a b jsou Langmuirovy konstanty vyjadřující maximální adsorpční kapacitu [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$] a afinitu

adsorbátu k aktivním místům a c_e je rovnovážná koncentrace adsorbátu [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]. Pro výpočet parametrů Q_m a b je třeba rovnici (2.12) převést do linearizovaného tvaru. Existují čtyři možné linearizované formy této funkce, avšak nejčastěji se používá vztah (2.13):

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot b} + \frac{1}{Q_m} \cdot c_e, \quad (2.13)$$

kde člen $\frac{1}{Q_m}$ je směrnici funkce $f(c_e) = \frac{c_e}{q_e}$ [20; 32].

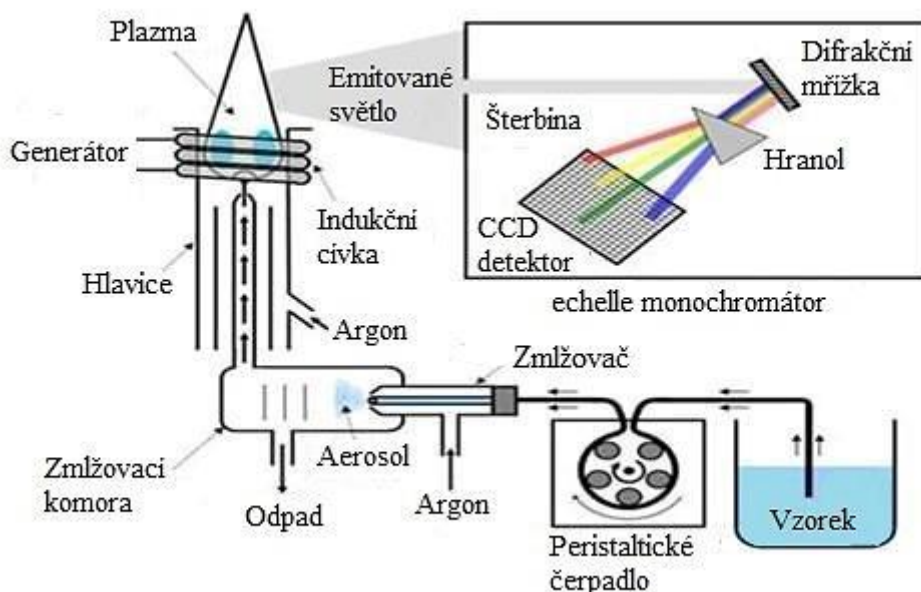
2.2.4 Regenerační procesy

Účinnost adsorpčních procesů je ovlivněna adsorpční kapacitou adsorbentů, která je úměrná počtu aktivních míst. Jakmile dojde k vyčerpání adsorpční kapacity, je třeba adsorbent vyměnit nebo regenerovat. Z ekonomického hlediska jsou regenerační procesy důležitým faktorem zejména u syntetických adsorbentů s vysokou pořizovací cenou, zatímco použité biosorbenty nebo odpadní materiály se podle typu adsorbátu buď likvidují, nebo mají ještě sekundární využití, např. v zemědělství. Výběr vhodného regeneračního procesu závisí na typu adsorbentu, charakteru prostředí, ve kterém byl použit, koncentraci a charakteru akumulovaných adsorbátů, dalších možnostech regenerace (např. extrakce a separace cenných látek) a samozřejmě na efektivitě a ceně procesu. Mezi nejpoužívanější regenerační procesy patří extrakce plynou či tekutou fází, kdy je adsorbát odpařován či extrahován [20].

2.3 Analýza těžkých kovů metodou ICP-OES

Technika optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) je jednou z nejpoužívanějších analytických metod pro jedno- či víceprvkovou analýzu vzorků se složitou maticí. Možnost využití ICP za atmosférického tlaku pro prvkovou analýzu metodou OES poprvé navrhnul Stanley Greenfield v roce 1964. Ve své studii předpokládal, že ICP bude mít oproti klasickým budícím zdrojům (plamen a elektrické výboje) mnohem větší stabilitu a díky vyšší teplotě umožní atomizaci širšího spektra prvků a sníží riziko výskytu interferencí. ICP pro techniku OES poté upravil Velmer Fassel s kolegy a první komerčně dostupný přístroj fungující na tomto principu se na trhu objevil v roce 1974 [33; 34].

Technika ICP-OES umožňuje stanovení více než 70 prvků přírodního původu vyjma vodíku, kyslíku, fluoru a inertních plynů. Taktéž není vhodná pro analýzu prvků, které jsou součástí pracovních plynů (např. uhlík z CO_2 , N_2), prvků s vysokou excitační energií (halogeny) a izotopů radioaktivních prvků s krátkým poločasem rozpadu (např. ^8Be , ^{212}Po , ^{223}Th atd.) Principem techniky ICP-OES (Obr. 2.8) je úprava kapalných vzorků na aerosol a jejich následné zavádění do plazmatu o teplotách 5 000 – 10 000 K, ve kterém dojde k okamžitému odbourání matrice vzorku, atomizaci, popř. ionizaci, a k excitaci elektronů. Při jejich návratu do základních energetických stavů je pak emitováno záření o příslušných vlnových délkách, které jsou dále selektovány v optickém systému. Detektor poté převádí dopadající záření na měřitelný elektrický signál, jehož intenzita je přímo úměrná koncentraci analyzovaného prvku ve vzorku [34].



Obrázek 2.8 Blokové schéma přístroje ICP-OES (upraveno dle [35])

2.3.1 Úprava a transport vzorku do plazmatu

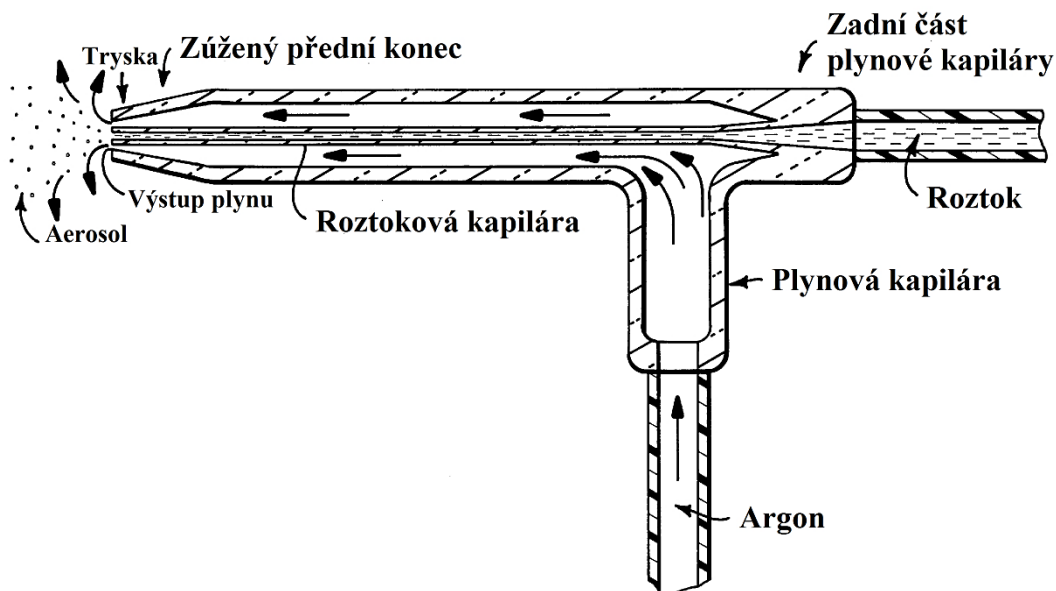
Před vlastní atomizací je třeba vždy upravit matici vzorku, aby nedošlo k destabilizaci plazmatu. K tomuto účelu byly vyvinuty různé techniky, např. zmlžování, genování hydridů (HG), elektrotermické odpařování (ETV) nebo laserové odpařování (MALDI) pro pevná skupenství. Vhodně upravený vzorek je následně transportován do plazmové hlavice. V případě zavedení aerosolu do plazmatu sestává instrumentace obvykle z autosampleru, kapilár, peristaltického čerpadla, zmlžovače, mlžné komory, směšovače a injektoru. Všeobecné požadavky na transportní systém zahrnují toleranci k matici, schopnost analýzy velmi malých množství vzorku, vysokou stabilitu, opakovatelnost, účinnost, jednoduchost a nízké náklady [34].

Ve zmlžovači se z kapalných vzorků vytváří aerosol s polydisperzní distribucí částic. V mlžné komoře jsou následně vlivem působení gravitačních nebo odstředivých sil odseparovány částice větší než 10 μm , neboť jejich přítomnost v budícím zdroji by mohla způsobit destabilizaci plazmatu. Upravený aerosol je následně veden přes směšovač, kde se smísí s nosným plynem, do injektoru a z něj do plazmatu. V technice ICP-OES se dnes používají dva základní typy zmlžovačů – pneumatický a ultrazvukový (USN). Pneumatické zmlžovače využívají k tvorbě aerosolu vysokorychlostní průtok inertního plynu, avšak jsou málo efektivní (cca 5 %). Přesto se jedná o nejpoužívanější typ zmlžovačů díky své jednoduchosti a dostupnosti. Dělí se na zmlžovače se sacím účinkem (koncentrické a pravoúhlé) a bez sacího účinku (Babingtonova typu) [34; 36].

2.3.1.1 Zmlžovače se sacím účinkem

Zmlžovače se sacím účinkem mají výbornou citlivost a stabilitu, avšak u koncentrických zmlžovačů hrozí riziko ucpání kapiláry. Konstrukce pravoúhlých zmlžovačů se liší od koncentrických vzájemně kolmým uspořádáním kapilár, zatímco koncentrické zmlžovače (např. typ Meinhard) mají obě kapiláry vzájemně uspořádané soustředně (Obr. 2.9). Kapalným vzorkem je veden vnitřní skleněnou kapilárou (vnější průměr cca 4 mm na vstupu) se zužujícím

se koncem (cca 100 μm). Nosný plyn (nejčastěji argon) přitéká do vnější kapiláry pod pravým úhlem a je dále veden soustředně se vzorkem. Díky postupnému zužování vnější kapiláry je rapidně zvýšena rychlost průtoku argonu, což má za následek vznik kapiček aerosolu na výstupu zmlžovače. Účinnost zmlžování bývá ovlivněna zvláště při analýze roztoků s vyšším obsahem solí ($c > 5\%$), neboť v ústí kapilár může docházet ke krystalizaci. Tomuto procesu lze částečně zabránit zvlhčováním plynu v koncentrických zmlžovačích nebo použitím teflonových kapilár v konstrukci pravoúhlých zmlžovačů [34; 36].



Obrázek 2.9 Koncentrický pneumatický zmlžovač dle Meinharda (upraveno dle [37])

2.3.1.2 Zmlžovače bez sacího účinku

U pneumatických zmlžovačů bez sacího účinku (tzv. Babingtonova typu) vzniká aerosol narušováním filmu tvořeného kapalinou stékající po kulovém povrchu nebo V-žlábkem přes malý otvor, jímž je přiváděn argon. Tyto zmlžovače jsou nejvíce odolné vůči zanášení a účinně zmlžují i velmi viskózní kapaliny. Nevýhodou je menší účinnost oproti zmlžovačům se sacím účinkem a větší spotřeba roztoku ($2 - 5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$). Speciálním typem zmlžovačů Babingtonova typu jsou Hildebrandovy mřížkové zmlžovače (HGN), u kterých vzniká aerosol protlačováním kapaliny proudem argonu skrze platinové mřížky. Zmlžovače typu HGN jsou charakteristické odolností vůči zanášení, vysokou účinností a výbornou stabilitou [34; 36].

2.3.1.3 Ultrazvukové zmlžovače

Při zmlžování ultrazvukem je vzorek nejprve veden na povrch transduktoru na bázi piezoelektrického krystalu kmitajícího s frekvencí 0,2 – 10 MHz. Vlnění, které se šíří kolmo na povrch transduktoru ve směru fázového rozhraní poskytuje tlak, který trhá kapalinu na velmi jemný aerosol. USN mají účinnost v rozmezí 10 – 20 %, která není nijak ovlivněna rychlostí proudícího plynu a projevuje se také 10 – 100krát lepšími mezemi detekce. Pomalý tok argonu navíc umožňuje přímý transport vzniklého aerosolu do plazmatu a prodloužit tak délku analýzy vzorku. Nevýhodou ultrazvukových zmlžovačů je jejich konstrukce, cena, náchylnost k působení různých maticí a zejména velké paměťové efekty, které znemožňují sériové analýzy [34].

2.3.2 Indukčně vázané plazma

Výboj ICP vzniká za atmosférického tlaku v proudu inertního plynu (obvykle Ar) v plazmové hlavici umístěné koaxiálně v indukční cívce (solenoidu) tvořené 2 až 5 vodou chlazenými závity. Elektromagnetické siločáry vytvořené magnetickým polem tvoří vnější elipsy od osy solenoidu. Do cívky je dodávána radiofrekvenční energie z vysokofrekvenčního generátoru (výkon generátoru je transformován oscilátorem), která úměrně zvyšuje elektromagnetické kmitání v plazmové hlavici. Pomocný výboj z Teslova transformátoru ionizuje argon ($E_i = 15,76$ eV) protékající vnější plazmovou trubicí a uvolněné elektrony jsou následně urychlovány vysokofrekvenčním elektromagnetickým polem a tvoří tzv. Foucaultovy vířivé proudy kružnicového tvaru. Urychlené elektrony na své dráze kolidují s dalšími atomy, čímž se vytváří řetězová reakce a plazma se tak s pomocí dodávaných vysokofrekvenčních proudů samo udržuje. Parametry různých typů výbojů ICP jsou uvedeny v tabulce 2.11 [36].

Tabulka 2.11 Parametry výbojů ICP [36]

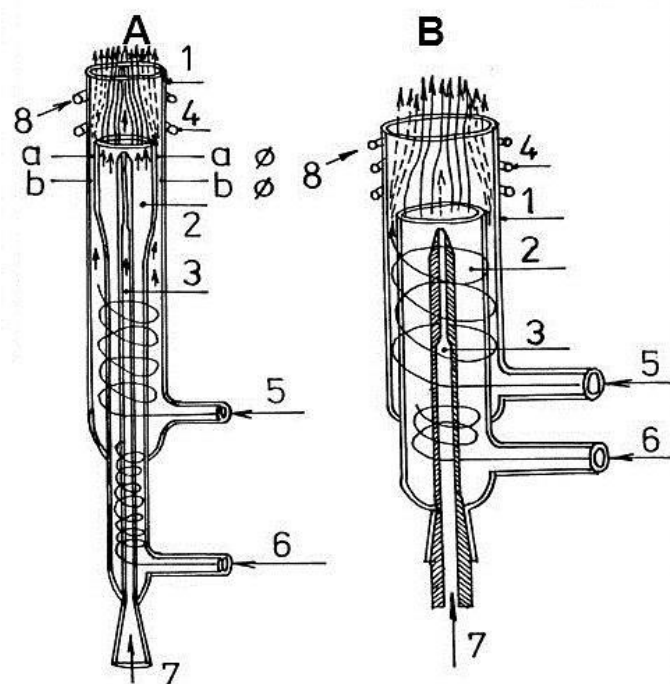
Typ výboje	Ar/Ar	Ar/N ₂	Vzduch, N ₂
Frekvence oscilátoru [MHz]	27 – 60	7 – 27	27 – 50
Příkon do plazmatu [kW]	1,0 – 1,5 ^{a)} 1,5 – 2,5 ^{b)}	4 – 7	3,0 – 3,5
Průtoky plynu [l.min⁻¹]	vnější Ar: 10,0 – 20,0 střední Ar: 0,0 – 1,0 nosný Ar: 0,5 – 1,5	chladičí N ₂ : 20 – 70 vnější Ar: 10 – 35 nosný Ar: 2 – 3	vnější: 20,0 – 24,0 střední: 1,5 – 3,0 nosný: 0,4 – 2,0

^{a)} pro vodné roztoky, ^{b)} pro organická rozpouštědla

2.3.2.1 Charakteristika plazmové hlavice

Celokřemenné plazmové hlavice jsou tvořeny soustavou koncentricky uspořádaných žáruvzdorných trubic (Obr. 2.10)– vnější, střední a vnitřní. Vnější (plazmová) trubice ohraničuje v axiálním směru tangenciální proudění plazmového plynu v prostoru indukční cívky, kterou tak izoluje od plazmového výboje. Střední trubicí proudí střední plazmový plyn (pomocný plyn), který po zvýšení průtoku zajišťuje stabilizaci plazmového výboje nadzvihnutím základny plazmy nad injektorem (např. při použití organických rozpouštědel). Injektorem pak proudí do plazmatu nosný plyn s aerosolem analyzovaného vzorku. Plazmová hlavice může být v přístroji ICP-OES situována v radiální nebo axiální poloze [36].

Radiální umístění plazmové hlavice (kolmo na optický systém) je běžná konfigurace ICP spektrometrů. Při tomto uspořádání proudí do spektrometru emitované záření jen z malého objemu analytické zóny, což limituje vznik spektrálních interferencí a velikost šumu pozadí. Při axiální konfiguraci je naopak plazmová hlavice soustředná s optickým systémem, tudíž do spektrometru proudí emitované záření z celého objemu analytické zóny. Díky tomu je při analýzách s axiálně umístěnou hlavici dosahováno mnohem lepších mezí detekce. Nevýhodou tohoto systému je však větší riziko vzniku spektrálních a maticí způsobených interferencí. Navíc může docházet také k samoabsorpci, neboť emitované záření prochází při axiálním uspořádání chlanějším chvostem výboje ICP [34].



Obrázek 2.10 Schéma plazmové hlavice: A – hlavice pro Ar/Ar plazma, B – hlavice pro Ar/N₂ plazma; a – vnější průměr střední trubice, b – vnitřní průměr vnější trubice (a/b = konfigurační faktor); 1 – vnější trubice, 2 – střední trubice, 3 – injektor, 4 – indukční cívka, 5 – plazmový plyn, 6 – pomocný plyn, 7 – nosný plyn, 8 – chladicí voda [36]

2.3.2.2 Pracovní plyny

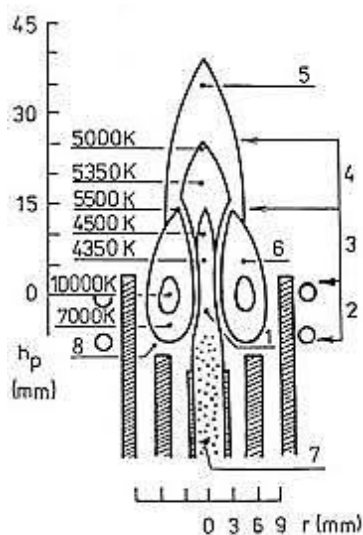
V technice ICP-OES se nejčastěji používá Ar/Ar a Ar/N₂ výboj (Tab. 2.12). V obou případech je samotné plazma tvořeno pouze ionizovaným argonem, v Ar/N₂ má dusík především chladicí funkci. Stejně tak se argon vždy používá také jako nosný plyn, neboť při použití dusíku jako nosného plynu do argonového plazmatu bylo zaznamenáno zhoršení analytických vlastností výboje. V rámci vývoje techniky ICP-OES se lze také setkat s čistým dusíkovým a vzduchovým ICP, přičemž zejména vzduchové plazma se vyznačuje lepšími mezemi detekce a vyššími hodnotami poměru signál/šum [36].

Tabulka 2.12 Charakteristika pracovních plynů v ICP-OES [36]

Prostor	Mezi plazmovou a střední trubicí		Mezi střední trubicí a injektorem		Injektor
	Ar/Ar	Ar/N ₂	Ar/Ar	Ar/N ₂	
Výboj	Ar/Ar	Ar/N ₂	Ar/Ar	Ar/N ₂	Ar/Ar i Ar/N ₂
Pracovní plyn	Ar	N ₂	Ar	Ar	Ar
Označení plynu	vnější plazmový	chladicí	střední plazmový	plazmový	nosný
Funkce plynu	vytváří výboj	odvádí přebytek energie	stabilizuje výboj	vytváří výboj	vnáší aerosol

2.3.2.3 Excitační procesy v plazmovém výboji

Výboj ICP má dvě odlišné oblasti – indukční zónu, v níž dochází k přenosu energie elektromagnetického pole cívky do plazmatu, a analytický kanál, do něž proudí aerosol vzorku transportovaná nosným plynem (Obr. 2.11). Analytický kanál se dále vertikálně člení na předehřívací zónu (*preheating zone*), počáteční zářivou zónu (*initial radiation zone*), analytickou zónu (*normal analytical zone*) a chvost výboje (*tailflame*) [36].



Obrázek 2.11 Topografie výboje ICP: h_p – výška pozorování, r – vzdálenost od osy výboje; 1 – analytický kanál, 2 – předehřívací zóna, 3 – počáteční zářivá zóna, 4 – analytická zóna, 5 – chvost výboje, 6 – indukční zóna, 7 – aerosol, 8 – základna výboje [36]

V předehřívací zóně dochází k desolvataci aerosolu, vypařování pevných částic a atomizaci většiny molekul. V počáteční zářivé zóně dochází k ionizaci a excitaci iontů srážkami s elektrony cirkulujícími ve Foucaultových vířivých proudech nebo přenosem náboje při reakci s Ar^+ . Analytická zóna je hlavní oblast excitace iontů, tudíž zde vznikají mnohem intenzivnější emise a odlišné spektrální přechody než v počáteční zářivé zóně. Naopak prvky s vysokými ionizačními potenciály (např. S, C, H, Ar) se excitují převážně v indukční zóně v malé vzdálenosti od indukční cívky srážkovým mechanismem. K excitaci těchto prvků jsou zapotřebí elektrony s energií cca 5 – 10 eV, které se koncentrují právě v indukční oblasti [36].

2.3.3 Optický systém

Úkolem optického systému spektrometru je selekce vybraných vlnových délek záření emitovaného z budícího zdroje a jejich fokusace na detektor. Pro instrumentální techniky založené na atomové spektrometrii se nejčastěji využívá UV a viditelná oblast elektromagnetického spektra v rozsahu 160 – 800 nm. V technice ICP-OES závisí počet detekovatelných prvků na rozsahu pokrytí EM spektra použitým optickým systémem. Např. oblast vlnových délek nad 500 nm se využívá při stanovení alkalických kovů, zatímco při vlnových délkách pod 190, eventuálně 160 nm, se detekují halogeny, dusík nebo arsen. Optimální vlnová délka emitovaného záření pro každý detekovatelný prvek musí být v rozsahu optického systému a detektoru, poskytovat analytický signál o intenzitě úměrné koncentraci příslušného prvku a nesmí obsahovat žádné spektrální interference [34].

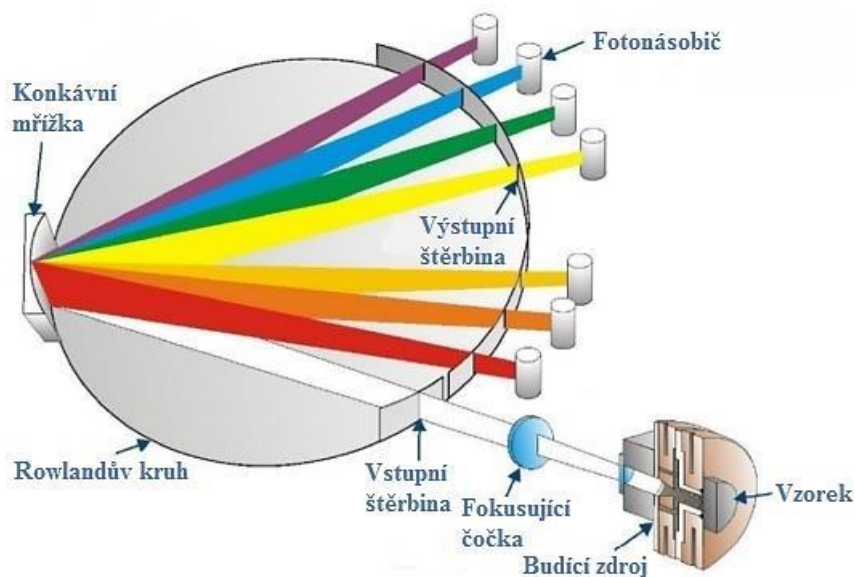
Optický systém se skládá ze vstupní a výstupní štěrbin, difrakční mřížky (popř. hranolu) a pomocných prvků k izolaci a fokusaci jednotlivých paprsků. Základním a také nejpoužívanějším optickým prvkem rozkládajícím světelné záření je difrakční mřížka. Jedná se o jednoduché zrcadlo vyrobené ze skla nebo oceli s rovnoběžnými drážkami či vrypy vyrytými na povrchu těsně vedle sebe (u ICP-OES v rozmezí 600 – 4 200 vrypů/mm). Jakmile světelné záření dopadne na mřížku, je v závislosti na své vlnové délce a hustotě vrypů na mřížce rozděleno na tři paprsky o různých úhlech odrazu. Z takto rozděleného polychromatického záření jsou poté v dalších krocích vyselektovány paprsky o vhodných vlnových délkách, jejichž intenzita je následně vyhodnocována detektorem [33].

2.3.3.1 Monochromátory

Monochromátory jsou tvořeny disperzním prvkem (mřížkou), pomocnými prvky (kolimátor, konkávní zrcadlo) a jednou výstupní štěrbinou, která propouští odražený světelný paprsek dané vlnové délky na detektor. Při víceprvkové analýze je tedy nutné měnit úhel odrazu na difrakční mřížce nebo jsou paprsky o rozdílných vlnových délkách detekovány posuvem výstupní štěrbin. Výhodou monochromátorů je však jejich flexibilita, což znamená, že mohou v rámci svého rozsahu izolovat jakoukoliv vlnovou délku polychromatického záření, a tak detekovat jakékoliv prvky emitující odpovídající zářivý tok. Díky tomu lze opakovaným měřením částečně eliminovat vliv pozadí a ověřovat dosažení výsledky, ovšem za cenu větší spotřeby vzorku [33].

2.3.3.2 Polychromátory

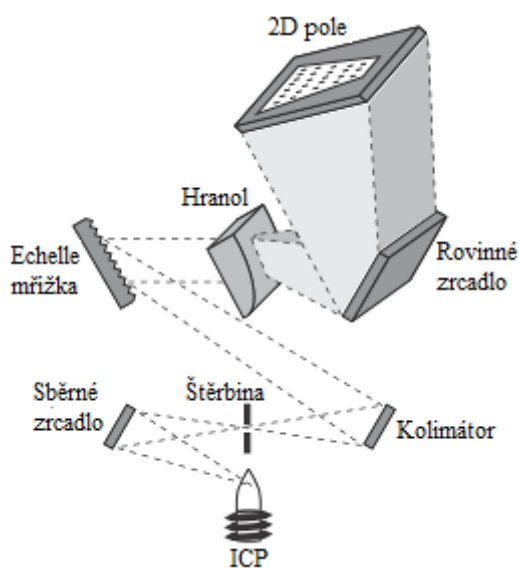
Další možností rozkladu světelného záření je použití polychromátorů, které na rozdíl od monochromátorů mají kruhovou (Rowlandovu) konstrukci s výstupními štěrbinami, z nichž každá fokusuje paprsek o specifické vlnové délce na vlastní detektor. Největší výhodou tohoto zařízení oproti monochromátoru je tedy rychlá simultánní multielementární analýza s nízkou spotřebou vzorku. Počet současně analyzovatelných prvků je omezen jen velikostí polychromátoru (max. 64 výstupních štěrbin), nejvíce jsou však využívány polychromátory s 20 – 30 štěrbinami. Nejpoužívanější je typ Paschen-Runge na obrázku 2.12 [33].



Obrázek 2.12 Schéma polychromátoru Paschen-Runge (upraveno dle [38])

2.3.3.3 Echelle mřížka

Stále populárnějšími se stávají spektrometry s optickým systémem založeným na tzv. echelle uspořádání, které kombinuje dva disperzní prvky – echelle difrakční mřížku a optický hranol, který je vůči mřížce ve vertikální poloze (Obr. 2.13). Echelle mřížka má oproti klasické difrakční mřížce schodovité rýhování v rozmezí pouze 8 – 300 vrypů/mm. Její funkce spočívá v separaci poly-chromatického záření z ICP na světelné spektrum vysokých řádů, které se vzájemně překrývají a jsou dále rozkládány optickým hranolem v rovině kolmé na rovinu difrakce mřížky. Výstupem jsou tedy 2D pole, ve kterých jsou v jednom směru vyneseny jednotlivé vlnové délky a ve druhém odpovídající řády spektra, a která jsou účinně analyzována na detektorech typu CCD, CID nebo PDA [33].



Obrázek 2.13 Schéma optického systému s echelle mřížkou (upraveno dle [34])

2.3.4 Detekce signálu

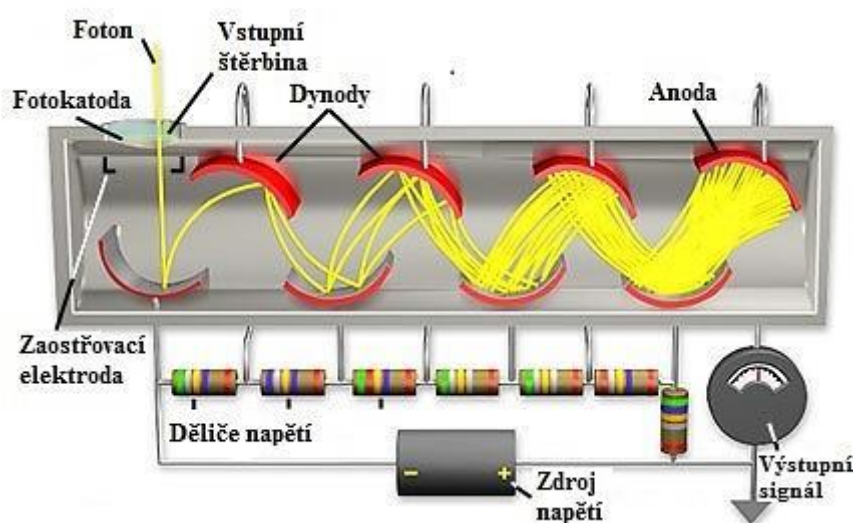
Detekce a vyhodnocení analytického signálu je posledním krokem v instrumentaci ICP-OES. Detektory převádí emitované záření prošlé optickým systémem spektrometru na měřitelný elektrický signál, který se zpracovává vhodným softwarem. Podle typu zpracovávaného fotoelektrického jevu se detektory dělí na dvě skupiny – na principu vnějšího fotoelektrického jevu pracují např. fotonky a fotonásobiče (PMT), zatímco na principu vnitřního fotoelektrického jevu fungují diodová pole a plošné detektory (CTD) [33].

2.3.4.1 Fotonásobiče

Konstrukčním základem PMT (Obr. 2.14) jsou dvě elektrody v křemenné trubici. Vertikálně umístěná dutá katoda je vyrobena z fotoelektricky emisního materiálu (např. z oxidů alkalických kovů), zatímco anoda je tvořena jednoduchým drátkem nebo mřížkou zachytávající proudící elektrony. Mezi elektrodami je navíc umístěno dalších 14 dynod produkujících po dopadu elektronu sekundární záření. Katoda obvykle bývá pod napětím 1 000 V, anoda je uzemněná a mezi dynodami je rovnoměrně rozloženo napětí odpovídající cca 100 V na dynodu. Fotony rozdělené disperzním prvkem na jednotlivé vlnové délky dopadají skrze vstupní štěrbinu PMT na fotodiodu. Jestliže je energie dopadajících fotonů dostatečně velká, vyrazí z fotodiody elektron, který je urychlen směrem k sérii dynod. Po jeho

nárazu na první dynodu je vyraženo několik sekundárních elektronů, jejichž počet je úměrný vloženému napětí (obvykle 2 – 5 elektronů), a které pokračují k další dynodě. Tímto způsobem může být signál iniciovaný jedním fotonem znásoben před dosažením anody až do intenzity v řádu 10^8 . Proud elektronů dopadajících na anodu se nakonec vyhodnocuje vhodným zařízením [34].

Fotonásobiče jsou vynikajícím detekčním zařízením při sekvenční multielementární analýze, kdy jsou postupně detekovány jednotlivé vlnové délky získané postupnou změnou úhlu odrazu na difrakční mřížce monochromátoru. Lze je využít také při simultánní analýze při použití polychromátoru jako disperzního prvku, avšak takovéto uspořádání je ovlivněno počtem a velikostí PMT a konstrukcí použitého polychromátoru [34].



Obrázek 2.14 Schéma fotonásobiče (upraveno dle [39])

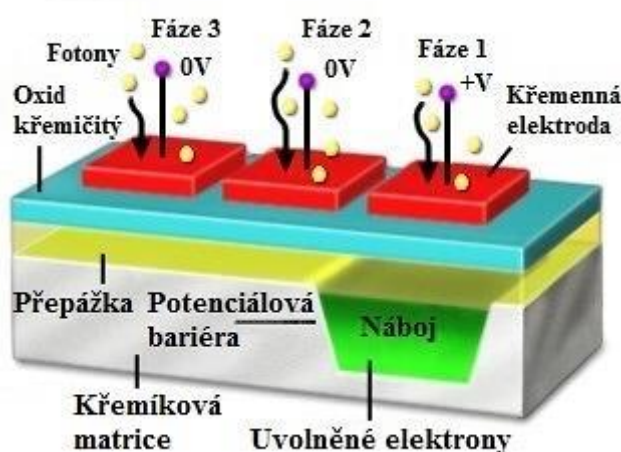
2.3.4.2 Plošné detektory

Mezi plošné detektory patří diodová pole (PDA) a skupina plošných detektorů (CTD), která zahrnuje detektory typu CID a CCD fungující na principu vnitřního fotoelektrického jevu. Nejvíce se využívají detektory s vázaným nábojem (CCD), které se mimo spektroskopii používají také ve videokamerách, skenerech nebo v kopířkách [33].

Povrch CCD detektorů (Obr. 2.15) je tvořen vrstvou SiO_2 s křemennými elektrodami. Před začátkem snímání se na první elektrodu přivede kladný náboj a poté je detektor vystaven expozici fotonů. Jakmile foton dopadne na polovodivý povrch detektoru, vyrazí z něj elektrony, po kterých zůstanou tzv. „díry“. Kladně nabitě „díry“ volně migrují polovodivou křemíkovou maticí, zatímco záporné elektrony jsou přitahovány ke kladně nabitým kondenzátorům (pixelům), které jsou tvořeny malou kovovou elektrodou a izolován tenkou vrstvou SiO_2 . Šířka kondenzátorů se pohybuje v rozmezí 5 – 50 μm a výška může být až 200 μm , takže se mohou jednoduše skládat do polí různých velikostí, čehož se využívá zejména při simultánní multielementární analýze. CCD detektory se od typu CID liší pouze způsobem vyhodnocení signálu. U CCD detektorů je náboj přenášen na výstupní zesilovač, který jej převádí na napětí. Čtení signálu v plošných CCD probíhá „řada po řadě“ a „pixel po pixelu“, přičemž po dopad záření potřebuje CCD určitý čtecí čas na zpracování signálu.

Naproti tomu CID detektory detekují napětí vzniklé přesunem náboje od jedné elektrody ke druhé, což umožňuje individuální čtení každého pixelu kdykoliv během expozice [34].

CCD detektory se používají především u spektrometrů s polychromátorem nebo echelle mřížkou jako disperzním prvkem. Při použití polychromátoru může být několik CCD rozmístěno tak, že pokrývají rozsah vlnových délek v rozmezí 120 – 800 nm s rozlišením 0,009 nm. Při použití echelle mřížky se velmi často používá tzv. SCD detektor, který spojuje přes 200 malých políček o 20 – 80 pixelech umístěných podélně s ohniskovou plochou optického systému a každé políčko odpovídá jedné z 236 hlavních emisních čar. Toto uspořádání má oproti sérii fotonásobičů výhodu, že kromě analýzy jednotlivých vlnových délek poskytuje navíc informace o spektru v blízkém okolí každé emisní čary [34].



Obrázek 2.15 Schéma CCD detektoru (upraveno dle [40])

2.3.5 Interference

Ze všech analytických technik založených na atomové spektrometrii je metoda ICP-OES jedna s nejnižším rizikem výskytu různých interferencí. To je způsobeno zejména vlastnostmi budícího zdroje. Argonové (popř. dusíkové) plazma je oproti klasickému plameni více inertní a poskytuje mnohem vyšší teploty, při kterých excitují i více stabilní prvky [36].

2.3.5.1 Spektrální interference

Spektrální interference jsou v ICP-OES dosud zásadním problémem. Protože plazmový výboj poskytuje dostatečnou energii k excitaci téměř jakýchkoliv prvků, jsou emitovaná spektra velmi rozmanitá, zejména pro komplexní a koncentrované vzorky. Lze je rozdělit do několika skupin – jednoduchý posuv pozadí, klesající posuv pozadí, přímý spektrální překryv a komplexní posuv pozadí. Výskyt spektrálních interferencí lze částečně omezit použitím spektrometrů s vysokým rozlišením [34].

2.3.5.2 Nespektrální interference

I přes nesporné výhody plazmatu se mohou v ICP-OES vyskytovat nespektrální (chemické) interference, mezi které patří zejména vliv minerálních kyselin či solí v analytu a interference ionizačního typu. Při vysokých koncentracích kyselin nebo solí v analyzovaném vzorku může při zmlžovacím procesu dojít ke změnám fyzikálních vlastností roztoku, přestože peristaltické čerpadlo částečně eliminuje vliv viskozity a hustoty na účinnost transportu [36].

Interference ionizačního typu (tzv. EIE efekt) vznikají v počáteční zářivé zóně ICP výbojem a jsou tvořeny prvky s nízkým ionizačním potenciálem. Vysoká koncentrace těchto prvků může podle typu analytu potlačit nebo naopak zvýšit intenzitu analytického signálu. Interference ionizačního typu lze redukovat několika způsoby. Jedna z možností je naředit vzorek do takové míry, že EIE efekt nebude detekovatelný, dalším způsobem ke kompenzaci těchto interferencí je pak zvýšení radiofrekvenční energie nebo matematická korekce [34].

2.4 Produkce a možnosti využití odpadních materiálů z výroby vína

Roční sklizeň hroznů činí celosvětově více než 60 milionů tun, což činí vinnou révu jednou z nejpěstovanějších plodin na planetě. Asi 80 % sklizně je využito ve vinařském průmyslu, přičemž výlisky z moštování tvoří až 20 % hmotnosti zpracovaných hroznů. Celkově je tak v celosvětovém měřítku každým rokem vyprodukováno až 10 milionů tun odpadu z výroby vína. Běžně se výlisky využívají ke kompostování, krmným účelům, výrobě bioplynu nebo jako biopaliva, avšak díky svému chemickému složení se stále více stávají předmětem studií zaměřených na adsorpci těžkých kovů z odpadních vod a extrakci fenolických látek [41].

2.4.1 Charakteristika révy vinné

Réva vinná (*Vitis vinifera*) je popínavá rostlina, která se morfologicky rozlišuje na kořeny a letorosty, na kterých se nachází soukvětí, které se po opylení mění v souplodí, tj. hrozen. Právě v hroznech se během zrání postupně vyvíjejí a akumulují organické látky, které posléze tvoří charakteristiký buket vína a jsou významné také svými biologickými účinky [42].

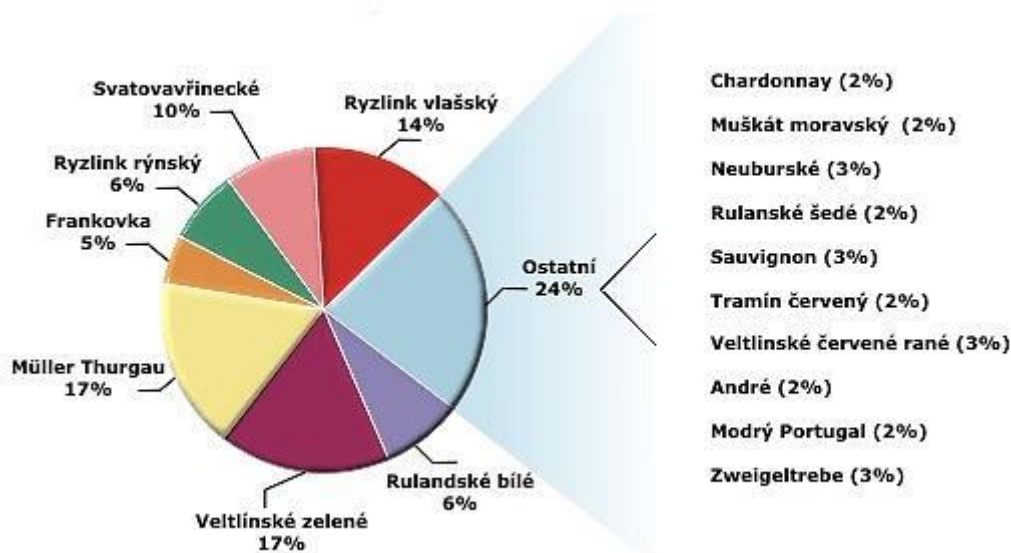
2.4.1.1 Taxonomické zařazení

Vinná réva pravděpodobně pochází ze severní polokoule, odkud se do jižních zemí rozšířila s kolonizací. Rod *Vitis* se taxonomicky řadí mezi 18 rodů čeledi *Vitaceae* a dělí se na podrody *Euvitis* a *Muscadinia*. Podrod *Euvitis* na rozdíl od podrodu *Muscadinia* vytváří charakteristické rozdvojené úponky, v kolénku diafragmu a borka se z kmínku odlupuje v celých pásech. Stejně tak je mezi oběma podrody i rozdíl v bobulích, které u podrodu *Euvitis* dozrávají najednou, zůstávají na keři viset i po přezrání a obsahují hladká semena s počtem chromozomů $2n = 38$ (podrod *Muscadinia* má v semenech počet chromozomů $2n = 40$). Z podrodu *Muscadinia*, který je tvořen pouze dvěma druhy, má praktický význam jen druh *Vitis rotundifolia*, který se díky své rezistenci vůči chorobám a škůdcům využívá ke šlechtění nových druhů. K podrodu *Euvitis* pak patří všech 68 ostatních druhů révy, které se dělí na americké (28 druhů), východoasijské (39 druhů) a euroasijský druh *Vitis vinifera* ve dvou poddruzích. Réva lesní (*Vitis vinifera* subspp. *sylvestris*) se v Evropě vyskytovala již koncem třetihor a podle názvu se popínala po kmenech stromů. Z ní se časem vyvinula réva vinná (*Vitis vinifera* subspp. *sativa*), která již byla cíleně pěstována [42].

2.4.1.2 Pěstování révy vinné

Podle nálezů otisků listů se datuje, že se vinná réva na Zemi vyskytovala již před více než 65 miliony lety. První nálezy o pěstování révy vinné a výrobě vína pochází z období cca před 5 000 lety z Mezopotámie a Egypta. Z těchto oblastí se posléze vinařství dostalo do Řecka, odkud se pěstování hroznů a jejich zpracování šířilo do dalších zemí. Největšího rozšíření pak dosáhlo vinařství za období Římské říše, kdy se díky legiím dostalo do střední Evropy [42].

Dnes se mezi největší producenty vína v Evropě, ale i na světě, řadí Španělsko, Francie a Itálie, jejichž osázená plocha vinic byla v roce 2014 větší než 650 000 ha (ve Španělsku dokonce více než 900 000 ha). V ČR činila v roce 2014 plocha osázených vinic 15 783 ha, přičemž 93 % tohoto území připadalo na Jihomoravský kraj (Obr. 2.16). Výnosy se v témže roce pohybovaly okolo 4,03 t/ha, což činilo téměř 63,5 tisíc tun hroznů [43].



Obrázek 2.16 Odrůdová skladba vinic v ČR [44]

2.4.2 Morfologie a chemické složení hroznů

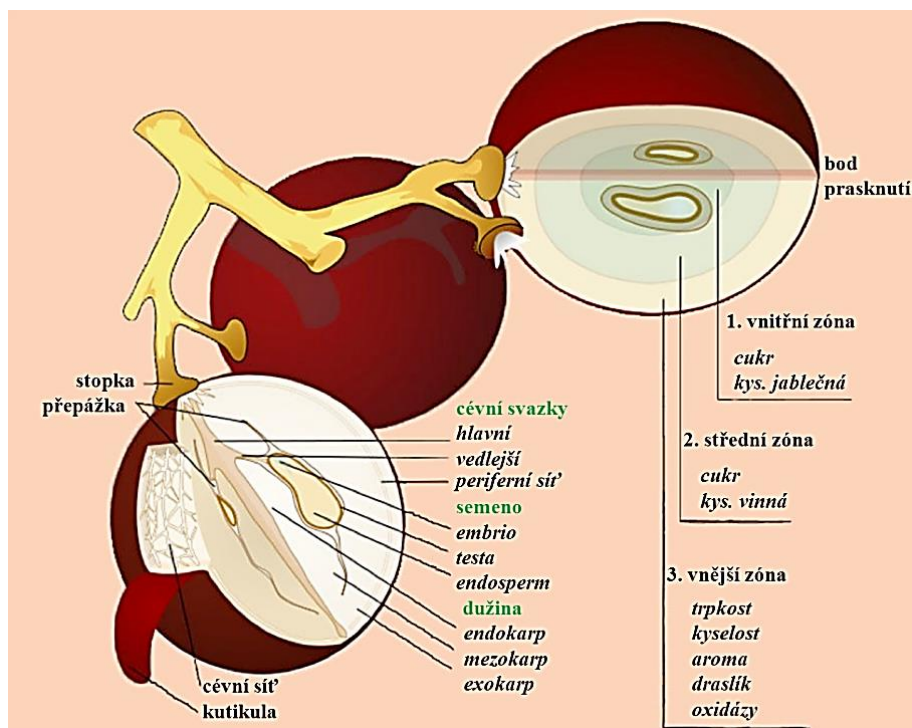
Souplodím révy vinné jsou hrozny, které se skládají z třapin a bobulí, která je pokryta slupkou a v dužnině obsahuje semena. Z morfologického a hmotnostního hlediska jsou jednotlivé složky hroznu velmi rozdílné a liší se i obsahem organických látek, což má mimo jiné podstatný vliv i na chemické složení a kvalitu vína [45].

2.4.2.1 Třapiny

Třapiny jsou kostrou soukvětí hroznu, která zabezpečuje spojení mezi listy a bobulemi a také dopravu živin z kořenového systému. Ve fázi zralosti představují 3 – 7 % celkové hmotnosti hroznu. Chemické složení třapin je podobné jako u listů révy vinné (Tab. 2.13). Obsahují málo cukernatých složek, avšak mají vysoký podíl fenolových substancí (až 20 % z celkového obsahu v hroznu), které jsou charakteristické intenzivní svíravou chutí. Voda tvoří až 80 % hmotnosti třapin, tudíž ponechají-li se třapiny společně s dalšími složkami hroznu v moštu, dochází v nich k intenzivním osmotickým výměnám, které mají za následek zředování moštu a tudíž i pokles ethanolu v budoucím víně. Z tohoto důvodu jsou třapiny před lisováním odstraňovány z hroznů tzv. odzrněním [42].

2.4.2.2 Bobule

Bobule patří do skupiny dužnatých plodů se semeny. V hroznu je každá bobule upoutaná na třapině krátkou stopečkou, která funguje jako zásobní cesta pro vodu a živiny. Skládá se ze souhrnu pletiv oplodí obklopujícího semena, které se dělí na exokarp, mezokarp a endokarp (Obr. 2.17). Bobule se dále dělí na slupku, dužninu a semena [42].



Obrázek 2.17 Morfologické složení bobule hroznu [46]

2.4.2.3 Slupka

Slupka bobule je heterogenním celkem tvořeným kutikulou, epidermis a hypodermis tvořenou dvěma odlišnými vrstvami buněk. Kutikula je souvislá vrstva různé tloušťky v závislosti na odrůdě (1,5 – 10,0 μm), která během dozrávání plodu klesá. Na povrchu je kryta ochrannou voskovou vrstvou o tloušťce cca 100 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, která chrání bobuli proti vnějším vlivům a velkým odparům vody. Epidermis je tvořena jednou nebo dvěma vrstvami tangenciálně prodloužených buněk různé tloušťky [42].

Podle typu odrůdy tvoří slupka od 8 do více než 20 % hmotnosti bobule. Buňky slupky obsahují velmi málo cukru, avšak jsou bohaté na organické kyseliny (kys. citronová, jablečná, vinná) a další sekundární metabolity aromatického charakteru, které se během procesu zrání dále akumulují (Tab. 2.13). Slupky modrých hroznů obsahují také velký podíl anthokyanů v závislosti na odrůdě [42].

2.4.2.4 Dužnina

Dužnina bobule představuje 80 – 85 % hmotnosti hroznu (ve zralém stavu i více). Je tvořena dvěma typy buněk ve 25 – 30 vrstvách organizovaných do tří odlišných lůžek – endokarp, mezokarp a exokarp (Obr. 2.17). Z organických látek mají v dužnině největší zastoupení cukry a organické kyseliny jako meziprodukty metabolických procesů, které udržují hodnotu pH běžně v rozmezí 2,8 – 3,5 (Tab. 2.13). Z prvkové složení má největší zastoupení draslík a významný podíl zaujímá ještě železo [42].

Tabulka 2.13 Obsah vybraných přírodních látek v jednotlivých komponentech hroznu [%·g⁻¹] [45]

Látka	Třrapina	Slupka	Dužnina	Semena
Voda	35,00 – 90,00	53,00 – 82,00	55,00 – 92,00	30,00 – 45,00
Dusíkaté látky	0,70 – 2,20	0,80 – 1,90	0,20 – 1,40	0,80 – 1,20
Sacharóza	0,04 – 0,06	–	0,50 – 1,50	0,01 – 0,10
Pektin	0,70	0,90	0,10 – 0,30	–
Kyselina vinná	0,10 – 0,50	0,04 – 0,08	0,20 – 0,40	stopové množství
Kyselina jablečná	0,40 – 1,10	0,09 – 0,50	0,20 – 0,80	stopové množství
Třísloviny	1,30 – 3,20	0,01 – 2,30	0,01 – 0,05	1,80 – 5,00

2.4.2.5 Semena

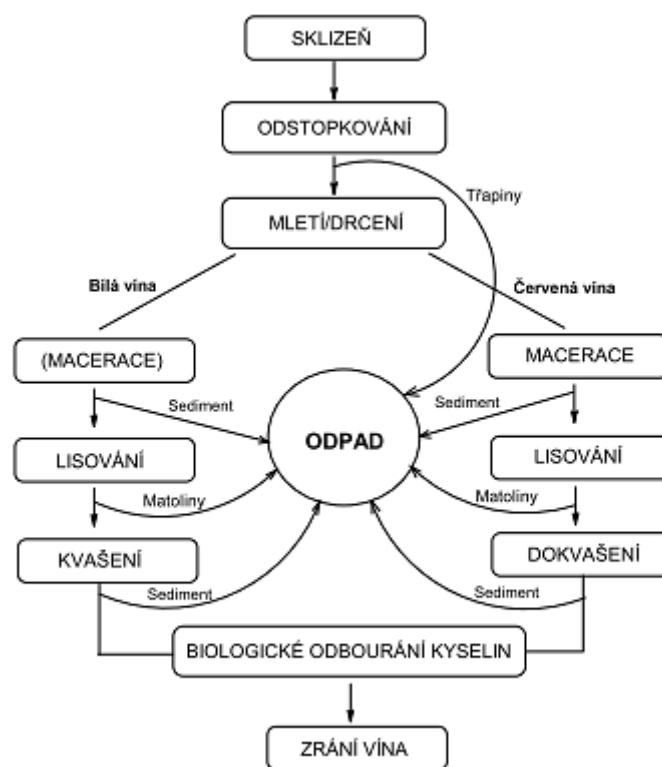
Semena jsou tvořena kutikulou, epidermis (testa) a třemi obaly obklopujícími bílek (albumen) a embryo (Obr. 2.17). Z celkového podílu hmotnosti bobule tvoří pouze 0 – 6 %. Obsahují vysoký podíl cukrů (až 35 %) a olejů (kys. olejová a linolová), které tvoří 15 – 20 % jejich hmotnosti. Semena jsou taktéž důležitým zdrojem fenolových sloučenin při vinifikaci červených vín (5 – 8 hm.%). Podle odrůdy mohou obsahovat 20 – 25 % celkových polyfenolů obsažených v bobuli [42].

2.4.3 Odpady ze zpracování vinných hroznů

Charakteristika odpadních materiálů z výroby vína je určena technologickými postupy používanými při zpracování vinných hroznů (Obr. 2.18). Mezi hlavní odpadní produkty při výrobě vína patří matoliny (cca 13 hm. %), vinné kaly (cca 6 hm. %) a třrapiny (cca 3 hm. %), z čehož vyplývá, že celkový podíl odpadních materiálů vzniklých při vinifikaci činí asi 22 % z hmotnosti zpracovaných hroznů. V ČR se nakládáním vedlejších produktů z výroby vína zabývá Vyhláška Ministerstva zemědělství č. 88/2017 Sb. o provedení některých ustanovení Zákona o vinohradnictví a vinařství [43; 47].

2.4.3.1 Vinohradnické odpady

Vinohradnickými odpady se myslí zejména listy a letorosty pěstovaných odrůd révy vinné, které jsou obvykle kompostovány, popř. mohou být letorosty zpracovány na štěpky. Ovšem díky vysokému obsahu fenolických látek (zejména stilbenoidů) se vinohradnické odpady také jeví jako potenciální zdroj antioxidantů a dalších biologicky účinných sloučenin. V různých extraktech z letorostů byl v závislosti na odrůdě stanoven obsah fenolických látek v sušině 25,36 – 36,56 mg GAE·g⁻¹, celkový obsah cukrů 371,7 – 442,2 mg·g⁻¹ a podíl proteinů mezi 12,09 – 28,13 %. Vzhledem k tomu, že letorosty révy vinné jsou taktéž bohaté na minerály (např. až 10,21 mg·g⁻¹ Ca), lze o vinohradnických odpadech uvažovat jako o možném zdroji nutrientů při přípravě různých potravinových doplňků [43; 48; 49].



Obrázek 2.18 *Produkce odpadních materiálů během výroby vín [43]*

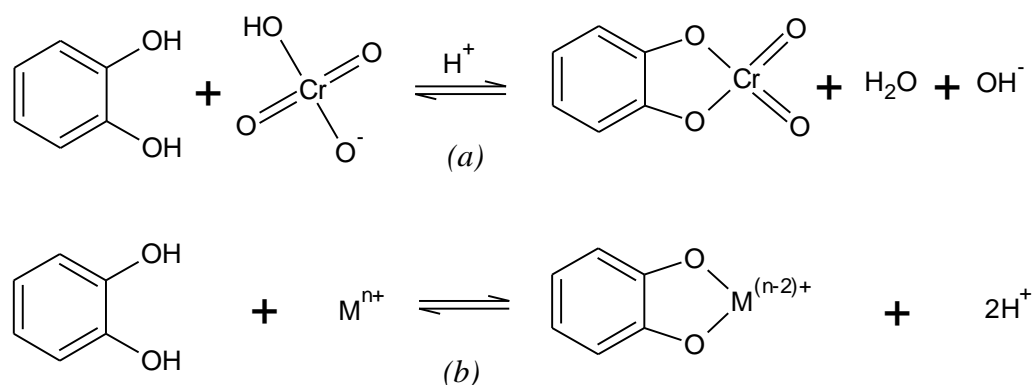
2.4.3.2 Vinné třapiny

Vinné třapiny jsou odpadním materiálem při prvotním zpracování hroznů před lisováním (Obr. 2.18). Běžnými postupy sekundárního zpracování třapin je volné ukládání na pole a zemědělské plochy, kompostování, nebo užití jako krmiva pro zvěř. Tyto možnosti využití však nejsou příliš ekologické, neboť kvůli vysokému obsahu polyfenolických látek hrozí při aplikaci velkého množství třapin na pole okyselení půdy, což může mít negativní vliv na klíčení a růst zemědělských plodin. Stejně tak mohou být některá zvířata intolerantní k některým organickým složkám tohoto odpadního materiálu [43].

Právě vysoký obsah polyfenolů ve vinných třapinách je v současné době předmětem celé řady studií zaměřujících se na sekundární využití třapin jakožto zdroje biologicky účinných látek. Celkový obsah fenolických látek (nejčastěji uváděn v mg kyseliny gallové – GAE) izolovaných z vinných třapin závisí především na odrůdě révy vinné, ale také na optimalizaci metody (teplota, vícestupňová extrakce, složení a poměr činidel atd.), přičemž vyextrahované množství polyfenolů se při různých experimentech lišilo až v řádech $10^2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$. Bylo také zjištěno, že účinky fenolických látek v extraktech připravených z vinných třapin se shodují s antioxidačním a antimikrobiálním působením oxidu siřičitého používaného k síření vín za účelem jejich konzervace. Alternativa nahrazení SO_2 extraktem z vinných třapin by tak byla výhodná nejen z ekonomického hlediska, ale také vzhledem k ochraně životního prostředí. Mezi další diskutované možnosti sekundárního využití třapin je také jejich použití jako pevného substrátu pro mikrobiální produkci ligninolytických enzymů, které jsou produkovány jen úzkou skupinou plísní (např. *Basidiomycota*). Třapiny tak zároveň představují vhodný a levný zdroj uhlíku pro biotechnologické procesy [43].

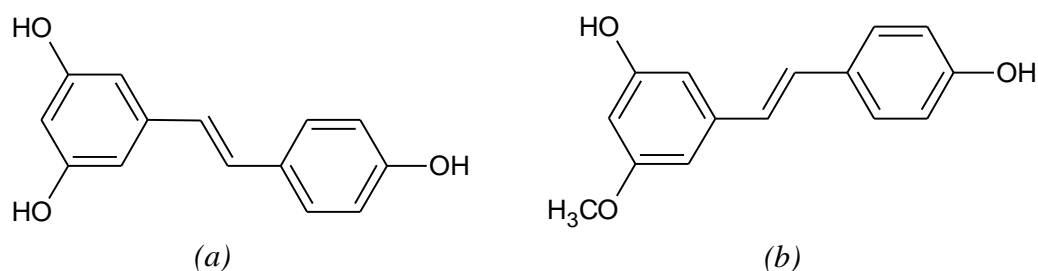
2.4.3.3 Vinné matoliny

Vinné matoliny jsou heterogenní směsí slupek a semen hroznů po vylisování (Obr. 2.18) a mohou též obsahovat zbytky třapin, které nebyly řádně odseparovány. Mezi běžné sekundární využití matolin patří příprava matolinovice, což je vinná pálenka s minimálním obsahem ethanolu 37,5 obj. %. Mezi tradiční výrobky patří italská *grappa* nebo francouzský *marc*. Další možností zpracování matolin je jejich využití ke kompostování, avšak kvůli nízké nutriční hodnotě a vysokému obsahu ligninu, polefenolů a draslíku není již vhodné vinné matoliny používat jako krmivo pro býložravce. Slupky bobulí jsou bohaté na cukry, které z nich mohou extrahovány. Mezi nejvýznamnější polysacharidy obsažené v hroznech patří pullulan, který je díky svým vlastnostem hojně využíván v potravinářském a farmaceutickém průmyslu. Semena, která jsou další součástí matolin, obsahují vysoký podíl nenasycených mastných kyselin, proto se po odseparování využívají k výrobě jemných olejů. Extrakty ze semen jsou rovněž bohaté na fenolické látky [43; 50].



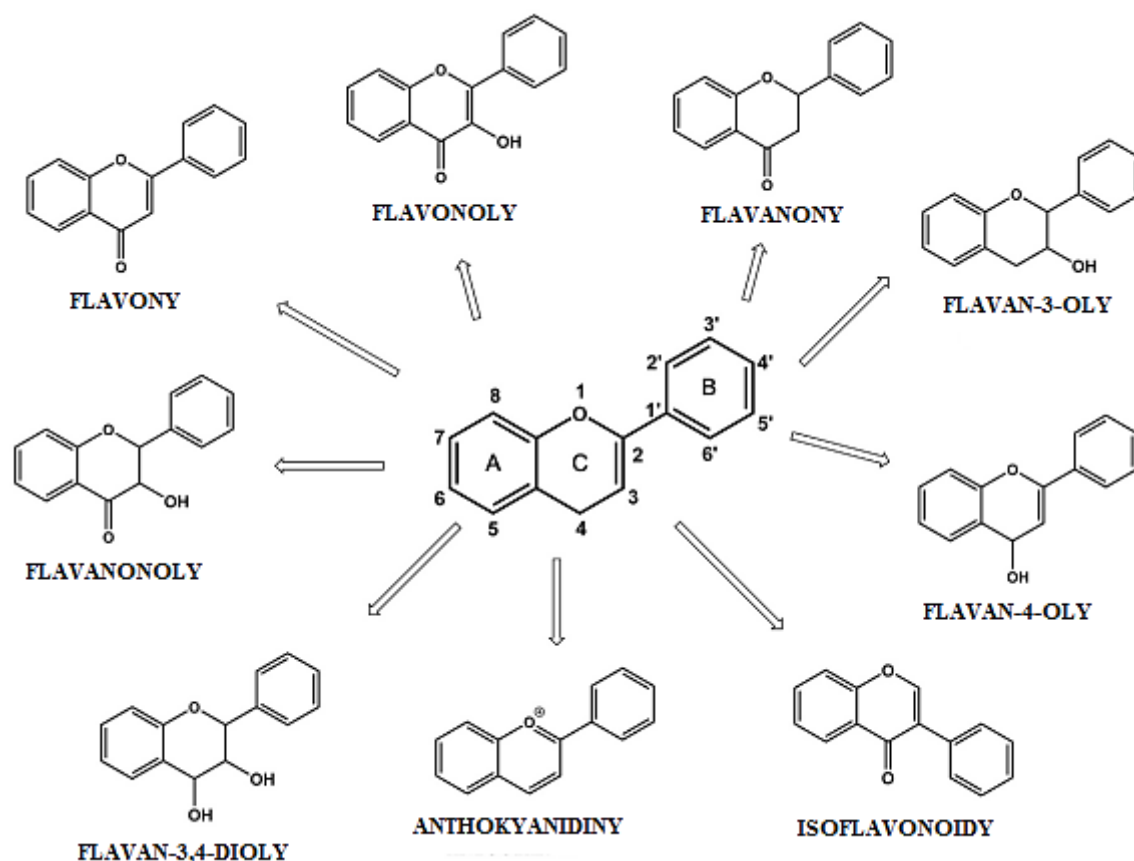
Obrázek 2.19 Předpokládaný mechanismus vazby kovů na katecholovou skupinu: (a) – esterifikace, (b) – iontová výměna [41]

Matoliny jsou taktéž bohaté na polyfenoly, i když je jejich obsah nižší než u třapin. Obsah fenolických látek závisí na odrůdě vinné révy, účinnosti lisování a macerace při výrobě vín a také na provedení extrakčních postupů při jejich izolaci. Kromě již zmíněných pozitivních biologických účinků fenolických látek na lidský organismus jsou polyfenoly důležité také pro adsorpční kapacitu matolin, neboť karboxylové, hydroxylové a další funkční skupiny představují vazebná místa pro ionty kovů (Obr. 2.19). Vinné matoliny jako snadno dostupný adsorpční materiál jsou předmětem mnoha studií zabývajících se využíváním odpadních materiálů z potravinářského průmyslu k odstraňování těžkých kovů z odpadních vod. Maximální adsorpční kapacity matolin dosažené ve vybraných studiích jsou prezentovány v tabulce 2.14 [43; 50].



Obrázek 2.20 Chemické struktury *trans-resveratrolu* (a) a *pterostilbenu* (b) [43]

Právě fenolické látky jsou z větší části odpovědné za adsorpční kapacitu vinných matolin. Jedná se o sekundární metabolity révy vinné, které lze obecně rozdělit na fenolové kyseliny, flavonoidy (Obr. 2.21) a stilbeny. Pravděpodobně nejvýznamnější polyfenolickou látkou obsaženou je resveratrol (3,5,4'-trihydroxystilben), který se v hroznech révy vinné vyskytuje zejména ve formě derivátů (např. piceid nebo pterostilben). Resveratrol (Obr. 2.20) byl poprvé izolován v roce 1940 z kořenů bílé čemeřice (*Veratrum grandiflorum*) a později také z kořene rdesna japonského (*Polygonum cuspidatum*), který byl používán v tradiční asijské medicíně. Do širšího povědomí se resveratrol dostal ale až s tzv. „Francouzským paradoxem“, kterým je označována skutečnost, že u obyvatel Francie byl ve srovnání se zbytkem evropských zemí prokázán až o 40 % nižší výskyt srdečního infarktu navzdory jejich jídelníčku bohatém na cholesterol a nasycené tuky. Tento fakt byl na základě studií připsán právě pravidelné konzumaci malých dávek červeného vína bohatého na resveratrol (až 14,3 mg.l⁻¹). Kromě kardioprotektivních byly u resveratrolu prokázány také, antikarcinogenní, antioxidantní, protizánětlivé a další zdraví prospěšné účinky, které z něj činí jednu z momentálně nejstudovanějších přírodních látek [51].



Obrázek 2.21 Základní struktura a z ní odvozené skupiny flavonoidů (upraveno dle [52])

2.4.3.4 Vinné kaly

Vinné kaly jsou odpadním produktem vznikajícím během kvašení a školení vína (Obr. 2.18). Jsou tvořeny především mikrobiální biomasou, nerozpustnými polysacharidy a obsahují též značné množství fenolických látek, minerálů a organických kyselin (zejména kys. vinnou). Pravděpodobně nejvýznamnější průmyslové využití vinných kalů je právě k získávání kyseliny vinné, která je běžným aditivem v potravinářském průmyslu [43].

Tabulka 2.14 Adsorpce těžkých kovů na vinné matoliny

Těžký kov	pH _{eq}	t _{eq} [min]	Q _{max} [mg·g ⁻¹]	Studie
Chrom	4	120	26,79	[53]
Kadmium	7	5	87,01	[54]
Nikl	6	60	10,62	[55]
Olovo	3	5	88,68	[54]

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

V této navazující práci byla studována adsorpce vybraných těžkých kovů (Cd, Cr, Cu, Ni, Pb), respektive jejich dvojmocných iontových forem (vyjma Cr^{VI}), na matoliny z výroby vína vsádkovou metodou. V první řadě byly optimalizovány adsorpční podmínky (navážka adsorbentu, pH prostředí a kontaktní čas) a následně byly stanoveny maximální adsorpční kapacity (Q_{max}) materiálu dle Langmuirova modelu adsorpční izoterm. Cílem práce bylo porovnání adsorpční kapacity matolin z bílých a červených odrůd révy vinné na základě jejich chemického složení a dosažení vyšší hodnoty Q_{max} chemickou modifikací adsorbentu. Dosažené výsledky byly konfrontovány s předchozí bakalářskou prací a dalšími studii v dostupné literatuře.

3.1 Laboratorní vybavení

Veškeré chemikálie, laboratorní pomůcky a přístroje používané k prováděným experimentům byly ze zdrojů FCH VUT v Brně. Veškeré měření, vyjma IČ analýzy adsorbentu, probíhalo v laboratoři náležející pod ÚCHPBT.

3.1.1 Chemikálie

Chemikálie používané k přípravě zásobních roztoků těžkých kovů a k úpravě hodnot pH prostředí jsou uvedeny v tabulce 3.1. Přehled standardních roztoků použitých k sestrojení kalibračních přímk je uveden v tabulce 3.2.

Tabulka 3.1 Přehled použitých chemikálií

Chemikálie	Výrobce	Vzorec	Mr [g.mol ⁻¹]	Reg. číslo CAS
Kyselina dusičná 65% p. a.	Analytika spol., s.r.o.	HNO_3	63,013	7697-37-2
Hydroxid sodný	Analytika spol., s.r.o.	NaOH	39,997	1310-73-2
Dusičnan kademnatý tetrahydrát	Lachema N. P. Brno	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	308,490	10022-68-1
Dusičnan nikelnatý hexahydrát	laboratorně syntetizovaný	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	290,790	13478-00-7
Dusičnan olovnatý	Lachema N. P. Brno	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	331,226	10099-74-8
Chroman draselný	Lachema N. P. Brno	K_2CrO_4	194,210	7789-00-6
Síran měďnatý pentahydrát	PENTA, s.r.o.	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249,680	7758-99-8

3.1.2 Pomůcky a přístroje

K práci byly používány následující pomůcky a přístroje:

- laboratorní sklo
- síta Preciselekt o průměrech ok 0,8 a 2 mm
- automatické pipety Thermo Scientific
- mikropipeta HAMILTON, GASTIGHT®
- filtrační papíry MUNKTELL
- kulový mlýn
- jednotka pro přípravu deionizované vody HPLC kvality ELGA, PURELAB® Classic
- analytické laboratorní váhy Kern & Sohn GmbH, typ ABJ 80-4M
- pH metr WTW 3210
- třepačka GFL 3006, NaturTech
- horkovzdušná sušárna VWR Dry-Line
- IČ spektrometr
- přístroj ICP-OES Ultima 2, HORIBA Scientific (Tab. 3.4)

Tabulka 3.2 *Přehled použitých standardních roztoků těžkých kovů*

Standard	Výrobce	Koncentrace [g.l⁻¹]
Chrom	ČMI	1,000 ± 0,002
Kadmium	Astasol	1,000 ± 0,002
Měď	ČMI	1,000 ± 0,002
Nikl	ČMI	1,000 ± 0,002
Olovo	Astasol	1,000 ± 0,002

3.2 Charakteristika a úprava adsorbentu

Jako adsorbent byly použity matoliny z výroby bílých a červených vín na podzim roku 2017. Hrozny pocházely z vinohradů v okolí obce Rakvice, která náleží do Velkopavlovické vinařské podoblasti. Po dodání byly matoliny skladovány při -70 °C a před použitím byly rozmrazeny při laboratorní teplotě, propláchnuty pitnou a následně destilovanou vodou pro odstranění zbytkového cukru a nečistot. Promyté matoliny se nechaly schnout hodinu v sušárně při 80 °C a poté byly dosušeny volně při laboratorní teplotě (Obr. 3.1). Závěrečná úprava výlisků spočívala v jejich nadrcení pomocí kulového mlýnu, přičemž pro adsorpční experimenty byla vysítovaná frakce o velikosti částic v rozmezí 0,8 – 2,0 mm. Před použitím byly upravené matoliny skladovány v PP-LD sáčcích v suchu a temnu.



Obrázek 3.1 Promyté a vysušené červené matoliny před drcením

Část připravených a vysítovaných červených matolin byla podrobena chemické modifikaci za použití 1M NaOH. Adsorbent s činidlem byly smíchány v poměru 1:10 a směs byla ve 250 ml Erlenmeyerových baňkách promíchávána na třepačce při 150 rpm po dobu 24 hodin. Po ukončení procesu byly modifikované matoliny odděleny dekantací, promyty destilovanou vodou a sušeny v sušárně při 80 °C do konstantní hmotnosti. Vzorek chemicky upravených výlisků byl, stejně jako vzorky bílých a červených matolin bez modifikace a také po adsorpci Cr a Pb za daných podmínek, podroben IČ analýze.

3.3 Příprava zásobních roztoků

3.3.1 Příprava roztoků pro úpravu pH prostředí

Pro úpravu pH roztoků těžkých kovů byly připraveny zásobní roztoky 1M HNO₃ a 1M NaOH o objemu 100 ml. Vypočítaná množství 6,7 ± 0,1 ml 65% HNO₃ a 3,999 9 ± 0,000 1 g pevného NaOH byla po kvantitativním převedení do odměrných baněk doplněna do daného objemu deionizovanou destilovanou vodou.

Tabulka 3.3 Navážky chemikálií pro přípravu zásobních roztoků těžkých kovů

Kov	Koncentrace [mg.l ⁻¹]								
	10	25	50	75	100	200	250	300	500
Cd	0,002 7	0,006 9	0,013 7	0,020 6	0,027 4	0,054 8	0,068 6	0,082 2	0,137 2
Cr	0,003 7	0,009 3	0,018 7	0,028 0	0,037 4	0,074 8	0,093 4	0,112 2	0,186 8
Cu	0,003 9	0,009 8	0,019 6	0,029 5	0,039 3	0,078 6	0,098 2	0,117 9	0,196 5
Ni	0,004 9	0,012 4	0,024 8	0,037 2	0,049 5	0,099 0	0,123 9	0,148 5	0,247 7
Pb	0,001 6	0,003 9	0,007 9	0,011 9	0,015 9	0,031 8	0,039 9	0,047 7	0,079 8

Tabulka 3.4 *Technická specifikace přístroje ICP-OES Ultima 2 [56]*

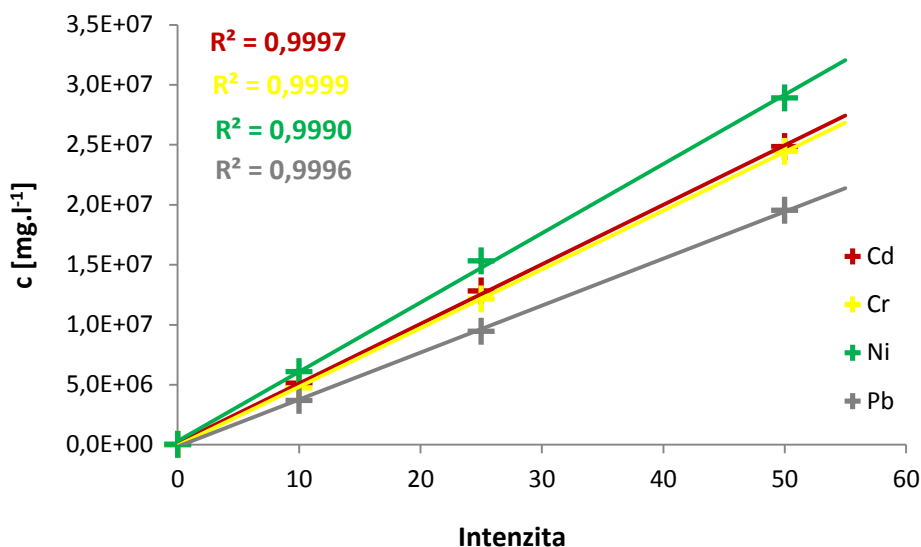
Generátor:	frekvence 40,68 MHz.
Chladicí systém:	typ GenCo pro chlazení generátoru a cívky
Odsávání:	přímé napojení na plazmovou komoru
Pracovní plyn:	argon
Čistota pracovního plynu:	99,996 %
Čerpadlo:	3-kanálová peristaltická pumpa
Mlžná komora:	cyklonová, zmlžovač typu Meinhard
Konfigurace plazmové hlavice	radiální
Plazma:	průměr vstřikovací trysky 3 mm, průtok plazmového plynu 14,190 l/min, průtok nosného plynu 0,165 l/min, průtok pomocného plynu 0,262 l/min
Optický systém:	ohnisková vzdálenost 1 m, optická mřížka 2 400 vrypů/mm, optické rozlišení < 5 pm pro 160 – 320 nm a < 10 pm pro 320 – 800 nm
Vlnová délka:	160 – 800 nm
Detekce:	Dual PMT s HDD [®] systémem
Příslušenství:	zvlhčovač argonu, autosampler AS-500

3.3.2 Příprava zásobních roztoků těžkých kovů

Pro adsorpční experimenty byly z příslušných chemikálií (Tab. 3.1) připraveny zásobní roztoky těžkých kovů o teoretických koncentracích 10, 25, 50, 75, 100, 200, 250, 300 a 500 mg.l⁻¹. Vypočítané navážky solí pro přípravu 100 ml roztoku (Tab. 3.3) byly rozpuštěny a doplněny do objemu deionizovanou destilovanou vodou. Přesné koncentrace připravených zásobních roztoků byly zjištěny proměřením na přístroji ICP-OES.

3.3.3 Příprava kalibračních roztoků těžkých kovů

Ze standardních roztoků těžkých kovů uvedených v tabulce 3.2 byly do objemu 25 ml připraveny kalibrační roztoky kovů o koncentracích 10, 25 a 50 mg.l⁻¹. Potřebná množství standardních roztoků činila 0,250; 0,625 a 1,250 ml v uvedeném pořadí, zbytek objemu byl doplněn deionizovanou destilovanou vodou. Přesné koncentrace připravených roztoků byly zjištěny proměřením na přístroji ICP-OES a na základě odpovídajících odezví signálu byly sestrojeny kalibrační přímky (Graf 3.1).



Graf 3.1 Kalibrační přímky těžkých kovů

3.4 Optimalizace adsorpčních podmínek

3.4.1 Optimalizace navážky adsorbentu

Pro stanovení optimální navážky adsorbentu ku objemu roztoku s adsorbátem byly v 50 ml Erlenmeyerových baňkách smíchány matoliny s 25 ml roztoku mědi o teoretické koncentraci 100 mg.l^{-1} v poměrech 1:5, 1:10, 1:25, 1:50, 1:100 a 1:200. Směsi byly promíchávány při laboratorní teplotě na třepačce o rychlosti 150 rpm po dobu 30 minut. Po ukončení sorpce byly směsi přefiltrovány a přesná koncentrace mědi v eluátech včetně zásobního roztoku byla po desítkovém ředění změřena na přístroji ICP-OES. Adsorbované množství mědi bylo vypočítáno dle vztahu (3.1):

$$Q_{ad} = \frac{(c_1 - c_e) \cdot V}{m}, \quad (3.1)$$

kde Q_{ad} je adsorbované množství kovu na jednotku adsorbentu [mg.g^{-1}], c_1 je počáteční koncentrace kovu v roztoku [mg.l^{-1}], c_e je rovnovážná koncentrace kovu v eluátu po adsorpci [mg.l^{-1}], V je objem roztoku kovu v průběhu adsorpce a m je navážka adsorbentu [g].

3.4.2 Optimalizace pH prostředí

Při optimalizaci pH prostředí bylo v 50 ml Erlenmeyerových baňkách přidáno k červeným matolinám 20 ml roztoku těžkých kovů v poměru 1:50 a o různém pH v rozmezí hodnot 2 – 6, které bylo upraveno přidávkou 1M HNO_3 , popř. 1M NaOH . Takto byly pro jednotlivé kovy připraveny 4 sady po 5 směsích, které byly promíchávány při laboratorní teplotě na třepačce o rychlosti 150 rpm po dobu 30 minut. Po ukončení sorpce byly směsi přefiltrovány a přesné koncentrace těžkých kovů v eluátech včetně zásobních roztoků byly po desítkovém ředění změřeny na přístroji ICP-OES. Adsorbované množství kovů bylo vypočítáno dle vztahu (3.1).

3.4.3 Optimalizace kontaktního času

Pro zjištění optimálního kontaktního času bylo v 50 ml Erlenmeyerových baňkách přidáno k červeným matolinám 20 ml roztoku těžkých kovů o optimálním pH v poměru 1:50. Takto byly pro jednotlivé kovy připraveny 4 sady po 6 směsích, které byly promíchávány při laboratorní teplotě na třepačce o rychlosti 150 rpm. Jednotlivé vzorky byly v časových intervalech 0, 5, 15, 30, 60 a 120 minut odebírány, přefiltrovány a v eluátech včetně zásobních roztoků byla po desítkovém ředění stanovena přesná koncentrace těžkých kovů proměřením na přístroji ICP-OES. Adsorbované množství kovů bylo vypočítáno dle vztahu (3.1) a z dosažených výsledků byly následně pomocí lineární regrese rovnic (2.4) a (2.9) určeny kinetické parametry adsorpce dle modelů pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu .

3.5 Adsorpce směsi kovů

Při testování vzájemného vlivu těžkých kovů během adsorpce byly ze standardních roztoků kovů připraveny směsné zásobní roztoky o koncentracích 10, 25, 50, 75 a 100 mg.l⁻¹. Pipetovaná množství standardů k přípravě 100 ml zásobních roztoků činila 1,0; 2,5; 5,0; 7,5 a 10,0 ml v uvedeném pořadí, zbytek objemu byl doplněn deionizovanou destilovanou vodou. V rámci sorpčních 50 ml Erlenmeyerových baňkách byly smíchány červené matoliny s 20 ml zásobních roztoků v poměru 1:50 a vzorky byly promíchávány při laboratorní teplotě na třepačce o rychlosti 150 rpm po dobu 30 minut. Po ukončení experimentů byly směsi přefiltrovány a v eluátech včetně zásobních roztoků byla po desítkovém ředění stanovena přesná koncentrace těžkých kovů proměřením na přístroji ICP-OES. Adsorbované množství kovů bylo vypočítáno dle vztahu (3.1).

3.6 Konstrukce adsorpčních izoterem a stanovení Q_{max}

Pro stanovení maximální adsorpční kapacity matolin byly provedeny sorpční experimenty s řadou zásobních roztoků těžkých kovů (Tab. 3.3) o optimálním pH. Matoliny byly v 50 ml Erlenmeyerových baňkách smíchány s 20 ml roztoků kovů v poměru 1:50 a promíchávány při laboratorní teplotě na třepačce při 150 rpm po dobu 30 minut. Po ukončení experimentů byly vzorky přefiltrovány a v eluátech včetně zásobních roztoků byla po desítkovém ředění stanovena přesná koncentrace těžkých kovů proměřením na přístroji ICP-OES. Adsorbované množství kovů bylo vypočítáno dle vztahu (3.1) a z lineární regrese rovnic (2.11) a (2.13) byly následně určeny parametry Freundlichovy a Langmuirovy izotermy včetně hodnoty Q_{max} .

3.7 Prvková analýza a zpracování dat

Koncentrace těžkých kovů ve všech roztocích byla zjišťována proměřením vzorků na přístroji ICP-OES Ultima 2, jehož technické parametry jsou součástí tabulky 3.4. Excitační energie prvního řádu analyzovaných těžkých kovů a příslušné vlnové délky emitovaného záření jsou uvedeny v tabulce 3.5. Naměřená data byla zpracována v tabulkovém procesoru MS Excel vyvinutém firmou Microsoft. Ve veškerých výpočtech byly použity průměrné hodnoty naměřených koncentrací těžkých kovů z triplikátů jednotlivých analýz. K proplachu transportního systému vzorku v přístroji ICP-OES a jako nulový bod kalibračních přímek byla používána deionizovaná destilovaná voda.

Tabulka 3.5 Parametry ICP-OES analýzy sledovaných těžkých kovů

Těžký kov	Relativní atomová hmotnost	1st ionizační energie [eV]	Vlnová délka [nm]
Chrom	51,996 1	6,77	205,552
Kadmium	112,441 0	8,99	214,438
Měď	63,546 0	7,73	327,396
Nikl	58,693 4	7,64	221,647
Olovo	207,200 0	7,42	216,999

4. VÝSLEDKY A DISKUSE

4.1 Charakteristika adsorbentu

Studie chemické struktury matolin spočívala v IČ analýze, kterou byly detekovány především funkční skupiny ve fenolických látkách, u kterých byla předpokládána primární sorpce těžkých kovů na principu iontové výměny a kovalentní vazby (Obr. 2.19). Kromě nich byly v IČ spektru identifikovány také intenzivní vibrace dvojných vazeb a aromatických skeletů, které mohly ionty kovů poutat z vodného prostředí na základě slabých nevazebných interakcí. Stručný přehled detekovaných vibračních pásů a jejich identifikace je uveden v tabulce 4.1.

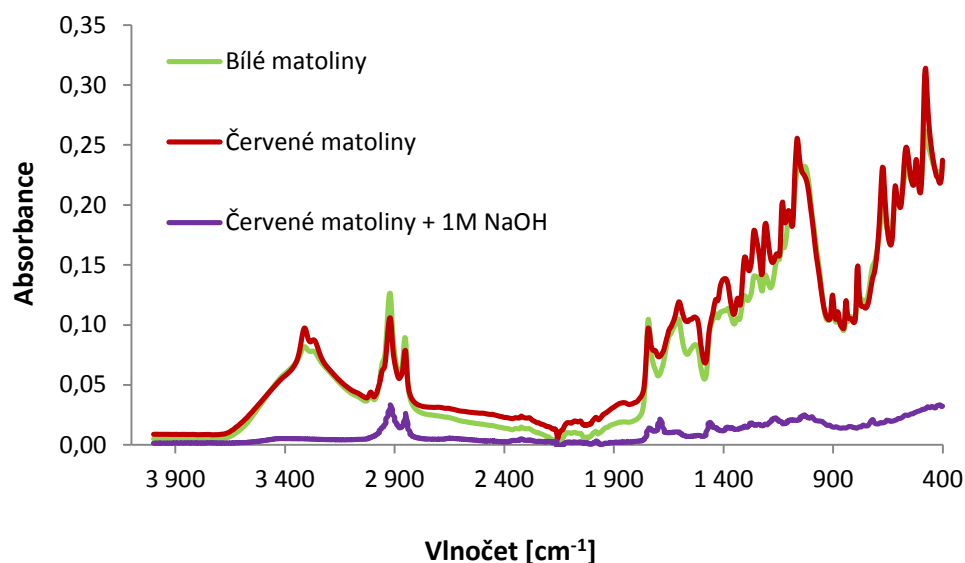
Tabulka 4.1 Významné vibrace v IČ spektru matolin a jejich předpokládaná identifikace

Vlnočet [cm^{-1}]	Absorbující vazby
3 270	O–H vazby v alkoholech a fenolech
2 920	C–H vazby (methylové a methylenové skupiny)
1 730	C=O vazby
1 590	C=C vazby v aromatických jádrech
1 380	C–H vazby v alifatických řetězcích
1 110	C–O vazby
1 060	C–O a C–O–C vazby
670	C–S vazby

Prvořadým cílem IČ analýzy adsorbentu bylo porovnání chemické struktury matolin z hroznů bílých a červených odrůd révy vinné (Graf 4.1). V oblasti vlnočtu $3\,400 - 2\,900\text{ cm}^{-1}$ je u červených matolin patrná vyšší intenzita vibračních pásů charakterizujících výskyt volných –OH skupin substituovaných na alkoholech a fenolických látkách, avšak naopak zde byla detekována menší odezva vazby C–H v koncových alifatických skupinách (např. –CH₃). Tuto skutečnost lze odůvodnit tvrzením, že chemická struktura červených matolin je o něco více bohatší na obsah čistých polyfenolických látek (např. resveratrolu), ale zase obsahuje méně sloučenin od nich odvozených, např. pterostilbenu, který je funkčním derivátem právě resveratrolu (Obr. 2.20). Další významný rozdíl v obou IČ spektrech materiálu je v oblasti $1\,730 - 1\,060\text{ cm}^{-1}$, který dle předpokladů potvrzuje zejména větší výskyt aromatických jader ve struktuře červených matolin, což opět dokazuje větší množství polyfenolických látek. Jak ovšem bylo zmíněno v kapitole 2.4.3, celkový obsah polyfenolů v hroznech závisí zejména na odrůdě révy vinné a klimatických podmínkách.

Jako další byly v matolinách detekovány ketonové a aldehydové funkční skupiny (vibrační pásy při $1\,730$ a $1\,060\text{ cm}^{-1}$), jejichž obsah je dle IČ analýzy u obou typů matolin zhruba stejný. Následující vibrační pásy ve „žlábků“ IČ spekter v rozmezí $900 - 780\text{ cm}^{-1}$ odpovídají

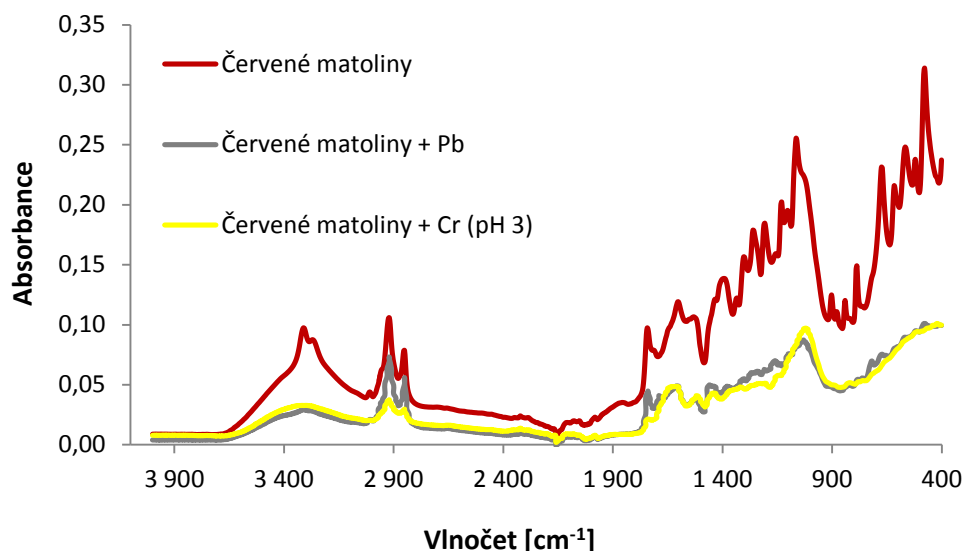
opět vibracím násobných C=C vazeb a C–H vazeb v aromatických skeletech. Specifické jsou pak intenzivní vibrační pásy v rozmezí vlnočtů $670 - 470 \text{ cm}^{-1}$, které není snadné jednoznačně identifikovat vzhledem k tomu, že se nachází v tzv. „oblasti otisku palce“, kde se překrývají deformační a valenční vibrace charakteristické pro každou unikátní sloučeninu. V IČ spektru matolin zde poskytují odezvu pravděpodobně násobné C=C vazby v *cis*- a *trans*-diastereoizomerech a v úvahu připadají také halogenderiváty, které se v matolinách teoreticky mohou vyskytovat jako rezidua v případě kontaminace půd nebo možného chemického ošetřování letorostů révy vinné. Vibrační pás odpovídající vlnočtu 670 cm^{-1} může také charakterizovat přítomnost různých sírných sloučenin podílejících se na buketu vína.



Graf 4.1 IČ spektrum bílých, červených a chemicky modifikovaných matolin

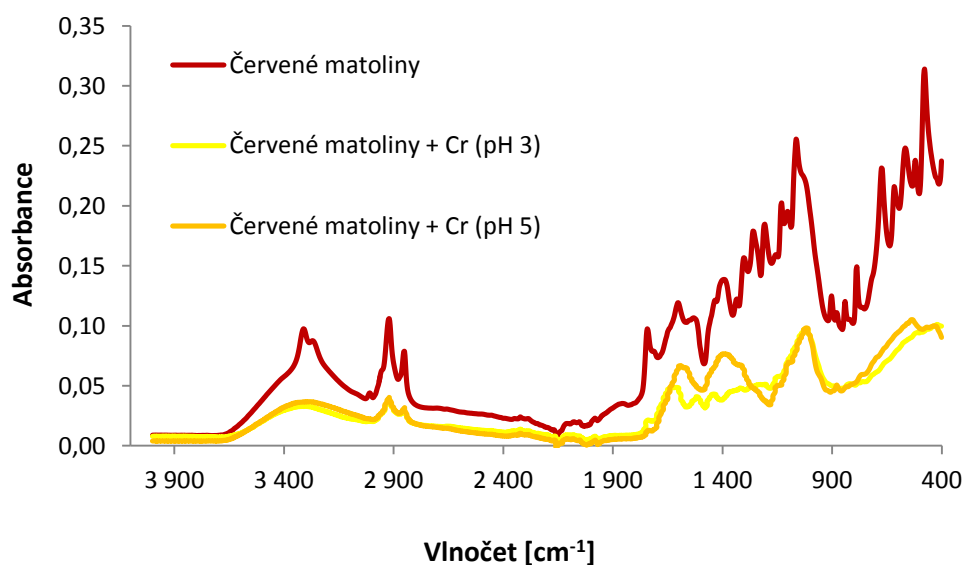
IČ analýze byly podrobeny také matoliny modifikované 1M NaOH k posouzení možnosti chemické aktivace funkčních skupin pro zvýšení hodnoty Q_{max} adsorbentu. Z výsledků prezentovaných v grafu 4.1 je jasně patrný pokles intenzity celého IČ spektra po chemické modifikaci, což potvrzuje aktivaci funkčních skupin adsorbentu. Poklesy intenzity vibračních pásů náležejících C–H vazbám a aromatickým skeletům jsou zřejmě taktéž důsledkem vysoké koncentrace sodíkových iontů (poměr matolin ku aktivaci činidlu byl 1:10). Značný pokles intenzity celého IČ spektra však nejspíše značí přítomnost zbytkových sacharidů a dalších nečistot i v promytém materiálu, které se následně vyloužily během chemické modifikace. Na základě zjištěných výsledků lze konstatovat, že dosažená hodnota Q_{max} by měla být u chemicky modifikovaných matolin větší, neboť ionty Na^+ budou ve vodném prostředí mnohem náchylnější k iontové výměnným reakcím s těžkými kovy.

Proměřena byla i IČ spektra červených matolin po adsorpci vybraných těžkých kovů za optimalizovaných adsorpčních podmínek. Na základě výsledků prezentovaných v grafu 4.2 lze jednoznačně potvrdit sorpční kapacitu matolin, za kterou je odpovědná především chemická struktura fenolických látek. Dalším důležitým faktorem je také specifická afinita těžkých kovů k jednotlivým funkčním skupinám. Na příkladu uvedeném v grafu 4.2 je např. patrné, že chromanové ionty oproti olovnatým lépe o něco lépe sorbují na ketonové skupiny, Pb^{2+} zase na aldehydy. Poněkud překvapující je ovšem pravděpodobná adice Cr^{VI} na koncové methylové skupiny.



Graf 4.2 IČ spektrum matolin před a po adsorpci těžkých kovů ($c_1 \approx 100 \text{ mg.l}^{-1}$, $t = 30 \text{ min}$ pro Cr^{VI} a 15 min pro Pb)

Posledním sledovaným faktorem v IČ spektru byl vliv hodnoty pH, který byl testován na adsorpci Cr^{VI} . Z výsledků prezentovaných v grafu 4.3 je patrný pouze rozdíl v intenzitách vibračních pásů v rozmezí $1\,590 - 1\,380 \text{ cm}^{-1}$ a poté v oblasti otisku palce. Obojí změny v IČ spektru jsou ve prospěch adsorpcce Cr^{VI} při nižší hodnotě pH, což svědčí o specifických adsorpčních vlastnostech chromu, které budou dále diskutovány.

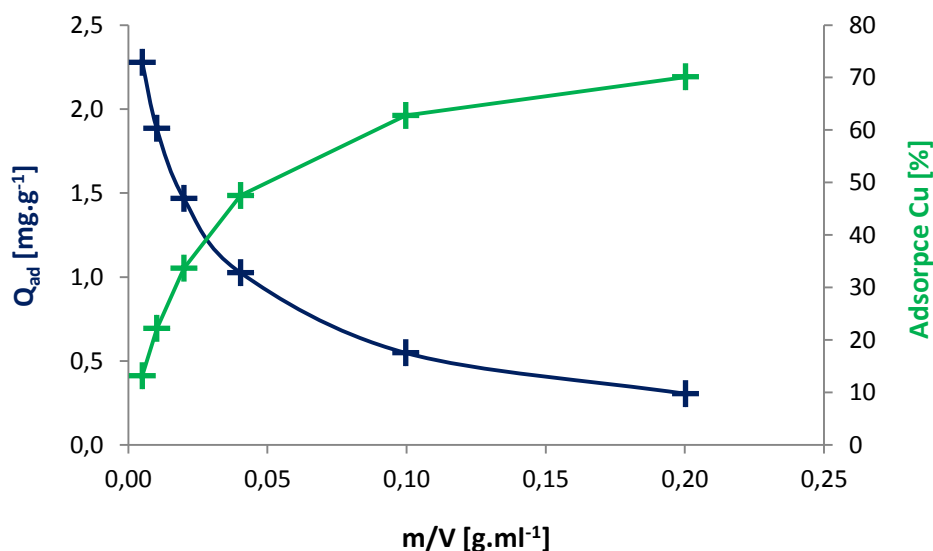


Graf 4.3 IČ spektrum matolin po adsorpci Cr^{VI} při různém pH ($c_1 \approx 100 \text{ mg.l}^{-1}$)

Prvková analýza matolin na obsah těžkých kovů nebyla provedena, avšak v dostupné literatuře nebyly v odpadním materiálu z výroby vína detekovány metodou ICP-OES žádná těžké kovy vyjma stopové koncentrace mědi ($0,060 \pm 0,002 \text{ mg.g}^{-1}$), která je však biogenním prvkem. Vyšší výskyt těžkých kovů ve vinných hroznech by mohl být důsledkem snad jen případné kontaminace půd [54].

4.2 Vliv množství adsorbentu

Optimalizace navážky adsorbentu je jedním z klíčových kroků adsorpčního procesu, který určuje sorpční kapacitu materiálu, resp. počet aktivních míst, pro danou počáteční koncentraci adsorbátu. Změna adsorbovaného množství mědi v závislosti na poměru m/V (navážka adsorbentu ku objemu roztoku s adsorbátem) je znázorněna v grafu 4.4. Z výsledků je patrné, že s rostoucí navážkou adsorbentu se zvedá také procentuální množství adsorbovaných iontů Cu^{2+} , neboť je k dispozici větší adsorpční plocha materiálu, tím pádem více aktivních míst. Pro každou počáteční koncentraci kovu v roztoku pak existuje limitní poměr m/V , při které dojde k absolutnímu nasycení adsorbentu. Adsorpční kapacita matolin naopak s rostoucím poměrem m/V při daném kontaktním čase klesá, neboť se nestihnou zaplnit všechna aktivní místa. S větším množstvím materiálu navíc roste hustota adsorpční směs, což ztěžuje mobilitu kovových iontů. Z ekonomického hlediska jsou tak výhodnější adsorpční procesy při nižším poměru m/V , při kterém lze dosáhnout vyšší adsorpční kapacity za kratší kontaktní čas. Pro další experimenty v této práci tak byl na základě dosažených výsledků zvolen optimální poměr $m/V = 0,02$.

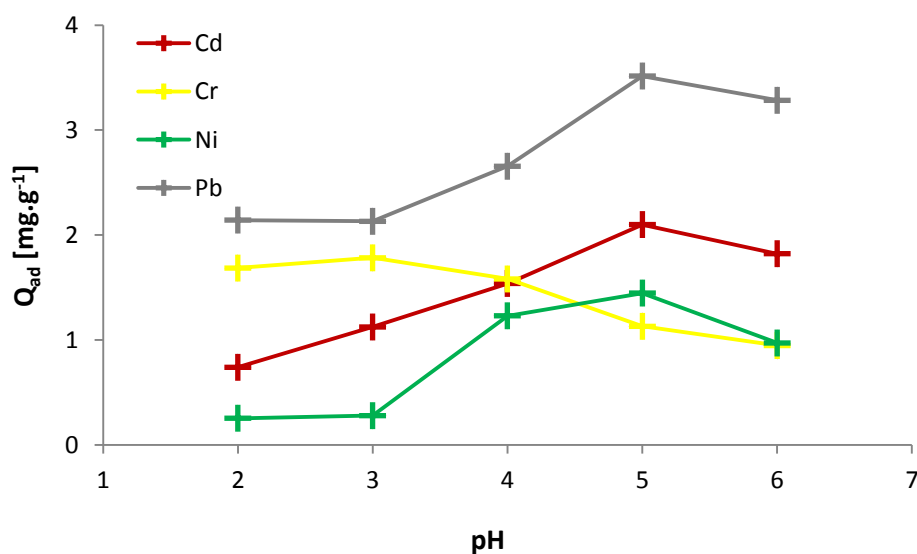


Graf 4.4 Závislost adsorbovaného množství mědi na poměru množství adsorbentu a roztoku kovu (bílé matoliny, $c_1 \approx 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $\text{pH} = 4$, $t = 30 \text{ min}$)

4.3 Vliv pH prostředí

Hodnota pH prostředí je jedním z nejdůležitějších parametrů ovlivňujících účinnost adsorpce vzhledem k předpokladu, že aktivní místa pro adsorpci iontů kovů představují především disociované funkční skupiny (Obr. 2.19). Z výsledků prezentovaných v grafu 4.5 je patrný podobný průběh závislosti adsorpční kapacity na změně pH roztoku pro Cd, Ni a Pb. Postupný nárůst adsorbovaného množství kovů s rostoucí hodnotou pH prostředí je důsledkem poklesu koncentrace volných H^+ iontů, které díky větší mobilitě obsazují aktivní místa adsorbentu s parciálním záporným nábojem rychleji než těžké kovy. Následný pokles adsorbovaného množství kovů při překročení hodnoty $\text{pH} = 5$ je pravděpodobně způsoben poklesem polarit iontů adsorbátů v důsledku tvorby komplexů a elektroneutrálních sloučenin.

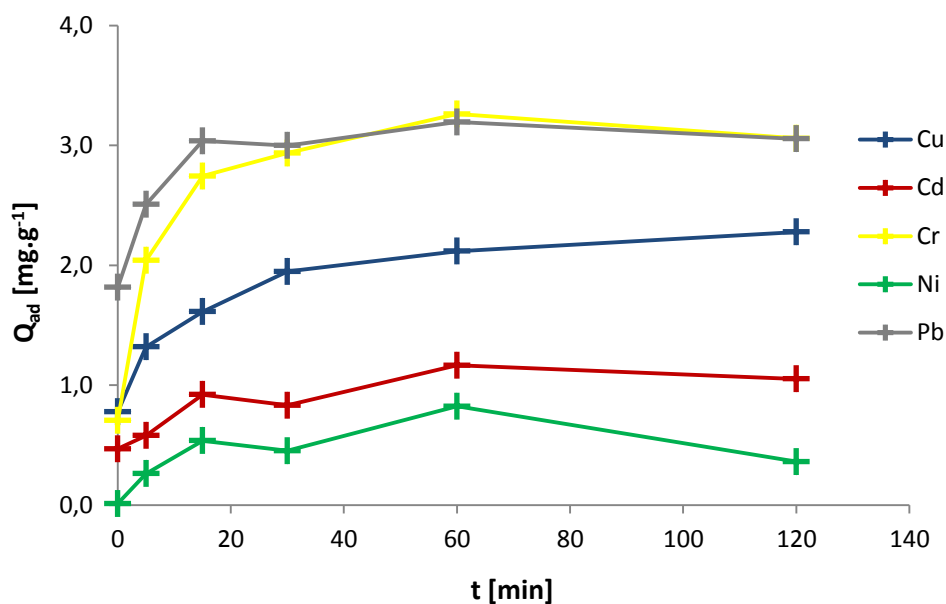
Specifická je pak závislost adsorpční kapacity na změně pH roztoku u Cr^{VI} , kde byl pozorován právě opačný trend (Graf 4.5), který byl prokázán také v dalších studiích včetně porovnání s adsorpcí Cr^{III} . Tento odlišný průběh závislosti může být důsledkem jiné mocnosti chromu oproti dalším sledovaným kovům a s tím spojeným specifickým vazebným mechanismem na určité chemické struktury v matolinách (Obr. 2.19), což se projevilo také v IČ spektru (grafy 4.2 a 4.3). Šestimocný chrom se navíc ve vodném prostředí může vyskytovat v různých disociovaných formách (např. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCrO_4^- atd.), u kterých má kyselé prostředí pozitivní vliv na adsorpci přítomného Cr^{VI} . Pro další experimenty byla na základě dosažených výsledků stanovena optimální hodnota pH = 5 pro Cd, Ni a Pb a pH = 3 pro Cr^{VI} . Oproti předchozí práci byla v rámci nového poměru m/V znovu optimalizována hodnota pH = 5 pro Cu [21; 41; 57; 58].



Graf 4.5 Vliv pH prostředí na adsorpci těžkých kovů
(červené matoliny, $c_1 \approx 100 \text{ mg.l}^{-1}$, $t = 30 \text{ min}$, $m/V = 0,02$)

4.4 Vliv kontaktního času

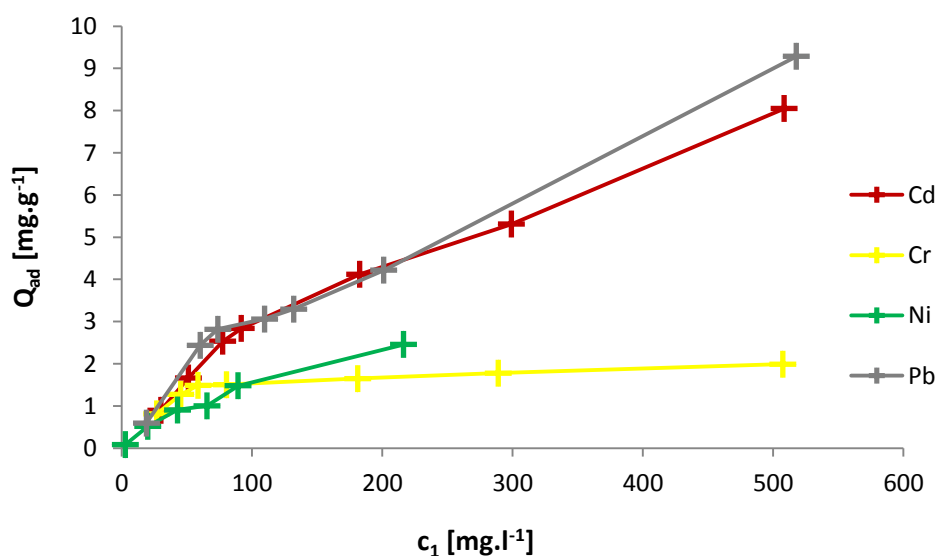
Zjištění doby, při které dojde k úplné saturaci aktivních míst adsorbátem, je důležitým parametrem adsorpce, jehož optimalizací se dají snížit provozní náklady při zachování efektivity procesu. Z výsledků prezentovaných v grafu 4.6 je patrný rychlý nárůst adsorbovaného množství kovů v prvních 15 minutách experimentu, který je důsledkem rychlého zaplnění prázdných aktivních míst adsorbáty díky jejich vysokému počátečnímu koncentračnímu gradientu. Po rychlé počáteční saturaci dochází k ustálení adsorbovaného množství kovu v rovnovážném stavu, který je limitován poměrem m/V . V grafickém znázornění výsledků (Graf 4.6) je také vidět podobná časová závislost adsorpce Cr^{VI} a Pb, stejně jako Cd a Ni, což svědčí o podobném adsorpčním mechanismu těchto kovů. Náhlý pokles adsorbovaného množství u Cd, Ni a Pb v čase $t = 30$ minut může být důsledkem specifické adsorpční kinetiky nebo se jedná o chybu v měření způsobenou špatným ředěním eluátů. U závislosti Cr^{VI} , Ni a Pb je také patrný postupný pokles adsorbovaného množství kovů s rostoucím kontaktním časem v důsledku postupných desorpčních procesů. Pro stanovení hodnoty Q_{max} matolin byl na základě dosažených výsledků zvolen optimální kontaktní čas $t = 15$ minut pro Cd, Ni a Pb a $t = 30$ minut pro Cr^{VI} a Cu.



Graf 4.6 Vliv kontaktního času na adsorpci těžkých kovů
(červené matoliny; $c_1 \approx 100 \text{ mg.l}^{-1}$; $\text{pH} = 3$ (Cr^{VI}), 4 (Cu) a 5 (Cd , Ni , Pb); $m/V = 0,02$)

4.5 Vliv počáteční koncentrace adsorbátu

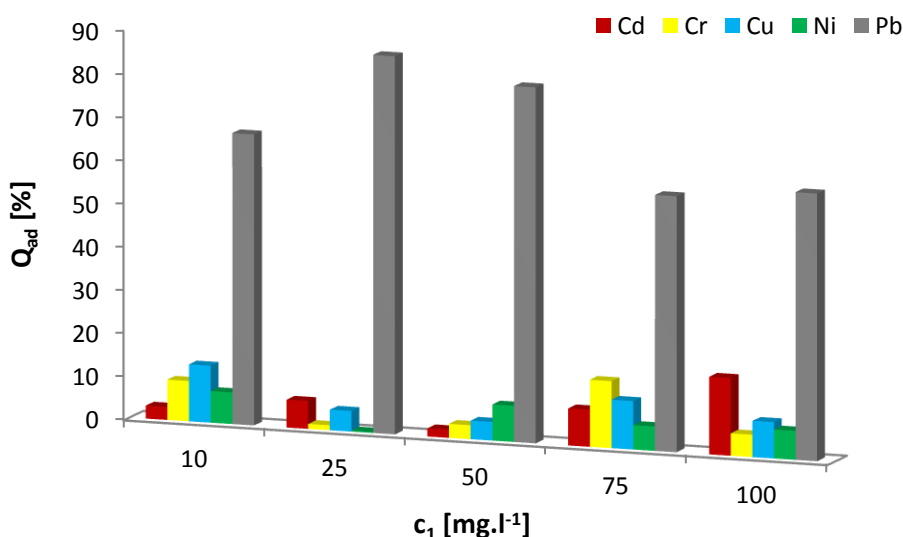
Vliv počáteční koncentrace sledovaných kovů na adsorpční kapacitu je znázorněn v grafu 4.7. Z prezentovaných výsledků je patrný rostoucí trend až do ustanovení rovnovážného stavu limitovaného poměrem m/V , což je v grafu 4.7 vidět zejména u závislosti Cr^{VI} a Ni , pro které které vykazuje použitý typ matolin za daných experimentálních podmínek menší adsorpční kapacitu než pro Cd a Pb . Při nízkých koncentracích do $50 - 75 \text{ mg.l}^{-1}$ je patrný rychlý nárůst adsorpční kapacity matolin v důsledku saturace aktivních míst většinou přítomných iontů. V rozmezí počátečních koncentrací $75 - 100 \text{ mg.l}^{-1}$ došlo k narušení stoupajícího trendu adsorbovaného množství, které se při vyšších koncentracích adsorbátu začalo opět zvedat až k limitní hodnotě Q_{max} .



Graf 4.7 Vliv počáteční koncentrace roztoku na adsorpci těžkých kovů
(červené matoliny, $\text{pH} = 3$ (Cr^{VI}) a 5 (Cd , Ni , Pb), $t = 15 \text{ min}$ (Cd , Ni , Pb)
a 30 min (Cr^{VI} , Cu), $m/V = 0,02$)

4.6 Vliv dalších adsorbátů

V rámci této práce byla také testována adsorpce kovů ze směsných roztoků za účelem posouzení vzájemného ovlivňování iontů různých těžkých kovů v roztoku. Z výsledků prezentovaných v grafu 4.8 je patrné, že ve všech experimentech zaujímalo olovo více než 50% podíl z celkového počtu adsorbovaných iontů. Důvodem je pravděpodobně vysoká relativní atomová hmotnost olova a s ní spojená velikost iontů Pb^{2+} , díky které navzdory nižší mobilitě dokáže obsazovat aktivní místa na základě kompetitivní iontové výměny s již adsorbovanými ionty kovů o menších atomových hmotnostech. Z výsledků je dále patrné, s rostoucími počátečními koncentracemi roste také podíl dalších adsorbovaných kovů, neboť je zde větší šance, že obsadí i hůře dostupná nebo stericky bráněná aktivní centra ve struktuře adsorbentu. Na základě dosažených výsledků lze konstatovat, že při čištění odpadních vod kontaminovaných většími koncentracemi různých těžkých kovů by byla vhodná předúprava vod za účelem odstranění prvků o vyšších atomových hmotnostech (např. Pb) nebo několikastupňová adsorpce.



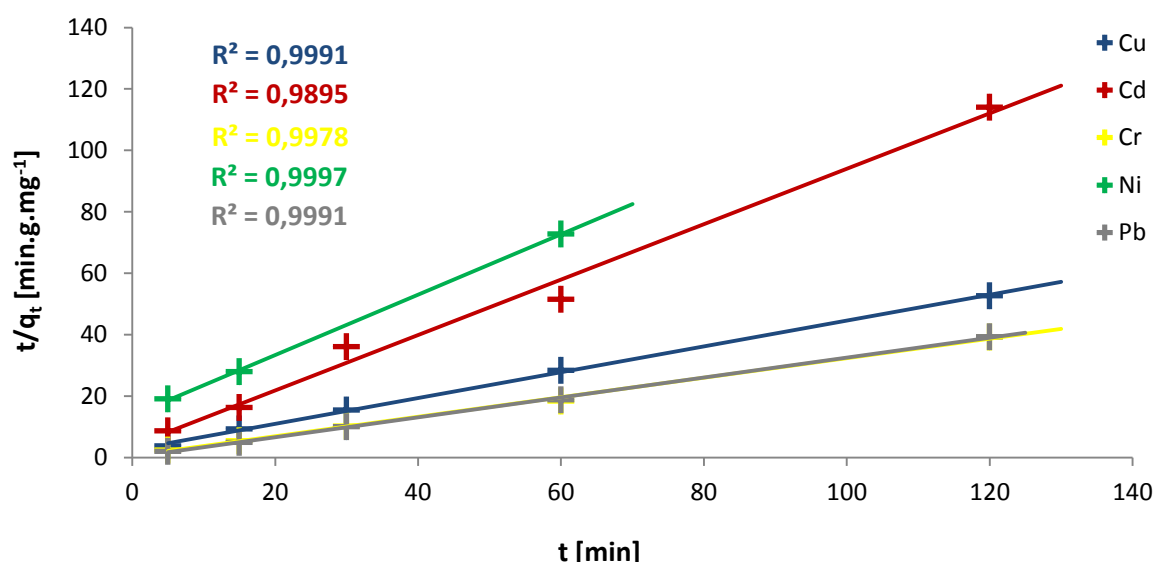
Graf 4.8 Vliv dalších iontů na adsorpci těžkých kovů z roztoku (červené matoliny, $pH = 5$, $t = 30$ min, $m/V = 0,02$)

4.7 Adsorpční kinetika

Na základě experimentálních výsledků při optimalizaci kontaktního času byly stanoveny také parametry adsorpční kinetiky pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu, které jsou prezentovány v tabulce 4.2. Z výsledků je patrné, že adsorpce těžkých kovů na matoliny odpovídá kinetickému modelu pseudo-druhého řádu, neboť vypočtené hodnoty adsorbovaného množství kovů odpovídají experimentálním výsledkům. Stejně tak jsou korelační koeficienty mnohem vyšší než u modelu pseudo-prvního řádu (Graf 4.9). Z grafického znázornění je také patrný praktický totožný kinetický průběh Cr^{VI} a Pb, což opět svědčí o podobném adsorpčním mechanismu těchto kovů.

Tabulka 4.2 Parametry kinetických modelů pseudo-prvního a pseudo-druhého řádu

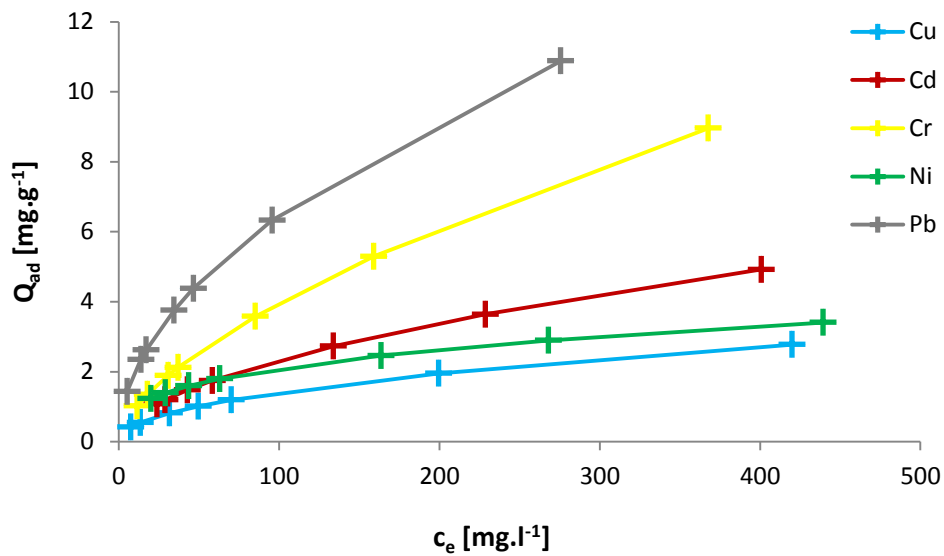
Těžký kov	Pseudo-první řád				Pseudo-druhý řád		
	q_e [mg.g ⁻¹]	q_1 [mg.g ⁻¹]	k_1 [min ⁻¹]	R^2	q_2 [mg.g ⁻¹]	k_2 [g.mg ⁻¹ .min ⁻¹]	R^2
Cd	1,165 3	0,515 8	0,030 2	0,793 7	1,108 9	0,212 9	0,989 5
Cr	3,261 9	1,108 6	0,037 3	0,615 2	3,143 4	0,196 0	0,997 8
Cu	2,278 0	1,214 2	0,082 8	0,961 6	2,325 0	0,105 0	0,999 1
Ni	0,824 2	0,723 9	0,052 8	0,893 1	1,017 9	0,070 2	0,999 7
Pb	3,194 8	0,734 6	0,035 9	0,659 0	3,088 5	0,994 1	0,999 1



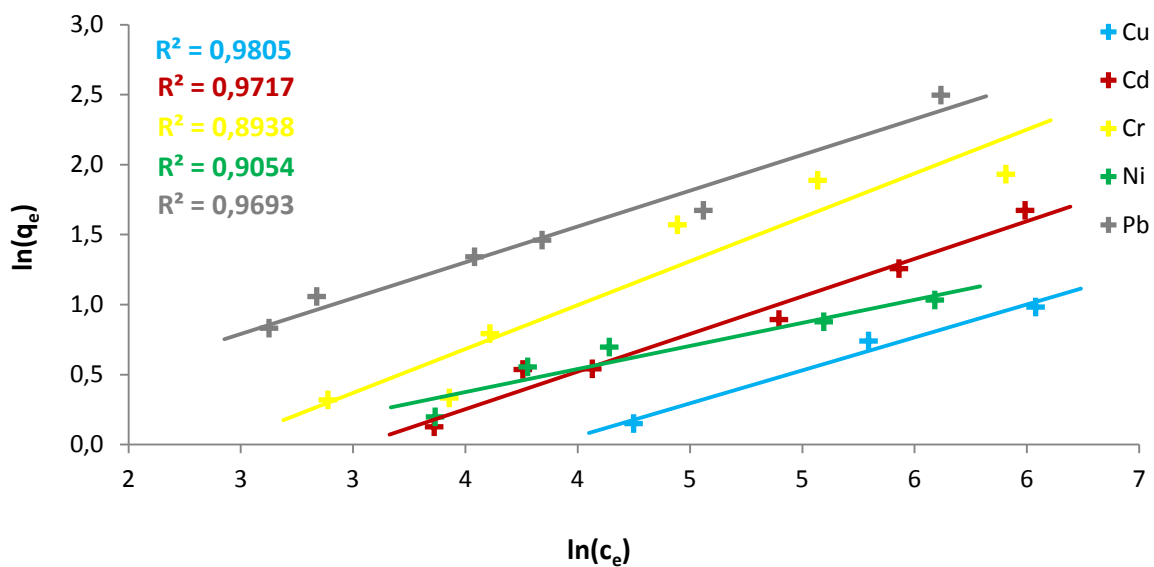
Graf 4.9 Linearizované kinetické modely pseudo-druhého řádu

4.8 Adsorpční izotermy a stanovení Q_{max}

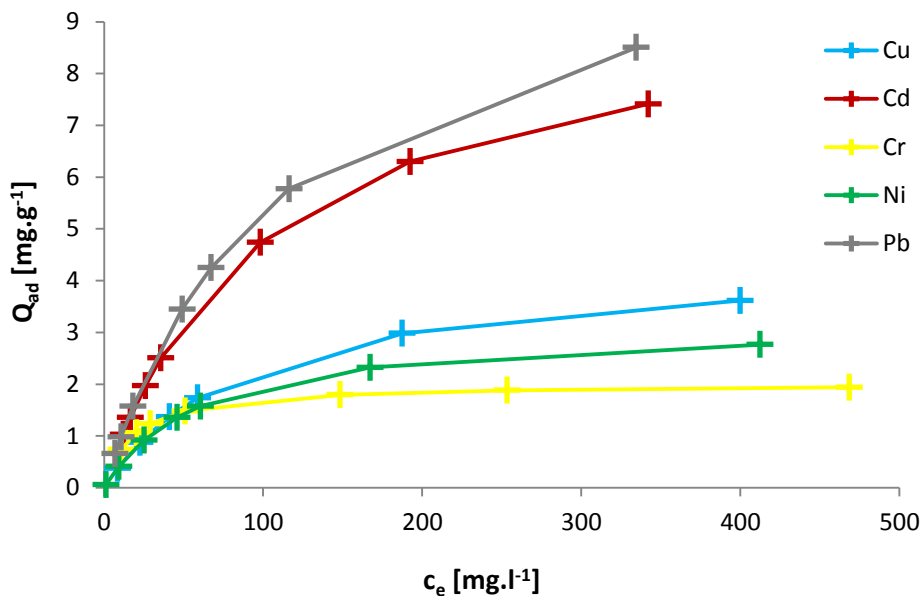
Hlavním cílem této práce bylo určení maximální adsorpční kapacity matolin pro těžké kovy při optimalizovaných experimentálních podmínkách a sestavení adsorpčních izoterm. Adsorbované množství kovů bylo vypočítáno dle vztahu (3.1) a z výsledků byly následně sestaveny linearizované tvary Langmuirových adsorpčních izoterm (Graf 4.13), ze kterých se pomocí lineární regrese stanovily hodnoty Q_{max} . Na základě zjištěných parametrů lineární regrese byly zkonstruovány také příslušné adsorpční izotermy (Graf 4.12). Stejným způsobem byly stanoveny také adsorpční parametry dle Freundlichova modelu (Graf 4.11) a pro srovnání zkonstruovány také příslušné adsorpční izotermy (Graf 4.10).



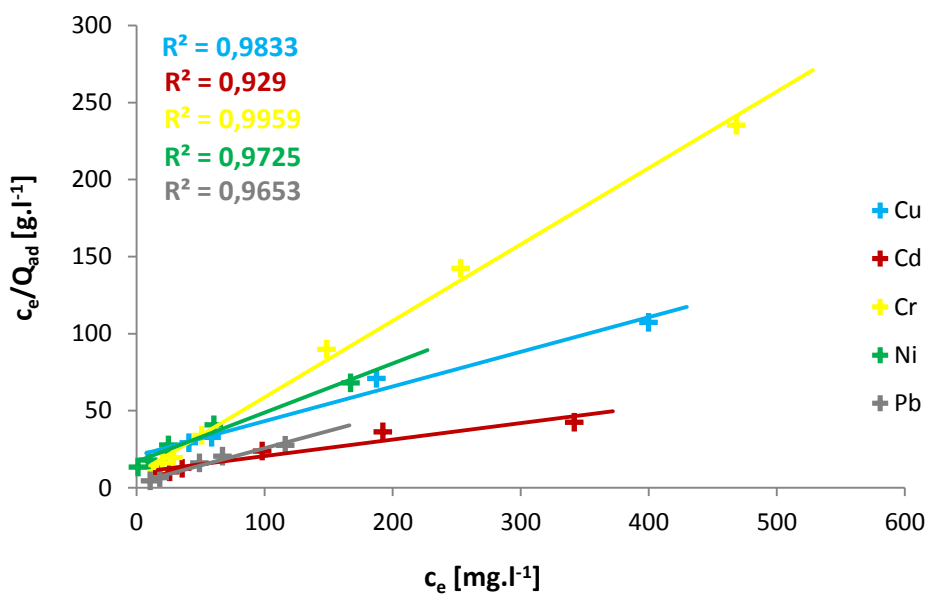
Graf 4.10 Freundlichovy izotermy (červené matoliny, pH = 3 (Cr^{VI}) a 5 (Cd, Cu, Ni, Pb), $t = 15$ min (Cd, Ni, Pb) a 30 min (Cr^{VI} , Cu), $m/V = 0,02$)



Graf 4.11 Linearizované tvary Freundlichových izoterem



Graf 4.12 Langmuirovy izotermy (bílé matoliny, pH = 3 (Cr^{VI}) a 5 (Cd, Cu, Ni, Pb), $t = 15$ min (Cd, Ni, Pb) a 30 min (Cr^{VI} , Cu), $m/V = 0,02$)



Graf 4.13 Linearizované tvary Langmuirových izoterem

Všechny vypočítané parametry adsorpčních izoterem pro oba typy matolin jsou uvedeny v tabulkách 4.3 a 4.4. Z prezentovaných výsledků je patrné, že nejlépe na matoliny z výroby vína adsorbují Cd a Pb. Poněkud překvapující je rozdíl v hodnotách Q_{max} u bílých a červených matolin pro šestimocný chrom, což však lze opět zdůvodnit specifickým adsorpčním mechanismem Cr^{VI} na různé chemické struktury v aktivních místech adsorbentu. U chromu však byly oproti dalším sledovaným kovům (vyjma Pb) stanoveny nejvyšší hodnoty adsorpčních koeficientů K_F a b , což navzdory zjištěné nízké hodnotě Q_{max} u bílých matolin svědčí o jeho velmi dobré afinitě k adsorbentu. Modelové a experimentální adsorpční izotermy pro Cr^{VI} jsou porovnány v grafu 4.14. Nejhůře poté adsorboval nikl, u nějž byly stanoveny prakticky stejné hodnoty Q_{max} u bílých i červených matolin (Graf 4.15).

Tabulka 4.3 Parametry adsorpčních izoterm u bílých matolin

Těžký kov	Freundlichův model			Langmuirův model		
	k_F [mg ^{1-1/n} .l ^{1/n} .g ⁻¹]	n	R ²	Q _{max} [mg.g ⁻¹]	b [l.mg ⁻¹]	R ²
Cd	0,502 0	2,147 9	0,975 4	9,590 1	0,009 9	0,929 0
Cr	0,929 9	8,314 0	0,936 1	2,017 7	0,054 3	0,995 9
Cu	0,324 9	2,464 3	0,989 8	4,445 0	0,010 9	0,983 3
Ni	0,095 0	1,561 4	0,942 0	3,182 0	0,016 2	0,972 5
Pb	0,917 8	2,842 1	0,832 6	11,370 8	0,008 9	0,965 3

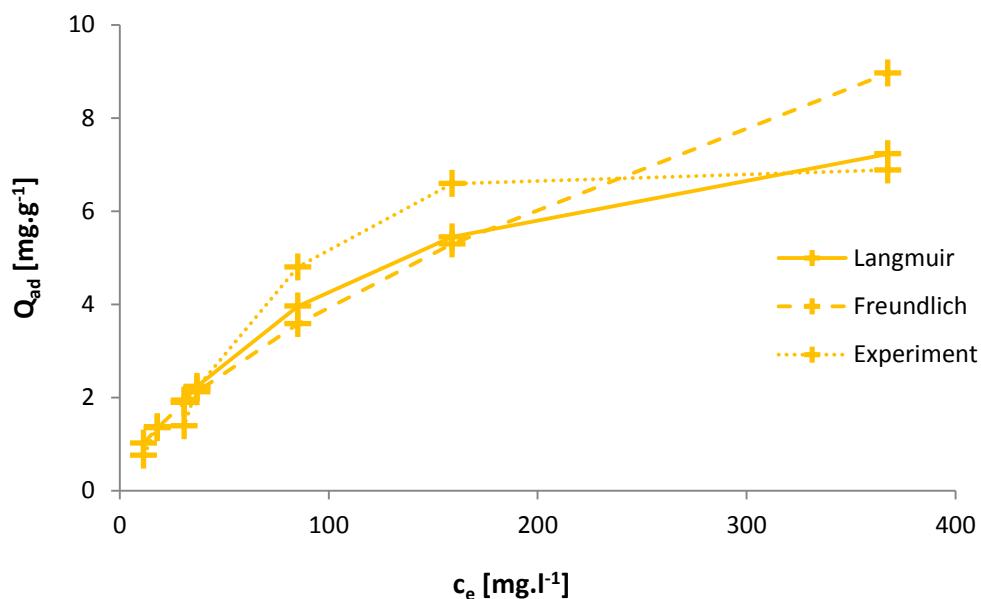
Tabulka 4.4 Parametry adsorpčních izoterm u červených matolin

Těžký kov	Freundlichův model			Langmuirův model		
	k_F [mg ^{1-1/n} .l ^{1/n} .g ⁻¹]	n	R ²	Q _{max} [mg.g ⁻¹]	b [l.mg ⁻¹]	R ²
Cd	0,196 4	1,860 8	0,971 7	10,298 2	0,002 5	0,930 3
Cr	0,220 3	1,594 1	0,893 8	9,629 0	0,008 2	0,922 5
Cu	0,160 5	2,119 1	0,980 5	4,678 4	0,003 5	0,999 1
Ni	0,459 7	3,036 8	0,905 4	3,187 8	0,023 7	0,994 2
Pb	0,612 7	1,953 1	0,969 3	15,963 3	0,008 9	0,888 7

V tabulce 4.5 jsou porovnány dosažené výsledky z předchozí bakalářské a této navazující práce pro adsorpci mědi. Téměř 4-násobné zvýšení maximální adsorpční kapacity je zejména důsledkem optimalizace poměru m/V a dalších experimentálních podmínek. V předchozí práci byly navíc adsorpční experimenty prováděny na směsi různých matolin, zatímco zde byly použity výhradně separované bílé a červené matoliny. Očekává se, optimalizací dalších parametrů (např. velikost částic adsorbentu) by mohlo dojít k dalšímu zvýšení hodnoty Q_{max} .

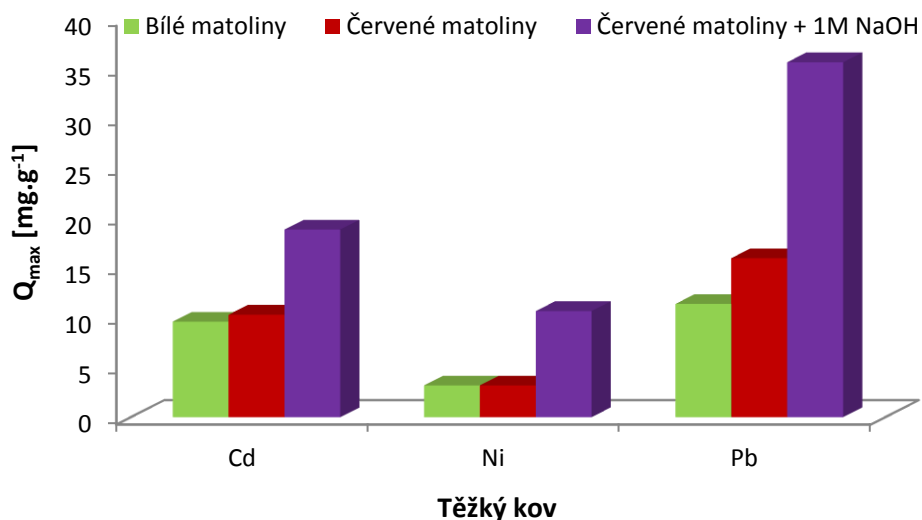
Tabulka 4.5 Porovnání experimentálních podmínek a dosažených Q_{max} mědi s předchozí prací

Studie	t_e [min]	pH _e	Q _{max}
[58]	30	4	1,246 2
Tato práce	30	5	4,678 4



Graf 4.14 Porovnání adsorpčních izoterm pro Cr^{VI} při optimalizovaných podmínkách

Zajímavé bylo taktéž porovnání maximálních adsorpčních kapacit dosažených na surových a chemicky modifikovaných matolinách. Z výsledků prezentovaných v grafu 4.15 je patrný téměř dvojnásobný nárůst hodnoty Q_{max} u vybraných těžkých kovů na červených matolinách modifikovaných 1M NaOH (Tab. 4.6). Vyšší hodnoty Q_{max} jsou důsledkem aktivace funkčních skupin ve struktuře absorbentu Na^+ ionty (Graf 4.1), které pak mnohem snadněji podléhají iontové výměnným reakcím s těžkými kovy. Po chemické aktivaci se navíc odstranily z materiálu zbytkové nečistoty, čímž se mohla zvýšit porozita adsorbentu a s ní také počet aktivních míst pro vazbu dalších adsorbátů. Při adsorpčních experimentech šestimocného chromu na chemicky modifikované matoliny nebyly z roztoku adsorbovány téměř žádné ionty Cr^{VI} , neboť vzhledem k tomu, že adsorpce probíhala v kyselém prostředí, došlo primárně ke zpětné substituci aktivovaných míst ionty H^+ a uvolněný sodík poté mohl reagovat s přítomnými komplexy chromu za vzniku elektroneutrálních sloučenin.



Graf 4.15 Porovnání dosažených Q_{max} na surových a chemicky modifikovaných matolinách ($pH = 5$, $t = 15$ min, $m/V = 0,02$)

Tabulka 4.6 Parametry adsorpčních izoterm u chemicky modifikovaných matolin

Těžký kov	Freundlichův model		Langmuirův model	
	k_F [$\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{l}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$]	n	Q_{\max} [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]	b [$\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$]
Cd	0,137 3	1,206 6	18,829 7	0,004 6
Ni	0,096 3	1,103 6	10,664 7	0,006 3
Pb	0,015 4	0,8287	35,602 0	0,001 5

4.9 Porovnání dosažených výsledků s dalšími studii

Jak již bylo zmíněno, každý biosorbent má specifickou chemickou strukturu ovlivňující jeho schopnost adsorbovat ionty těžkých kovů a další látky anorganického i organického původu. Adsorpční kapacitu je možné pozitivně ovlivnit také optimalizací experimentálních podmínek a chemickou úpravou adsorbentu. V této práci byly nejvyšší hodnoty Q_{\max} dosaženy právě u matolin modifikovaných 1M NaOH a činily 10,664 7 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pro Ni, 18,829 7 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pro Cd a 35,602 0 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pro Pb. Pouze na surových matolinách byly prováděny adsorpční experimenty s roztoky Cr^{VI} a Cu, přičemž nejvyšší hodnoty Q_{\max} byly dosaženy na červených matolinách a činily 4,678 4 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pro Cu a 9,629 0 $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ pro Cr^{VI} v uvedeném pořadí. Výsledky dalších studií zabývajících se využitím vinařského odpadu k odstraňování těžkých kovů z odpadních vod jsou prezentovány v tabulce 2.14 a v tabulce 4.7 jsou pak uvedeny zjištěné maximální adsorpční kapacity dalších biosorbentů pro těžké kovy bez předchozí chemické úpravy. Ve všech studiích byl také potvrzen fakt, že účinnost adsorpce silně závisí na optimalizaci základních parametrů, mezi které patří zejména množství adsorbentu, hodnota pH prostředí a kontaktní čas.

Tabulka 4.7 Adsorpce těžkých kovů na biosorbenty různého původu

Těžký kov	Biosorbent	pH_{opt}	t_{opt} [min]	Q_{\max} [$\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$]	Studie
Cd	kávová sedlina	7	120	15,65	[28]
Cr	vylouhované čajové lístky	2	20	19,00	[57]
Cu	posečená tráva	6	400	58,340	[59]
Ni	odpad z výroby čaje	4	120	15,260	[29]
Pb	skořápky z vlašských ořechů	5	30	31,932	[60]

5. ZÁVĚR

V této práci byla diskutována problematika sekundárního využití odpadu z výroby vína k odstraňování těžkých kovů z odpadních vod. Produkce matolin jako odpadního materiálu po zpracování vinných hroznů se ročně pohybuje v desítkách milionů tun a možnosti jeho sekundárního zpracování jsou stále poměrně omezené. Matoliny, třapiny a další komponenty bobulí mají přitom zejména díky svému chemickému složení značný potenciál jako zdroj polyfenolických látek, které jsou díky svým antioxidačním, kardioprotektivním a dalším zdravím prospěšným účinkům předmětem celé řady studií. Právě polyfenoly jsou z větší části odpovědné také za adsorpční kapacitu matolin, jejíž studium bylo předmětem této práce. V rámci experimentální části byla provedena IČ analýza adsorbentu za účelem zjištění obsahu funkčních skupin v bílých a červených matolinách, následně byly optimalizovány adsorpční podmínky (množství adsorbentu, hodnota pH prostředí a kontaktní čas) a nakonec byla z Langmuirova modelu adsorpční izotermy stanovena maximální adsorpční kapacita matolin.

Prezentované výsledky práce potvrzují adsorpční potenciál matolin pro odstraňování těžkých kovů z vodného prostředí. Nejúčinněji bylo adsorbováno kadmium, olovo a také šestimocný chrom, u kterého však byly oproti dalším sledovaným kovům experimentálně zjištěny specifické adsorpční podmínky. Experimenty s chemicky modifikovaným materiálem také potvrdily předpoklad, že po aktivaci funkčních skupin ve struktuře adsorbentu dojde ke zvýšení maximální adsorpční kapacity, která díky předchozí chemické úpravě matolin činila 10,664 7 mg.g⁻¹ pro Ni, 18,829 7 mg.g⁻¹ pro Cd a 35,602 0 mg.g⁻¹ pro Pb.

Závěrem lze konstatovat, že na základě dosažených výsledků je možné uvažovat o budoucím globálním využití matolin jako bioadsorbentu, přestože bude stále třeba provést celou řadu laboratorních experimentů. Efektivně se navíc jeví adsorpce těžkých kovů na chemicky modifikované materiály z potravinářského průmyslu, což by mohlo být předmětem dalších studií, stejně jako porovnání chemické struktury a adsorpčních kapacit jednotlivých komponent bobulí oproti směsnému odpadu z lisování hroznů.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. 5. aktualizované a doplněné vydání. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2015. ISBN 978-80-7080-928-0.
- [2] PAPAGEORGIOU, Alexandros, Stylianos STYLIANOU, Pavlos KAFFES, Anastasios ZOUBOULIS a Dimitra VOUTSA. Effects of ozonation pretreatment on natural organic matter and wastewater derived organic matter – Possible implications on the formation of ozonation by-products. *Chemosphere*. 2017, 170, 33-40. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.12.005. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653516317167>
- [3] BHATNAGAR, Amit a Mika SILLANPÄÄ. Removal of natural organic matter (NOM) and its constituents from water by adsorption – A review. *Chemosphere*. 2017, 166, 497-510. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2016.09.098. ISSN 00456535. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0045653516312991>
- [4] RUBIO-CLEMENTE, Ainhoa, Ricardo A. TORRES-PALMA a Gustavo A. PEÑUELA. Removal of polycyclic aromatic hydrocarbons in aqueous environment by chemical treatments: A review. *Science of The Total Environment*. 2014, 478, 201-225. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2013.12.126. ISSN 00489697. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969714000059>
- [5] ČESKÁ REPUBLIKA. Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech. In: *Sbírka zákonů*. Praha: Tiskárna Ministerstvo vnitra, 2015, ročník 2015, částka 166, číslo 401. Dostupné také z: <http://www.tzb-info.cz/docu/predpisy/download/NV401-2015.pdf>
- [6] SAMUEL H. YALKOWSKY, , Yan HE a Parijat JAIN. *Handbook of Aqueous Solubility Data*. 2nd ed. Hoboken: CRC Press, 2010. ISBN 978-143-9802-465.
- [7] LOGANATHAN, Bommanna G. a Shigeki MASUNAGA. PCBs, Dioxins and Furans: Human Exposure and Health Effects. GUPTA, Ramesh C. *Handbook of Toxicology of Chemical Warfare Agents*. Second edition. Boston: Elsevier, 2015, s. 239-247. DOI: 10.1016/B978-0-12-800159-2.00019-1. ISBN 978-0-12-800159-2. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128001592000191>
- [8] MYERS, Drew. *Surfactant science and technology*. 3rd ed. Hoboken, N.J.: J. Wiley, 2006. ISBN 04-716-8024-9.
- [9] VIRKUTYTE, Jurate, Rajender S. VARMA a Veeriah JEGATHEESAN. *Treatment of micropollutants in water and wastewater*. London: IWA Publishing, 2010. Integrated environmental technology series. ISBN 978-1-84339-316-0.

- [10] ZIMDAHL, Robert L. DDT: An Insecticide. *Six Chemicals That Changed Agriculture*. Elsevier, 2015, s. 115-133. DOI: 10.1016/B978-0-12-800561-3.00007-9. ISBN 978-0-12-800561-3. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780128005613000079>
- [11] YANG, Yi, Yong Sik OK, Ki-Hyun KIM, Eilhann E. KWON a Yiu Fai TSANG. Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review. *Science of The Total Environment*. 2017, 596-597, 303-320. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2017.04.102. ISSN 00489697. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0048969717309373>
- [12] BURAKOV, Alexander E., Evgeny V. GALUNIN, Irina V. BURAKOVA, Anastassia E. KUCHEROVA, Shilpi AGARWAL, Alexey G. TKACHEV a Vinod K. GUPTA. Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2018, 148, 702-712. DOI: 10.1016/j.ecoenv.2017.11.034. ISSN 01476513. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0147651317307881>
- [13] CAROLIN, C. Femina, P. Senthil KUMAR, A. SARAVANAN, G. Janet JOSHIBA a Mu. NAUSHAD. Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 2017, 5(3), 2782-2799. DOI: 10.1016/j.jece.2017.05.029. ISSN 22133437. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343717302208>
- [14] RANADE, Vivek V. a Vinay M. BHANDARI. *Industrial wastewater treatment, recycling and reuse*. S.l.: Elsevier Butterworth-Hein, 2014. ISBN 978-008-0999-685.
- [15] PRADHAN, Debabrata, Lala Behari SUKLA, Matthew SAWYER a Pattanathu K.S.M. RAHMAN. Recent bioreduction of hexavalent chromium in wastewater treatment: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2017, 55, 1-20. DOI: 10.1016/j.jiec.2017.06.040. ISSN 1226086X. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X17303295>
- [16] PURKAYASTHA, Debasree, Umesh MISHRA a Swarup BISWAS. A comprehensive review on Cd(II) removal from aqueous solution. *Journal of Water Process Engineering*. 2014, 2, 105-128. DOI: 10.1016/j.jwpe.2014.05.009. ISSN 22147144. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214714414000415>
- [17] TREBICHA VSKÝ, Jan, Milan BLOHBERGER a Dagmar HAVRDOVÁ. *Toxické kovy*. Vyd. 1. Kutná Hora: NSO, 1998, 483 s., 26 s. příloh.
- [18] COMAN, V., B. ROBOTIN a P. ILEA. Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. *Resources, Conservation and Recycling*. 2013, 73, 229-238. DOI: 10.1016/j.resconrec.2013.01.019. ISSN 09213449. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0921344913000281>

- [19] ERSOZ, Mustafa a Lisa BARROTT. *Best practice guide on metals removal from drinking water by treatment*. 1st pub. London: IWA Publishing, 2012. Metals and related substances in drinking water series. ISBN 978-1-84339-384-9.
- [20] WORCH, Eckhard. *Adsorption technology in water treatment: fundamentals, processes, and modeling*. Online-Ausg. Berlin: De Gruyter, 2012. ISBN 978-311-0240-221.
- [21] ENNIYA, I., L. RGHIOUI a A. JOURANI. Adsorption of hexavalent chromium in aqueous solution on activated carbon prepared from apple peels. *Sustainable Chemistry and Pharmacy* [online]. 2018, 7, 9-16 [cit. 2018-03-31]. DOI: 10.1016/j.scp.2017.11.003. ISSN 23525541. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352554117300724>
- [22] AL-MALACK, Muhammad H. a Mohammed DAUDA. Competitive adsorption of cadmium and phenol on activated carbon produced from municipal sludge. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2017, 5(3), 2718-2729 [cit. 2018-03-31]. DOI: 10.1016/j.jece.2017.05.027. ISSN 22133437. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2213343717302178>
- [23] HERNÁNDEZ RODRIGUEZ, Mónica, Jan YPERMAN, Robert CARLEER et al. Adsorption of Ni(II) on spent coffee and coffee husk based activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2018, 6(1), 1161-1170 [cit. 2018-03-31]. DOI: 10.1016/j.jece.2017.12.045. ISSN 22133437. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S221334371730684X>
- [24] CECHINEL, Maria Alice Prado, Selene Maria Arruda Guelli ULSON DE SOUZA a Antônio Augusto ULSON DE SOUZA. Study of lead (II) adsorption onto activated carbon originating from cow bone. *Journal of Cleaner Production* [online]. 2014, 65, 342-349 [cit. 2018-03-31]. DOI: 10.1016/j.jclepro.2013.08.020. ISSN 09596526. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652613005593>
- [25] ASASIAN, Neda, Tahereh KAGHAZCHI a Mansooreh SOLEIMANI. Elimination of mercury by adsorption onto activated carbon prepared from the biomass material. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. 2012, 18(1), 283-289 [cit. 2018-03-31]. DOI: 10.1016/j.jiec.2011.11.040. ISSN 1226086X. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X11002255>
- [26] MISHRA, Anuradha. a James H. CLARK. *Green materials for sustainable water remediation and treatment*. Cambridge: RSC Pub., 2013. RSC green chemistry series, 23. ISBN 978-1-84973-621-3.

- [27] OLIVEIRA, Waleska E., Adriana S. FRANCA, Leandro S. OLIVEIRA a Sonia D. ROCHA. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, 152(3), 1073-1081 [cit. 2018-04-05]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.07.085. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389407011132>
- [28] AZOUAOU, N., Z. SADAOU, A. DJAAFRI a H. MOKADDEM. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2010, 184(1-3), 126-134 [cit. 2018-04-05]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2010.08.014. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389410010307>
- [29] MALKOC, E a Y NUHOGLU. Investigations of nickel(II) removal from aqueous solutions using tea factory waste. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2005, 127(1-3), 120-128 [cit. 2018-04-05]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2005.06.030. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389405003572>
- [30] MAHMOOD-UL-HASSAN, Muhammad, Vishandas SUTHOR, Ejaz RAFIQUE a Muhammad YASIN. Removal of Cd, Cr, and Pb from aqueous solution by unmodified and modified agricultural wastes. *Environmental Monitoring and Assessment* [online]. 2015, 187(2), - [cit. 2018-04-05]. DOI: 10.1007/s10661-014-4258-8. ISSN 0167-6369. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10661-014-4258-8>
- [31] QIU, Hui, Lu LV, Bing-cai PAN, Qing-jian ZHANG, Wei-ming ZHANG a Quan-xing ZHANG. Critical review in adsorption kinetic models. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A* [online]. 2009, 10(5), 716-724 [cit. 2018-04-06]. DOI: 10.1631/jzus.A0820524. ISSN 1673-565X. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1631/jzus.A0820524>
- [32] FOO, K.Y. a B.H. HAMEED. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2010, 156(1), 2-10 [cit. 2018-04-06]. DOI: 10.1016/j.cej.2009.09.013. ISSN 13858947. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1385894709006147>
- [33] *Ewing's analytical instrumentation handbook* [online]. 3rd ed., rev. and expanded. New York: Marcel Dekker, 2005 [cit. 2016-11-13]. ISBN 978-084-9390-395. Dostupné z: https://books.google.cz/books?id=DN2zCrS6wywC&printsec=frontcover&hl=cs&source=gbg_ge_summary_r&cad=0#v=onepage&q&f=false
- [34] HOU, Xiandeng a Bradley T. JONES. Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of analytical chemistry: applications, theory and instrumentation*. 1st ed. Chichester: New York, 2011, s. 9468-9485. ISBN 978-0-470-97333-2.

- [35] RAMANAJI, M. ICP-OES: INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-OPTICAL EMISSION SPECTROMETER (ICP-OES). *RoHS Testing Laboratory: Centre for Materials for Electronics Technology (C-MET)* [online]. Secunderabad: RoHS Division, 2014 [cit. 2016-11-16]. Dostupné z: <http://www.rohs-cmet.in/content/icp-oes>
- [36] SOMMER, Lumír et al. *Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech*. 1. vyd. Praha: Academia, 1992, 152 s. Pokroky chemie. ISBN 80-200-0215-4. ISSN 0231-6412.
- [37] *Pneumatic concentric nebulizer with adjustable and capillaries*. 1999. Spojené státy Americké. US 5884846 A Patent. Přihlášeno 18. 09. 1997. Uděleno 23. 03. 1999. Zapsáno 23. 03. 1999. Dostupné také z: <https://docs.google.com/viewer?url=patentimages.storage.googleapis.com/pdfs/US5884846.pdf>
- [38] Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy and its Utilization For Elemental Analysis. *Latvijas Universitate: Institute of Solid State Physics* [online]. Riga: University of Latvia, ©2010-2016 [cit. 2016-11-24]. Dostupné z: <http://www.cfi.lu.lv/eng/isspulworkshops/20162017/october19rndrzdenekweiss/>
- [39] Photomultiplier Tubes. *Microscopy Resource Center* [online]. Olympus America Inc., 2012 [cit. 2016-11-25]. Dostupné z: <http://www.olympusmicro.com/primer/digitalimaging/concepts/photomultipliers.html>
- [40] Introduction to Charge-Coupled Devices (CCDs). *YSC Technologies* [online]. Fremont: YSC Technologies, 2016 [cit. 2016-11-25]. Dostupné z: <http://www.ysctech.com/digital-microscope-CCD-camera-info.html>
- [41] CHAND, Rumi, Kenji NARIMURA, Hidetaka KAWAKITA, Keisuke OHTO, Takanori WATARI a Katsutoshi INOUE. Grape waste as a biosorbent for removing Cr(VI) from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2009, 163(1), 245-250 [cit. 2018-04-04]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.06.084. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0304389408009813>
- [42] MICHLOVSKÝ, Miloš. *Vinohradnictví*. Vydání první. Rakvice: Vinselekt Michlovský, 2017, 932 s. ISBN 978-80-905319-8-7.
- [43] CVINER, Petr, Karolína PÁDROVÁ a Irena KOLOUCHOVÁ. Moderní možnosti využití odpadních surovin ze zpracování vinných hroznů. *Chemické listy* [online]. 2017, 111(2), 103–108 [cit. 2018-04-04]. ISSN 1213-7103. Dostupné z: <http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/28/28>
- [44] O víně: Odrůdy révy vinné v České republice. *Vinum Bonum* [online]. Zlín: Vinum Bonum, 2008 [cit. 2018-04-05]. Dostupné z: <http://www.vinum-bonum.cz/kategorie/o-vine.aspx>

- [45] MINÁRIK, Erich. *Chémia a mikrobiológia vína*. 1. vyd. Bratislava: Príroda, 1986.
- [46] Vinařství: Složení z hroznů. In: *Inovace studijních programů AF MENDELU směrem k internacionalizaci studia* [online]. Brno: Mendelova univerzita, 2014 [cit. 2018-04-05]. Dostupné z: http://web2.mendelu.cz/af_291_projekty2/vseo/print.php?page=1269&typ=html
- [47] ČESKÁ REPUBLIKA. Vyhláška o provedení některých ustanovení zákona o vinohradnictví a vinařství. In: *Sbírka zákonů*. Praha: Tiskárna Ministerstvo vnitra, 2017, ročník 2017, částka 33, číslo 88. Dostupné také z: <https://www.psp.cz/sqw/sbirka.sqw?cz=88&r=2017>
- [48] ÇETIN, Emine Sema, Duygu ALTINÖZ, Ecehan TARÇAN a Nilgün GÖKTÜRK BAYDAR. Chemical composition of grape canes. *Industrial Crops and Products* [online]. 2011, 34(1), 994-998 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1016/j.indcrop.2011.03.004. ISSN 09266690. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0926669011000641>
- [49] TEIXEIRA, Ana, Nieves BAENAS, Raul DOMINGUEZ-PERLES, Ana BARROS, Eduardo ROSA, Diego MORENO a Cristina GARCIA-VIGUERA. Natural Bioactive Compounds from Winery By-Products as Health Promoters: A Review. *International Journal of Molecular Sciences* [online]. 2014, 15(9), 15638-15678 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.3390/ijms150915638. ISSN 1422-0067. Dostupné z: <http://www.mdpi.com/1422-0067/15/9/15638>
- [50] ARVANITOYANNIS, Ioannis S., Demetrios LADAS a Athanasios MAVROMATIS. Potential uses and applications of treated wine waste: a review. *International Journal of Food Science and Technology* [online]. 2006, 41(5), 475-487 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1111/j.1365-2621.2005.01111.x. ISSN 0950-5423. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/j.1365-2621.2005.01111.x>
- [51] MARIANA PINTEA, Adela a Dumitrița OLIVIA RUGINă. Resveratrol and the Human Retina. PREEDY, Victor, ed. *Handbook of nutrition, diet, and the eye*. Boston: Elsevier/AP, 2014, 481–491. ISBN 978-0-12-401717-7.
- [52] RAFFA, Demetrio, Benedetta MAGGIO, Maria Valeria RAIMONDI, Fabiana PLESCIA a Giuseppe DAIDONE. Recent discoveries of anticancer flavonoids. *European Journal of Medicinal Chemistry* [online]. 2017, 142, 213-228 [cit. 2018-04-06]. DOI: 10.1016/j.ejmech.2017.07.034. ISSN 02235234. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0223523417305561>
- [53] LI, Yuan-shen, Cheng-chung LIU a Chyow-san CHIOU. Adsorption of Cr(III) from wastewater by wine processing waste sludge. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2004, 273(1), 95-101 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1016/j.jcis.2003.12.051. ISSN 00219797. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0021979704000372>

- [54] FARINELLA, N.V., G.D. MATOS, E.L. LEHMANN a M.A.Z. ARRUDA. Grape bagasse as an alternative natural adsorbent of cadmium and lead for effluent treatment. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, 154(1-3), 1007-1012 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2007.11.005. ISSN 03043894. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S030438940701607X>
- [55] VILLAESCUSA, Isabel, Núria FIOL, María MARTÍNEZ, Núria MIRALLES, Jordi POCH a Joan SERAROLS. Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research* [online]. 2004, 38(4), 992-1002 [cit. 2018-04-13]. DOI: 10.1016/j.watres.2003.10.040. ISSN 00431354. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043135403006195>
- [56] HORIBA SCIENTIFIC, . ULTIMA 2: The Ultimate in ICP-OES. In: *Florida Atlantic University: Water Lab* [online]. Florida: Florida Atlantic University, 2018 [cit. 2018-04-23]. Dostupné z: <http://www.geosciences.fau.edu/water-lab/ICP.pdf>
- [57] DIZADJI, N. a N. Abootalebi ANARAKI. Adsorption of chromium and copper in aqueous solutions using tea residue. *International Journal of Environmental Science & Technology* [online]. 2011, 8(3), 631-638 [cit. 2018-04-29]. DOI: 10.1007/BF03326248. ISSN 1735-1472. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/BF03326248>
- [58] KŘIKALA, Jakub. *Studium využití odpadního materiálu z potravinářského průmyslu pro odstraňování kovů z odpadních vod*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, 2016, 59 s. Bakalářská práce. Fakulta chemická. Vedoucí práce Doc. Ing. Pavel Diviš, Ph.D.
- [59] HOSSAIN, M.A., H.H. NGO, W.S. GUO a T. SETIADI. Adsorption and desorption of copper(II) ions onto garden grass. *Bioresource Technology* [online]. 2012, 121, 386-395 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1016/j.biortech.2012.06.119. ISSN 09608524. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852412010383>
- [60] ALMASI, Ali, Mehdi OMIDI, Mehdi KHODADADIAN, Razieh KHAMUTIAN a Mohammad Bagher GHOLIVAND. Lead(II) and cadmium(II) removal from aqueous solution using processed walnut shell: kinetic and equilibrium study. *Toxicological & Environmental Chemistry* [online]. 2012, 94(4), 660-671 [cit. 2018-04-30]. DOI: 10.1080/02772248.2012.671328. ISSN 0277-2248. Dostupné z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02772248.2012.671328>

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AC	Aktivované uhlí (<i>Activated Carbon</i>)
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CCD	Detektor s vázaným nábojem (<i>Charge-Coupled Device</i>)
CID	Detektor s vloženým nábojem (<i>Charge Injection Device</i>)
CNS	Centrální nervová soustava
CTD	Plošný detektor přesunu náboje (<i>Charge Transfer Device</i>)
ČOV	Čistírna odpadních vod
ČMI	Český meteorologický institut
ČR	Česká republika
DOC	Rozpuštěný organický uhlík (<i>Dissolved Organic Carbon</i>)
DOI	Identifikátor digitálního objektu (<i>Digital Object Identifier</i>)
DDT	Dichlordifenyltrichlorethan (<i>Dichlorodiphenyltrichloroethane</i>)
EIE	Snadno ionizovatelný prvek (<i>Easily Ionized Element</i>)
EM	Elektromagnetické (<i>Electromagnetic</i>)
ETV	Elektrotermické odpařování (<i>Electrothermal Vaporization</i>)
FCH	Fakulta chemická
GAE	Ekvivalent kyseliny gallové (<i>Gallic Acid Equivalent</i>)
HDD	Vysoká dynamická detekce (<i>High Dynamic Detection</i>)
HG	Generování hydridů (<i>Hydride Generation</i>)
HGN	Hildebrandův mřížkový zmlžovač (<i>Hildebrand Grid Nebulizer</i>)
HPLC	Vysokoučinná kapalinová chromatografie (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
ICP	Indukčně vázané plazma (<i>Inductively Coupled Plasma</i>)
IČ	Infračervený
IR	Infračervený (<i>Infrared</i>)
LD	Nízkohustotní (<i>Low Density</i>)
MALDI	Laserové odpařování (<i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization</i>)
MS	<i>Microsoft</i>
NOM	Přírodní organické látky (<i>Natural Organic Matter</i>)
NPK	Nejvyšší přípustná koncentrace
NSAID	Nesteroidní a protizánětlivé léčiva (<i>Non-steroidal and Anti-inflammatory Drugs</i>)
OES	Optická emisní spektrometrie (<i>Optical Emission Spectrometry</i>)
PAH	Polycyklické aromatické uhlovodíky (<i>Polycyclic Aromatic Hydrocarbons</i>)
PAL	Povrchově aktivní látky
PCB	Polychlorované bifenyly (<i>Polychlorinated Biphenyls</i>)
PCDD	Polychlorované dibenzo- <i>p</i> -dioxiny (<i>Polychlorinated Dibenzodioxins</i>)
PCDF	Polychlorované dibenzofurany (<i>Polychlorinated Dibenzofurans</i>)
PCP	Pentachlorfenol (<i>Pentachlorophenol</i>)

PDA	Detektor diodového pole (<i>Photodiode Array</i>)
PMT	Fotonásobič (<i>Photomultiplier</i>)
POP	Perzistentní organické polutanty (<i>Persistent Organic Pollutants</i>)
PP	Polypropylen
PPCP	Léčiva a látky používané pro osobní péči (<i>Pharmaceuticals and Personal Care Products</i>)
PSP	Periodická soustava prvků
RPM	Otáčky za minutu (<i>Revolutions Per Minute</i>)
SCD	Detektor segmentovaných polí s vázaným nábojem (<i>Segmented-array Charge-Coupled Detector</i>)
SMZ	Zeolity modifikované tenzidy (<i>Surfactant Modified Zeolites</i>)
TCDD	2,3,7,8-tetrachlordibenzo- <i>p</i> -dioxin (<i>2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin</i>)
USN	Ultrazvukový zmlžovač (<i>Ultrasonic Nebulizer</i>)
UV	Ultrafialové (<i>Ultraviolet</i>)
ÚCHPBT	Ústav chemie potravin a biotechnologií
VUT	Vysoké učení technické
ZSM	<i>Zeolite Socony Mobil</i>