

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta životního prostředí

Katedra geoenvironmentálních věd



DIPLOMOVÁ PRÁCE

**Využití nano-bio kompozitních materiálů
pro remediaci půdního prostředí**

**The use of nano-bio composite materials for
soil remediation**

Autor práce: Bc. Petra Holá

Vedoucí práce: doc. Mgr. Martina Vítková, Ph.D.

Konzultant práce: Szimona Zarzsevszkij

© 2021 ČZU v Praze

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Petra Holá

Krajinné inženýrství
Regionální environmentální správa

Název práce

Využití nano-bio kompozitních materiálů pro remediaci půdního prostředí

Název anglicky

The use of nano-bio composite materials for soil remediation

Cíle práce

Hlavním cílem diplomové práce je prostřednictvím laboratorních experimentů posoudit účinnost chemické stabilizace vybraných kontaminantů v půdě pomocí kompozitních materiálů na bázi nanoželeza a biocharu.

Metodika

1. Na základě doporučené a další vyhledané literatury bude vypracována rešerše zahrnující klíčové vlastnosti nanoželeza a biocharu, různé přístupy pro jejich výrobu, modifikaci, dále popis kompozitních materiálů s biocharem, shrnutí výhod a nevýhod těchto materiálů a příklady jejich využití pro remediaci prostředí.
2. V metodické části diplomantka popíše testovaný substrát/půdu, použité typy sorbentů, experimentální uspořádání, použité přístroje, laboratorní pomůcky a chemikálie a také metody zpracování a analýzy vzorků.
3. Praktická část bude zahrnovat (i) stanovení pH a základní extrakce testované půdy, (ii) inkubační experiment a (iii) testování účinnosti vybraných sorbentů pro stabilizaci kontaminantů v půdě pomocí různých extrakčních činidel. Laboratorní experimenty, přípravu vzorků a zpracování analytických dat bude studentka provádět samostatně pod dohledem vedoucí DP a její konzultantky. Výsledky budou prezentovány v písemné a grafické podobě.
4. Diskuze bude vypracována na základě hlavních experimentálních výsledků, logicky členěna a výsledky budou diskutovány s relevantními zdroji literatury.
5. Závěr bude stručný, jasný a srozumitelný a bude odrážet záměr a cíle DP.

Doporučený rozsah práce

50-60 stran (jinak dle potřeby)

Klíčová slova

nanoželezo; biochar; kontaminace; chemická stabilizace; arsen; antimon

Doporučené zdroje informací

- Černík M., 2010: Chemicky podporované in situ sanační technologie. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 348 s.
- Cha J.S., Park S.H., Jung S.C., Ryu C., Jeon J.K., Shin M.C., Park Y.K., 2016. Production and utilization of biochar: A review. J. Ind. Eng. Chem. 40, 1-15.
- Komárek M., Vaněk A., Ettler V., 2013. Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides – A review. Environ. Pollut. 172, 9-22.
- Li S., Wang W., Liang F., Zhang W-x., 2017. Heavy metal removal using nanoscale zero-valent iron (nZVI): Theory and application. J. Hazard. Mater. 322, 163-171.
- Mitzia A., Vítková M., Komárek M., 2020. Assessment of biochar and/or nano zero-valent iron for the stabilisation of Zn, Pb and Cd: A temporal study of solid phase geochemistry under changing soil conditions. Chemosphere 242, 125248.
- Peng X., Liu X., Zhou Y., Peng B., Tang L., Luo L., Yao B., Deng Y., Tang J., Zeng G., 2017. New insights into the activity of a biochar supported nanoscale zerovalent iron composite and nanoscale zero valent iron under anaerobic or aerobic conditions. RSC Adv. 7, 8755-8761.
- Stefaniuk M., Oleszczuk P., Ok Y.S., 2016. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. Chem. Eng. J. 287, 618-632.
- Tan X.-f., Liu Y.-g., Gu Y.-l., Xu Y., Zeng G.-m., Hu X.-j., Liu S.-b., Wang X., Liu S.-m., Li J., 2016. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. Bioresour. Technol. 212, 318-333.
-

Předběžný termín obhajoby

2020/21 LS – FŽP

Vedoucí práce

doc. Mgr. Martina Vítková, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Konzultant

Szimana Zarzsevszkij

Elektronicky schváleno dne 31. 3. 2021

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 31. 3. 2021

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 31. 03. 2021

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma:

Využití nano-bio kompozitních materiálů pro remediaci prostředí vypracovala samostatně a citovala jsem všechny informační zdroje, které jsem v práci použila a které jsem rovněž uvedla na konci práce v seznamu použitých informačních zdrojů.

Jsem si vědoma, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů, ve znění pozdějších předpisů, především ustanovení § 35 odst. 3 tohoto zákona, tj. o užití tohoto díla.

Jsem si vědoma, že odevzdáním diplomové práce souhlasím s jejím zveřejněním podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů, ve znění pozdějších předpisů, a to i bez ohledu na výsledek její obhajoby.

Svým podpisem rovněž prohlašuji, že elektronická verze práce je totožná s verzí tištěnou a že s údaji uvedenými v práci bylo nakládáno v souvislosti s GDPR.

V Praze dne _____

Poděkování

Touto cestou bych ráda poděkovala mé vedoucí diplomové práce doc. Mgr. Martině Vítkové Ph.D. za odborné vedení, užitečné rady, trpělivost a ochotu při vedení této práce. Ráda bych také poděkovala Szimoně Zarzsevszkij za ochotu při pomoci s laboratorními experimenty a dále také s pomocí při zpracování výsledků z analýz, které byly praktikovány v experimentální části.

Dále děkuji Ing. Adéle Šípkové, Ph.D. a Ing. Andree Žitkové z KGEV za analýzy ICP-OES, Ing. Marii Králové z KGEV za analýzy TOC, Mgr. Kristýně Pospíškové, Ph.D. z Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů při Palackého univerzitě v Olomouci za poskytnutí biocharu a kompozitních materiálů pro testování a RNDr. Lubomíru Jurkovičovi, PhD. z Univerzity Komenského v Bratislavě za vytipování znečištěných lokalit a zprostředkování kontaminovaných vzorků.

Praktická část práce byla financována za podpory Grantové agentury České republiky (projekt GAČR 18-24782Y) a Interní grantové agentury Fakulty životního prostředí ČZU v Praze (projekt IGA 2020B0020).

Abstrakt

Syntéza biocharu s nulmocným nanoželezem vytváří unikátní kombinaci výhod obou materiálů. Biochar poskytuje nanoželezu větší stabilitu díky distribuci nanočástic ve své struktuře, což zároveň zabraňuje agregaci nanočástic a tím zvyšuje jejich reaktivitu v prostředí. Smyslem této práce bylo posouzení účinnosti aplikace těchto nano-bio kompozitních materiálů pro remediaci kontaminovaných půd. Pro chemickou stabilizaci v laboratorních experimentech byly využity tyto sorbenty: nanoželezo (nZVI), biochar (BC) a jeho kompozity nZVI-BC a Fe/FeS-BC. Pro testování účinnosti stabilizace rizikových prvků byla zvolena půda silně zasažená dřívější těžbou antimonu, obsahující především zvýšené koncentrace As a Sb, dále Zn a Pb. Byla provedena série extrakcí za účelem posouzení změn vyluhovatelnosti. Tato práce sledovala kromě jednotlivých rizikových prvků celou řadu dalších parametrů jako např.: pH, Eh, koncentrace vybraných hlavních prvků nebo množství rozpuštěného organického a anorganického uhlíku.

Experiment prokázal, že neúčinnějšími činidly v závislosti na vlastnostech půdního vzorku (např. jeho pH) a kontaminantu byly sorbenty nZVI a nZVI-BC. Například v půdním vzorku pocházejícím ze svrchní vrstvy nejvíce snižoval mobilitu Sb kompozit nZVI-BC. Naměřená koncentrace Sb v ošetřeném vzorku byla 4,87 mg/kg, zatímco v půdním vzorku bez sorbentu byla koncentrace Sb 17,85 mg/kg. Naopak jako nejméně účinným sorbentem, který v mnoha případech i několikanásobně zvyšoval mobilitu rizikových prvků byl kompozitní materiál Fe/FeS-BC. Příkladem je zvýšení vyluhovatelné koncentrace As z 2,4 mg/kg na 6,23 mg/kg a u Zn z 0,5 mg/kg na 1,86 mg/kg ze svrchní vrstvy půdy. Celková účinnost chemické stabilizace však velmi závisí na vlastnostech půdního vzorku, prvku, hodnotě pH nebo množství rozpuštěného organického uhlíku.

Klíčová slova

nanoželezo; biochar; kontaminace; chemická stabilizace; arsen; antimon

Abstract

The synthesis of biochar with nano zero-valent iron creates a unique combination of the advantages of both materials. Biochar provides nanoiron with greater stability due to the distribution of nanoparticles in its structure, which also prevents the aggregation of nanoparticles and thus increases their reactivity in the environment. The purpose of this work was to assess the effectiveness of the application of these nano-bio composite materials for the remediation of contaminated soils. The following sorbents were used for chemical stabilization in laboratory experiments: nanoiron (nZVI), biochar (BC) and its composites nZVI-BC and Fe/FeS-BC. To test the risk elements stabilization, the soil strongly affected by previous antimony mining was chosen, containing mainly elevated concentrations of As and Sb, as well as Zn and Pb. A set of extractions was performed to assess the changes in leachability. In addition to individual risk elements, this work monitored a number of other parameters such as: pH, Eh, concentrations of selected major elements or the amount of dissolved organic and inorganic carbon.

The experiment showed that the most effective amendments, depending on the soil sample characteristics (e.g., pH) and the contaminant properties, were the sorbents nZVI and nZVI-BC. For example, in a soil sample derived from the top layer, the Sb mobility was decreased by nZVI-BC the most. The measured concentration of Sb was 4.87 mg/kg in the amended sample, while in the soil sample without sorbent, the Sb concentration was 17.85 mg/kg. On the contrary, the Fe/FeS-BC composite material was the least effective sorbent, which in many cases increased the mobility of risk elements several times over. An example is the increase of the leachable As concentration from 2.4 mg/kg to 6.23 mg/kg and for Zn from 0.5 mg/kg to 1.86 mg/kg from the topsoil. However, the overall effectiveness of the chemical stabilization strongly depends on the properties of the soil sample, the element, the pH or the amount of dissolved organic carbon.

Keywords

nano zero-valent iron; biochar; contamination; chemical stabilization; arsenic; antimony

Obsah

1	Úvod.....	1
2	Cíle práce	2
3	Znečišťující látky	3
3.1	Definice a limity anorganických znečišťujících látek.....	3
4	Rozdělení metod remediace	4
4.1	Chemické metody remediace	4
5	Metody stanovení koncentrace rizikových prvků	6
5.1.1	Atomová absorpční spektrometrie	6
5.1.2	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	6
5.1.3	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.....	7
5.1.4	Atomová fluorescenční spektrometrie	7
6	Nanoželezo.....	8
6.1	Výroba nZVI	9
6.1.1	Fyzikální metody.....	9
6.1.2	Chemické metody.....	10
6.2	Modifikace nZVI.....	12
7	Biochar	16
7.1	Výroba biocharu	18
7.2	Modifikace biocharu.....	18
7.2.1	Impregnace biocharu	19
7.2.2	Aktivace biocharu	20
7.2.3	Magnetická modifikace.....	20
8	Kompozit nZVI-BC	21
8.1	Výhody kompozitu nZVI-BC.....	21
8.1.1	Disperze nanočástic a omezení agregace	21
8.1.2	Zamezení nežádoucí oxidace	22
8.1.3	Lepší elektronový přenos	22
8.2	Odstraňování anorganických kontaminantů pomocí nZVI-BC.....	23
8.2.1	Odstraňování dusičnanů z vody	23
8.2.2	Odstraňování rizikových prvků z vody	23
8.2.3	Odstraňování anorganických sloučenin z půdy.....	24
9	Metodika	25
9.1	Použitý materiál.....	25
9.1.1	Půda.....	25
9.1.2	Testovaná stabilizační činidla	27

9.2	Laboratorní přístroje a chemikálie.....	28
9.3	Experimentální část	28
9.3.1	Stanovení základních parametrů odebraných vzorků	29
9.3.2	Inkubační experiment.....	31
9.3.3	Půdní extrakce stabilizovaných vzorků.....	32
9.3.4	Analytické metody	33
9.3.5	Statistická analýza.....	33
10	Výsledky	34
10.1	Základní parametry půd a flotačního kalu	34
10.1.1	Výsledky měření pH	34
10.1.2	Výsledky jednostupňových extrakcí	34
10.1.3	Výsledky stanovení obsahu organického a anorganického uhlíku	39
10.2	Výsledky inkubačních experimentů.....	39
10.2.1	Vliv použitých sorbentů na fyzikálně-chemické parametry půd.....	39
10.2.2	Vliv použitých sorbentů na vyluhovatelnost vybraných rizikových a hlavních prvků z půd.....	40
10.2.3	Výsledky stanovení obsahu organického a anorganického uhlíku	49
10.2.4	Výsledky korelační analýzy	50
11	Diskuse.....	53
11.1	Vliv půdních charakteristik na vyluhovatelnost rizikových prvků.....	53
11.2	Vliv použitých sorbentů na vyluhovatelnost rizikových prvků.....	54
11.3	Perspektiva chemické stabilizace půd pomocí kompozitů na bázi železa.....	56
12	Závěr	57
13	Seznam použité literatury.....	58

1 Úvod

Předložená diplomová práce navazuje na moji bakalářskou práci s názvem *Nanoželezo a metody studia jeho transformací*, kde v experimentální části byly zkoumány a posuzovány účinky nanoželeza na stabilizaci rizikových prvků v půdě a vlivu na rostliny. Diplomová práce pokračuje ve výzkumu účinnosti stabilizace vybraných kontaminantů, nicméně se zapojením kompozitních materiálů na bázi nanoželeza a biocharu.

Kontaminace půd rizikovými prvky je z hlediska remediace stále aktuálním problémem. Na rozdíl od organických polutantů, které se dají relativně jednoduše odbourat, rizikové prvky v půdě zůstávají, jsou takzvaně perzistentní. Existuje mnoho tradičních postupů používaných k remediaci půdy, nicméně mezi velmi efektivní a v moderních sanačních metodách používané patří tzv. „*in-situ*“ metoda chemické stabilizace či imobilizace. Ta funguje na principu chemické stabilizace kontaminantů pomocí činidel, které fungují jako účinné sorbenty. Aplikovaná činidla omezují vyluhování rizikových prvků, avšak výběr vhodného sorbentu závisí na typu kontaminantu a vlastnostech prostředí. (Bolan et al., 2014; Komárek et al., 2013; Kumpiene et al., 2006)

Jedním z hlavních zdrojů rizikových prvků v prostředí je těžba a zpracování nerostných surovin a právě post-těžební oblasti vyžadují z hlediska remediace pozornost. Příkladem lokality významně postižené znečištěním rizikovými prvky (zejm. As a Sb) v důsledku historické těžby je oblast u obce Poproč na východě Slovenska (Jurkovič et al., 2010). Z tohoto důvodu byly pro experimentální část této diplomové práce vybrány vzorky odebrané právě v této oblasti. Testování účinnosti vybraných sorbentů pro stabilizaci kontaminantů v půdě bylo provedeno na dvou půdních vrstvách, a to 0–2 cm a 2–6 cm, neboť tyto vrstvy vykazovaly odlišné charakteristiky. Prostřednictvím laboratorních inkubačních experimentů a extrakčních analýz byly v analyzovaných vzorcích zjištěny základní parametry a koncentrace prvků. Při extrakci byla použita různá extrakční činidla včetně kohoutkové vody, která měla za úkol simulovat reálnější podmínky v životním prostředí než tradiční laboratorní chemikálie. Motivací práce bylo posoudit potenciál vybraných sorbentů pro reálné využití při remediaci kontaminovaných půd.

2 Cíle práce

Hlavním cílem diplomové práce bylo popsat a prostřednictvím laboratorních experimentů posoudit účinnost chemické stabilizace vybraných kontaminantů v půdě pomocí kompozitních materiálů na bázi nanoželeza a biocharu.

Hlavní hypotéza vychází z předpokladu, že sorbenty s obsahem elementárního železa účinně zachytávají As. V této práci pracujeme s hypotézou, že použití nanoželeza a jeho kompozitu s biocharem sníží vyluhovatelnost Sb, As a dalších kontaminantů ze studovaných vzorků půd.

3 Znečišťující látky

3.1 Definice a limity anorganických znečišťujících látek

Anorganické látky jsou běžnou součástí prostředí, ale některé z nich mohou představovat vysoké riziko pro životní prostředí nebo zdraví člověka. Míra rizika je obvykle posuzována na základě koncentrace dané látky nebo její formy. Kovy a metaloidy jsou biologicky nerozložitelné látky, z nichž některé jsou potenciálně toxické pro živé organismy (tzv. „rizikové prvky“ nebo „potenciálně toxické prvky“). Je důležité si uvědomit, že některé prvky včetně kovů jsou ve skutečnosti nezbytnými živinami pro organismy (např. B, Cu, Se, Zn). V některých půdách může být živin až nedostatek a vybrané prvky se cíleně přidávají. Pokud koncentrace prvku překročí určitý limit, stává se tento prvek toxickým. Negativní dopady se obvykle projeví tehdy, když je narušena rovnováha a schopnost půdy zadržet tyto látky je ochromena, spolu se schopností organismů v ekosystému vyrovnat se s nadbytkem daného prvku. (Oliveira et al., 2017; Lombi et al., 2005)

Za rizikové prvky nejčastěji považujeme takové prvky, které jsou nebezpečné pro zdraví a život člověka. Nebezpečné jsou díky schopnosti vytvářet sloučeniny, které jsou toxické nebo jinak ohrožující zdraví. Rizikové kovy a metaloidy, které nemají biologickou funkci (tj. nepatří mezi živiny), představují zdravotní riziko i v nízkých koncentracích a mohou mít karcinogenní účinky. Mezi takové rizikové prvky patří například As, Cd, Hg nebo Pb. Limitní koncentrace vybraných potenciálně rizikových prvků v zemědělských půdách stanovuje legislativa a jsou uvedeny v tabulce č.1 (Pánek et al., 2002). Překročením uvedené maximální přípustné hodnoty vzniká riziko ohrožení všech složek ŽP (Beneš et al., 1993).

Tabulka.1: Maximální povolené obsahy prvků v zemědělských půdách v České republice a na Slovensku (extrakt v lučavce královské); Poznámka: Lehké půdy – jemné částice do velikosti 0,01 mm. (Vyhláška č. 153/2016 Sb.; Vyhláška č. 508/2004 Z. z.)

ČR	Kategorie půd	Preventivní hodnota (mg/kg)								
		As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	písčito-hlinité, jílovité, hlinité, jílovitohlinité	20	0.5	30	90	60	0,3	50	60	120
	Lehké půdy	15	0.4	20	55	45	0,3	45	55	105

SK	Kategorie půd	Preventivní hodnota (mg/kg)								
		As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
	Jílovité	30	1	20	200	70	0,75	60	115	200
	písčito-hlinité	25	0,7	15	150	60	0,5	50	75	150
	Lehké půdy	10	0.4	15	100	30	0,15	40	25	100

4 Rozdělení metod remediace

Sanace probíhá buď metodou *in-situ* nebo metodou *ex-situ*. *In-situ* způsob dekontaminace probíhá přímo v zasažené lokalitě. Tato metoda vyžaduje dobře propustnou zeminu a dostatek kyslíku. *Ex-situ* metoda probíhá mimo původní místo výskytu. Technologie čištění, např. zeminy po vytěžení nebo demolicích zahrnuje postupy založené na fyzikálních, biologických a chemických principech. Jedním ze způsobů je kompostování či bioskládky, kde je půda smíšena s organickým materiálem a kypřicím činidlem. (Li et al. 2007)

Pro půdní remediaci existuje řada metod, které lze dále rozdělit podle technologického principu: chemického, biologického, fyzikálního a termo-elektrického. Následující text se zaměřuje na chemické principy remediace a zejména na chemickou stabilizaci.

4.1 Chemické metody remediace

Chemická stabilizace

Metoda chemické stabilizace je založena na aplikaci činidel, které následně fungují jako účinné sorbenty, které snižují mobilitu a následnou dostupnost rizikových prvků v půdě. V zásadě jde o reakci činidla s kovem, ze které vzejde méně toxická sloučenina. To se děje díky sorpčním procesům jako jsou: adsorpce, vysrážení (precipitace), iontová výměna nebo vytváření stabilních komplexů s organickými ligandy. (Lambert & Leven, 2000; Bolan et al., 2014)

Nejvhodnější kombinace použitých přísadků zvýší efektivitu remediace. (Komárek et al., 2013) Chemické přísadky mohou být rozděleny na skupiny fosfátových materiálů, organických látek, alkalických materiálů, jílových materiálů, oxidů kovů a zeolitů. (Martin & Ruby, 2000; Bolan et al., 2014) Oxidy a hydroxidy železa patří k nejvyužívanějším sorbentům při chemické stabilizaci, a to především z hlediska jejich velké účinnosti a finanční nenáročnosti. (Komárek et al., 2013)

Extrakce

U této metody je používán roztok specifického složení, který naruší původní vazby polutantů. Tímto způsobem dochází k vyextrahování nežádoucích prvků z půdy do roztoku. Mezi používané extrakční metody patří např. sekvenční extrakce, extrakce kyselinou dusičnou nebo oxalátová extrakce. (Feng et al., 2005)

Solidifikace/Stabilizace

Je to kombinace dvou metod. Solidifikace je vytvoření pevné hmoty, na kterou se kontaminant naváže. Stabilizace pak pomocí chemických procesů umožní fixaci kontaminantu (Martin & Ruby, 2000)

Vitrifikace

Během vitrifikace dochází k ošetření kontaminované půdy vysokou teplotou (1600–2000 °C), která způsobí že půda vytvoří skelný materiál, ve kterém je většina anorganických polutantů imobilizována. (Martin & Ruby, 2000)

5 Metody stanovení koncentrace rizikových prvků

Pro zjištění koncentrace rizikových prvků používáme hned několik metod, které lze rozdělit na metody, které stanovují celkový obsah kovů nebo metody, které slouží k identifikaci a stanovení různých chemických forem konkrétního analytu. (Koplík et al., 1997)

Rizikové prvky se stanovují buď přímo v pevné fázi či kapalně fázi, nebo v podobě výluhů pevné fáze. Nejrozšířenějšími metodami jsou metody emisní atomové a absorpční spektrometrie. (Soodan et al., 2014)

Pro stanovení koncentrace prvků lze použít i metody rentgenové fluorescenční analýzy, neutronové aktivační analýzy nebo metody elektrochemické a elektrofotometrické. Vzhledem k praktické části této diplomové práce se v další kapitole budu zabývat pouze spektrometrickými metodami. (Soodan et al., 2014)

5.1.1 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je nejvíce využívanou metodou pro stanovení koncentrací kovů ve vzorcích ŽP. Atomová absorpční spektrometrie je optická metoda, která funguje na principu měření absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků. (Soodan et al., 2014)

Metoda AAS dokáže stanovit přes 60 prvků periodické tabulky v koncentracích od desetin g/l, až po koncentrace nižší než 1 µg/l. (Mader et al., 1997)

5.1.2 Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Tato metoda (angl. zkratka ICP–OES) slouží ke stanovení koncentrací stopových i hlavních prvků v analyzovaném vzorku. Touto metodou lze analyzovat téměř všechny vzorky, které lze převést do roztoku, a to s citlivostí od jednotek µg/l či ppb po stovky mg/l či ppm.

Roztok analyzovaného vzorku je zmlžen a vzniklá mlha je proudem argonu vedena do indukčně vázaného plazmatu o teplotě 6 000–10 000 K.

Jednou z hlavních výhod je i velmi nízký detekční limit prvků s možností multielementární analýzy. Další výhodou je možnost analýzy prvků v organické matici látek. (Černohorský et al., 1997)

5.1.3 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP–MS) je ultrastopová analytická metoda, která slouží ke stanovení stopového množství prvků v analyzovaném vzorku. Tato technika umožňuje analyzovat téměř všechny prvky s citlivostí od jednotek ppt (10^{-12}) po stovky ppm (10^{-6}). (Mahoney et al., 1997)

Analyzované vzorky mohou být ve formě pevné i ve formě kapalné. Kapalné vzorky jsou jdou do přístroje nasávány pomocí peristaltické pumpy. Putují dále do zmlžovače, kde vzniká aerosol, který je přiváděn do argonového plazmatu, kde dojde k atomizaci vzorku a ionizaci atomů. Vzniklé ionty se do hmotnostního spektrometru v prostředí hlubokého vakua (10^{-5} – 10^{-6} torr), dostávají přes expanzní komoru, kde hnací silou je tlakový gradient. Následně jsou ionty fokusovány do iontového paprsku, který je dále veden do kvadrupólového analyzátoru. Kvadrupólový analyzátor je tvořen čtyřmi kovovými tyčemi, kde je na tyče aplikováno stejnosměrné napětí (kladné pro dvě tyče a záporné pro dvě tyče) a současně i vysokofrekvenční střídavé napětí. Určitá kombinace vysokofrekvenčního a stejnosměrného střídavého napětí umožňuje nastavit trajektorii dráhy i druh separovaných iontů o určité hodnotě m/z. Kvadrupólový analyzátor tak funguje jako hmotnostní filtr, kterým k detektoru projdou pouze ionty s určitou hodnotou a trajektorií. K detekci iontů, slouží iontový násobič. (Mahoney et al., 1997; Mihaljevič et al., 2004; Profrock et al., 2012)

5.1.4 Atomová fluorescenční spektrometrie

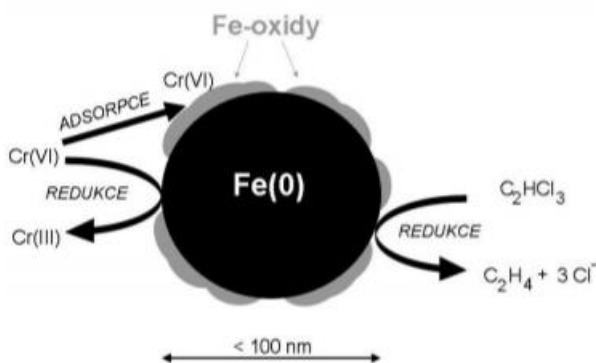
V této metodě se sleduje emise záření (fluorescence) plynnými atomy, které byly excitovány do vyšších energetických stavů absorpcí elektromagnetického záření z primárního zdroje. Fluorescence probíhá do všech směrů, měříme kolmo ke zdroji. (Němcová et al., 1997; Černohorský et al., 1997)

6 Nanoželezo

Nanoželezo (nZVI – nanoscale zero-valent iron), jinak také nanočástice elementárního železa, dnes patří k již běžně používaným materiálům při sanacích zejména díky vyšší účinnosti a nižším nákladům. (Mueller et Nowack, 2010)

V přírodě se běžně vyskytuje železo dvojmocné (Fe^{2+}) nebo trojmocné (Fe^{3+}). Existuje také železo s nulovou valencí, avšak to se musí vyrábět. Standardně vyráběné nanoželezo má většinou velikost od 50 nm do 100 nm, ale lze vyrábět i mnohem menší nanočástice. Velikost je jedním z nejdůležitějších parametrů nanoželeza. I přes fakt, že mají jednotlivé částice nanoželeza pouze několik nanometrů, jsou díky své velké ploše a vysoké povrchové reaktivitě již v malém množství schopné významně ovlivnit okolní prostředí. Měrný povrch nanoželeza je 15 000 m^2/kg při velikosti částic v průměru 50 nm. Oproti tomu běžné železné piliny, které mají velikost přibližně 0,5 mm vykazují měrný povrch 1,5 m^2/kg . (Macé et al., 2006)

Na obrázku č.1 je zobrazena částice nanoželeza, která je tvořena strukturou „jádro-obal“. Jádro je tvořeno elementárním železem a obal tvoří oxidy a hydroxidy železa (např. magnetit, hematit). (Zhang et al. 2005) Nanoželezo je vysoce reaktivní redukční činidlo a jako takové degraduje některé organické sloučeniny a mění oxidační stav prvků (např. chrom, uran). To je základem jeho funkčnosti při sanaci půdy a podzemních vod. Zároveň je však nanoželezo nestabilní jak na vzduchu, tak i ve vodě a v půdě. Proto bylo vyvinuto množství modifikací pro zlepšení stability nebo pro usnadnění migrace nanoželeza ve vodě či půdě. Samotné odstraňování či imobilizace nežádoucích kontaminantů nanoželezem je založeno na vícero principech, a to například: adsorpce, srážení, oxidace a redukce. Ve většině případů je proces záchytu kontaminantu uskutečněn kombinací těchto mechanismů. (Macé et al. 2006)

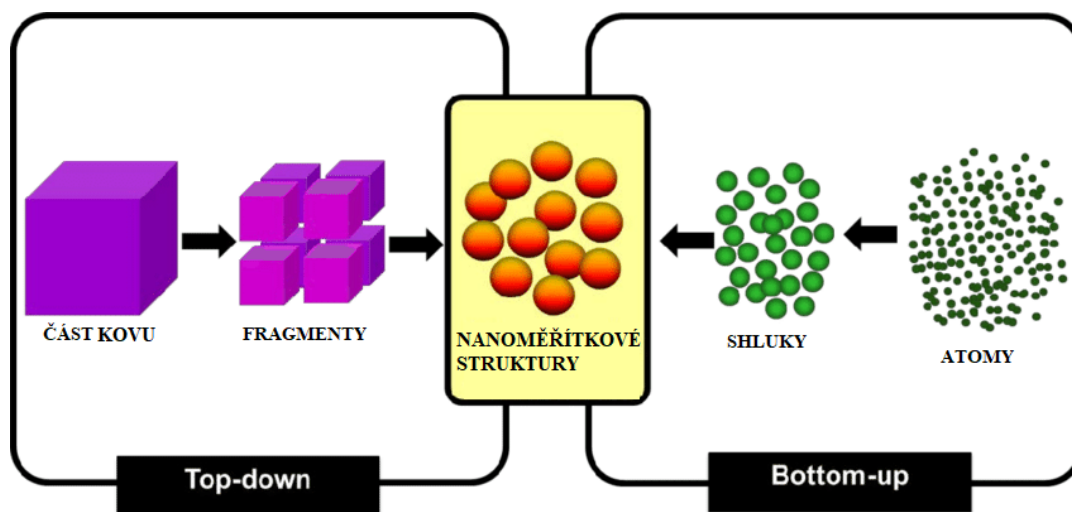


Obr.č.1: Model struktury nZVI (Nováková et al. 2009)

6.1 Výroba nZVI

Nanoželezo lze obecně vyrobit různými způsoby, ale základní dělení je buď „shora dolu“ (top-down), nebo „zdola nahoru“ (bottom-up). Metoda „shora dolu“ představuje fyzikální způsoby, kde dochází k mechanickému dělení větších částic, a to postupným drcením, mletím, frézováním, leptáním a dalšími postupy. Nevýhodou těchto postupů je, že není možné dosáhnout menších velikostí výsledné částice nanoželeza než cca 10 nm. Výhody fyzikálních metod spočívají v jednoduchosti a snadné separaci produktu. (Genuino et al., 2013; AbdelKawy et al., 2014)

V současnosti jsou využívány spíše syntézy „zdola nahoru“, tedy chemické metody, kde s využitím konkrétních chemikálií dochází nejdříve ke vzniku zárodků (tzv. nukleace) a posléze k jejich růstu. Výhodou této metody je snadná možnost modifikace částic. (Rawat et al., 2015)



Obr.č. 2: Schéma výroby částic Top-down a Bottom-up metodou (Rawat et al., 2015)

6.1.1 Fyzikální metody

Mletí kulovým mlýnem

Principem metody je rozměňování materiálu v kulovém mlýnu na menší částičky prostřednictvím mlecího média. Jako mlecí médium používají koule z odolné ušlechtilé oceli, které jsou v kontaktu s mikročásticemi železa a postupně je rozemílají. Výsledkem jsou částice nanoželeza o různých rozměrech. Velkou nevýhodou této metody je velká energetická náročnost a vysoká heterogenita velikosti částic výsledného produktu. (Lu et al., 2016)

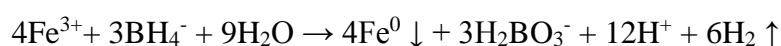
Kondenzace v inertním plynu

Technika kondenzace v inertním plynu (IGC – inert-gas condensation) spočívá v odpařování, rozprašování nebo ablaci materiálu uvnitř vakuované komory (tlak přibližně 10⁻⁸ mbar). Komora se naplní nízkotlakým inertním plynem, jako je např. helium. Atomy materiálu se uvnitř srazí s atomy inertního plynu, tím ztratí svou kinetickou energii a dále kondenzují ve formě malých částic. Kondenzované částice jsou shromažďovány a následně seškrabávány do zhutňovací jednotky. Procesy seškrábání a zhutňování se provádějí za podmínek velmi vysokého vakua, aby se zachovala čistota povrchů částic. Metoda kondenzace inertního plynu produkuje rovnoosé krystaly. Výsledné množství je velmi malé v porovnání s velkou spotřebou energie během procesu. (Ayesh, 2017; www.ink.edu)

6.1.2 Chemické metody

Borohydridová redukce

Nejpoužívanější chemickou metodou pro syntézu nanoželeza je tzv. borohydridová redukce, a to zejména díky své jednoduchosti, která vyžaduje pouze standardní laboratorní vybavení a běžně dostupné chemikálie. Částice syntetizované chemickou cestou mají různé velikosti. Principem syntézy nanoželeza je tedy využití borohydridu sodného (NaBH₄), který funguje jako silné redukční činidlo podle následující reakce (jedna z možných cest): (Biruck et al., 2016)

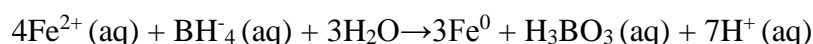


Výsledný produkt je označován jako FeBH a obsahuje až ≥ 90 % α -Fe. Jednotlivé nanočástice se vyznačují homogenní strukturou a jsou velmi reaktivní. Tuto reaktivitu můžeme dále zvyšovat, a to přidáním dalšího kovu, například Pd. (Stefaniuk et al., 2016)

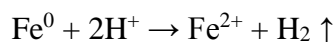
Ultrazvuková asistovaná metoda

Pro výrobu nanoželeza mohou být použity i ultrazvukové vlny, které přispívají ke zlepšení vlastností, a to jak při fyzikálních, tak i chemických metodách. Ve studii Tao et al. (1999) bylo poprvé prokázáno, že aplikace ultrazvuku vede k menším a rovnoměrným velikostem nanoželeza, a to s průměrnou velikostí 10 nm. Stejně jako v

případě chemické redukce se při použití ultrazvuku používá borohydrid sodný podle reakce:



Kromě hlavní reakce výroby nZVI však může současně probíhat oxidace:



Oxidace Fe je nežádoucí a vede ke snížení účinnosti procesu. Odstranění tohoto problému zahrnuje použití přídatku hydroxidu amonného do roztoku NaBH_4 podle reakce:



Bylo pozorováno, že v závislosti na frekvenci ultrazvuku lze získat nanoželezo s různou morfologií, od sférických po deskové a jehlicové typy. Získaná struktura je pravděpodobně výsledkem inhibice růstu Fe^{2+} v přítomnosti akustických vln. Navíc použití ultrazvuku umožňuje výrobu nZVI s menší velikostí částic (tj. 10 nm) než bez jeho použití (tj. 34 nm). Takto vyrobené nZVI má i větší měrný povrch. (Stefaniuk et al., 2016)

Elektrochemická metoda

Dalším způsobem výroby nanoželeza je elektrolýza, která používá roztok obsahující soli $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, elektrody (katoda a anoda) a elektrický proud. Metoda je velmi jednoduchá, levná a rychlá ve srovnání s chemickou redukcí. Atomy vyrobeného železa se postupně usazují na katodě, často však vykazují silnou tendenci k agregaci a tvorbě shluků. K potlačení tohoto jevu se používají kationtové povrchově aktivní látky, které působí jako stabilizační činidlo, a ultrazvukové vlny (20 kHz), které tvoří zdroj energie nezbytné pro rychlé odstranění nanočástice železa z katody. Velikost částic vyrobeného nZVI s použitím ultrazvuku je 1–20 nm s měrným povrchem 25 m²/g. (Yoo et al., 2007; Stefaniuk et al., 2016)

Reakci probíhající na katodě lze zapsat následovně:



Zelená syntéza

Konvenční metody výroby nanoželeza mají svá omezení, a i proto se výzkumné zaměření v poslední době posunulo směrem k vývoji čistých a ekologických syntézních postupů. Metody tzv. zelené syntézy či biosyntézy jsou založeny na použití rostlinných extraktů, které jsou odpovědné za redukci sloučenin

kovů na vhodné nanočástice. Zelená syntéza je nejen šetrná k životnímu prostředí, ale také levná. Protože není nutné používat vysoké teploty, tlak nebo další energetické vstupy, je snadné jí implementovat ve velkém měřítku. Metoda zahrnuje přípravu polyfenolického roztoku zahřátím rostlinných extraktů (káva, zelený čaj, černý čaj, citron, čirok, otruby atd.), a to ve vodě, která má teplotu blízkou bodu varu. Takto získaný extrakt se oddělí od rostlinného zbytku a poté se smísí s roztokem Fe^{2+} . Ionty železa v přítomnosti polyfenolů jsou redukovány na nanoželezo. Ale i při této redukci dochází ke vzniku vedlejších produktů, a to oxidů železa. Tento postup zelené syntézy pro výrobu nanočástic železa je považován za proces nejšetrnější k životnímu prostředí, v současné době se používá jako alternativa k tradičním postupům výroby. (Machado et al., 2013)

Další nové metody, např. hydrotermální syntéza s rostlinnými extrakty nebo syntéza s rostlinnou biomasou jsou běžnější v syntéze nanočástic oxidů železa. Jednou z hlavních nevýhod využití rostlinných zdrojů pro syntézu nanočástic je destrukce rostlin a částí rostlin. Jedním z možných způsobů, jak tomu zabránit, je použití zemědělského odpadu nebo výtažků z různých zbytků kůže nebo masa, dále také plodů, jako jsou citrony, mandarinky, limety nebo pomeranče. Rostlinné extrakty redukují kovové ionty za kratší dobu ve srovnání s mikroby. V závislosti na typu rostliny a koncentraci fytochemikálií jsou nanočástice syntetizovány během několika minut nebo hodin, zatímco metody založené na mikroorganismech vyžadují delší dobu. (Jianhua et al., 2021; Stefaniuk et al., 2016)

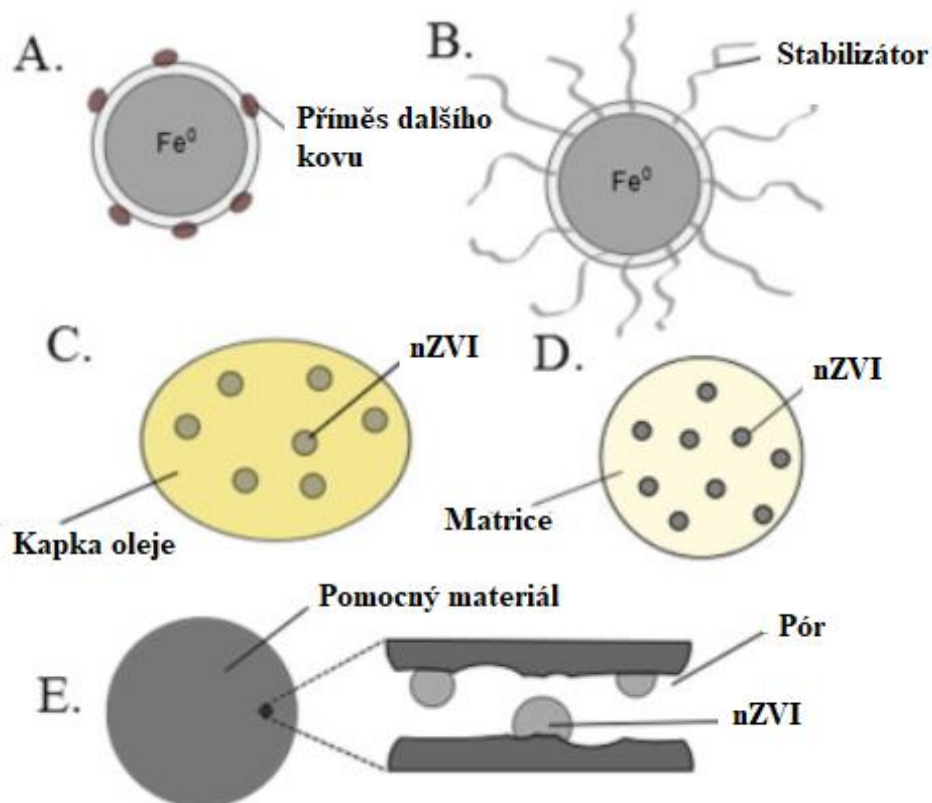
I přes četné výhody použití této metody není zelená syntéza stále běžně přijímána. To vyplývá z nedostatečných znalostí reaktivity, fyzikálně-chemických vlastností a aglomerace produkovaných nanočástic. Z informací, které jsou dostupné, vyplývá, že v závislosti na druhu rostlinného extraktu použitého pro výrobu nZVI získáváme nanočástice s různými velikostmi a hodnotami měrného povrchu.

Průběh zelené syntézy může být omezen neúplnou redukcí železa, což má za následek vznik dalších forem železa, např. oxidů železa. (Jianhua et al., 2021)

6.2 Modifikace nZVI

Mezi významné nedostatky nanoželeza patří pokles mobility a reaktivity v důsledku vysoké povrchové energie a magnetických vlastností, které vedou k tvorbě řetězců a agregátů. Aby se zabránilo těmto negativním vlivům a zvýšila se účinnost nanoželeza, přistupuje se stále častěji k různým úpravám nanoželeza, respektive jeho

povrchu. Mezi nejčastější metody modifikace nanoželeza patří příměsi jiných kovů (BnZVI), potažení částic tenkou vrstvou složenou z oxidů/oxyhydroxidů železa, emulgace nanoželeza (EZVI), depozice nanoželeza na nosiči nebo zachycení nanoželeza v matici. (Lu et al., 2016)



Obr.č 3: Schematická ukázka metod modifikace (A – příměs dalšího kovu ve slupce nZVI, B – povlakování povrchu nZVI, C – emulgované nZVI, D – zapouzdřené nZVI v matici, E – nZVI na nosiči (Stefaniuk et al., 2016)

Bimetalické nanočástice (A)

Dobře zdokumentovanou metodu zlepšování remediačních vlastností nanoželeza je metoda, při které vznikají tzv. bimetalické nanočástice (BNP). Tato nanočástice vznikne potažením tenkou vrstvou ušlechtilého kovu jako je např. Pd, Pt, Ag, Cu nebo Ni. Reaktivita nanoželeza se tímto potažením dramaticky zvýší. (Tan et al., 2016)

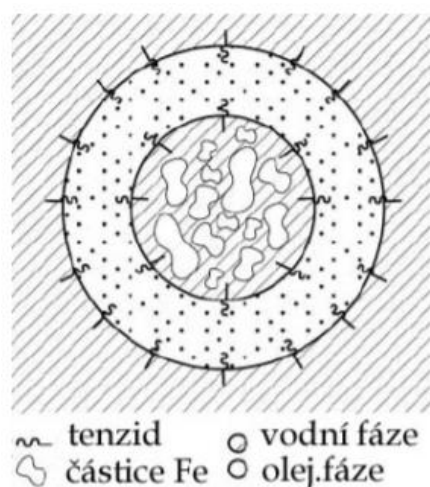
Povrchové úpravy nanoželeza (B)

Modifikace povrchových vlastností je jedním z hlavních přístupů zaměřených na zvýšení disperze nanoželeza ve vodném prostředí a mobilitu v porézním prostředí. Povrchový povlak způsobuje změnu povrchového náboje, který následně brání v elektrostatické přitažlivosti molekul. Za tímto účelem byly testovány přírodní a

modifikované polymery, aniontové povrchově aktivní látky a další organické povlaky. (Tan et al., 2016) Využívané metody pro tuto úpravu jsou elektrostatická stabilizace, stérická stabilizace a elektrostérická stabilizace. (Černík et al., 2010)

Emulgované nanoželezo (C)

Emulgace nZVI je založena na tvorbě emulzí typu W/O/W (water, oil, water, tj. voda, olej, voda) nebo O/W (oil, water, tj. olej, voda). V případě emulze W/O/W se vytvoří hydrofobní membrána (olejový film), která odděluje částice nZVI obsažené ve vodních kapičkách o velikosti 10–20 μm od zbývajícího média. Upravené nanoželezo (W/O/W) se tedy skládá z tenzidem stabilizované emulze oleje (tenzid ~ 1,5 hm. % a olej ~ 37 hm. %), vody (~ 44 hm. %) a částic nanoželeza (17 %). Schématické zobrazení emulzní kapky je zobrazeno na obrázku č. 4. Druhý typ emulze spočívá v umístění nZVI do oleje, tedy nepolární látky, která způsobuje nejen snížení agregace, ale i pasivace. Vnější olejová membrána kapky emulgovaného nZVI chrání před ostatními složkami, jako jsou například anorganické látky, které by jinak mohly použít část redukční kapacity nanoželeza, zároveň je skrze tuto hydrofobní membránu umožněn průstup organických látek. Emulgované nanoželezo je tedy vhodné především při odstraňování hydrofobních látek, které jsou s takto upraveným nZVI mísitelné díky vnější olejové vrstvě. Typickým příkladem jsou látky označované jako DNAPL (dense nonaqueous phase liquid, tj. hustá kapalná nevodná fáze) včetně např. TCE (trichloretylen). Při rozpouštění olejové membrány dochází k uvolňování nZVI a tím i k jeho difuzi do DNAPL a okamžitému odbourávání organického znečištění. Na rozdíl od neupraveného nZVI, které není schopno dostatečně rychle organické látky odbourávat. (Stefaniuk et al. 2016)



Obr. č 4: Zobrazení emulzní kapky nZVI (Nováková et al. 2009)

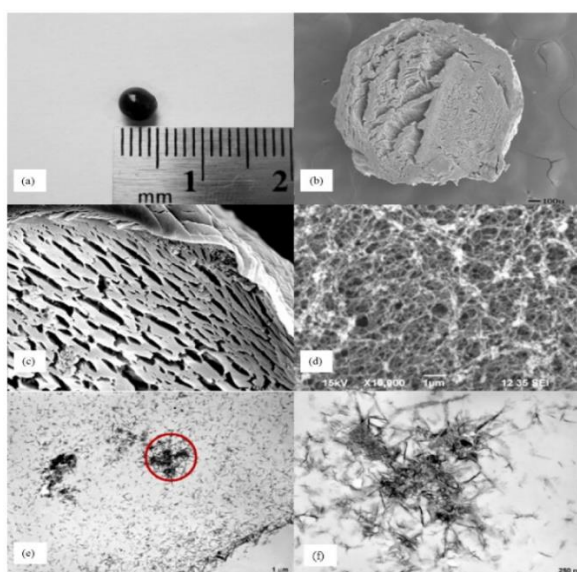
Uložení nanoželeza na nosiči (E) a jeho zapouzdření v matrici (D)

Jedním z problémů, vyplývajících z aplikace nanoželeza je jeho obtížné oddělení od matrice. Tento problém souvisí s malou velikostí nanoželeza. Použitím vhodných materiálů (např. oxid křemičitý, aktivní uhlí nebo zeolity), které fungují jako tzv. nosiče, na které se nanoželezo uloží, a to buď přímou fixací na povrchu nosiče nebo zachycením uvnitř jejich pórů, jsou tyto materiály kromě imobilizace nanoželeza schopni ovlivnit i jeho fyzikálně-chemické vlastnosti. (Yan et al. 2015; Stefaniuk et al. 2016)

Kromě aktivního uhlí lze nanoželezo ukládat i na jiné uhlíkové nosiče, těmi jsou například biochar, grafen nebo uhlíkové nanotrubičky. Kompozit nZVI-BC byl úspěšně použit při odstranění TCE (trichlorethenu) a barviv z vodního prostředí. (Yan et al., 2015)

Li et al. (2010) provedli studii při které bylo odstraňováno Cr v podzemních vodách pomocí nanoželeza uloženého na oxidu křemičitém. Výsledkem studie byla vyšší účinnost o 22,5 % oproti nemoifikovanému nanoželezu. Kromě oxidu křemičitého se jako dobré nosiče ukázaly také přírodní materiály jako je bentonit, kaolinit nebo palygorskit. (Li et al., 2010)

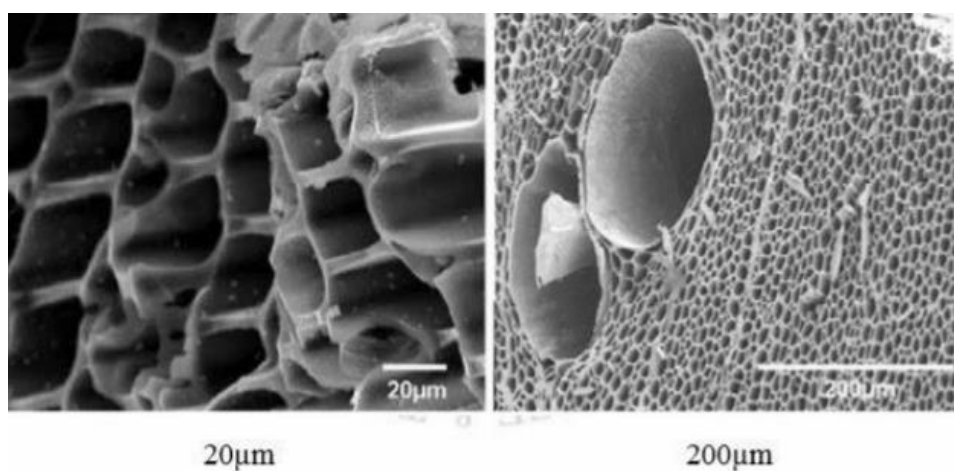
Další metodou imobilizace je zachycení nanoželeza v matrici. Nejvhodnějším materiálem je alginát vápenatý (alginátové kuličky o rozměru cca 5 mm). Alginát vápenatý (Obr. 5) je šetrný k životnímu prostředí a má dostatečně velké póry pro zachycení nanoželeza. (Ravikumar et al., 2003)



Obr. č. 5: Detail řezu alginátové kuličky se záchytem nanoželeza
Pozn: (c) zobrazení plochy pro zachycení nanoželeza
(e) v zakroužkované oblasti lze pozorovat aglomeraci nZVI (Achintya et al., 2009)

7 Biochar

Biochar (BC) je látka na bázi uhlíku, která se vyrábí tepelným rozkladem organického materiálu ze zemědělských či lesnických odpadů (odpadní biomasy) v kontrolovaném procesu zvaném pyrolýza. Pyrolýza je termický děj probíhající v podmínkách bez přístupu kyslíku. Výsledný biochar se následně drtí a vzniká tak černý prášek, který je lehký, často vysoce porézní s velkým měrným povrchem a vysokou adsorpční kapacitou ke které ve velké míře přispívají mikropóry, viz. obrázek č. 6. (Spears, 2018; Beesley et al., 2011)



Obr. č. 6: Mikroskopická struktura biocharu (Schmidt et al., 2011)

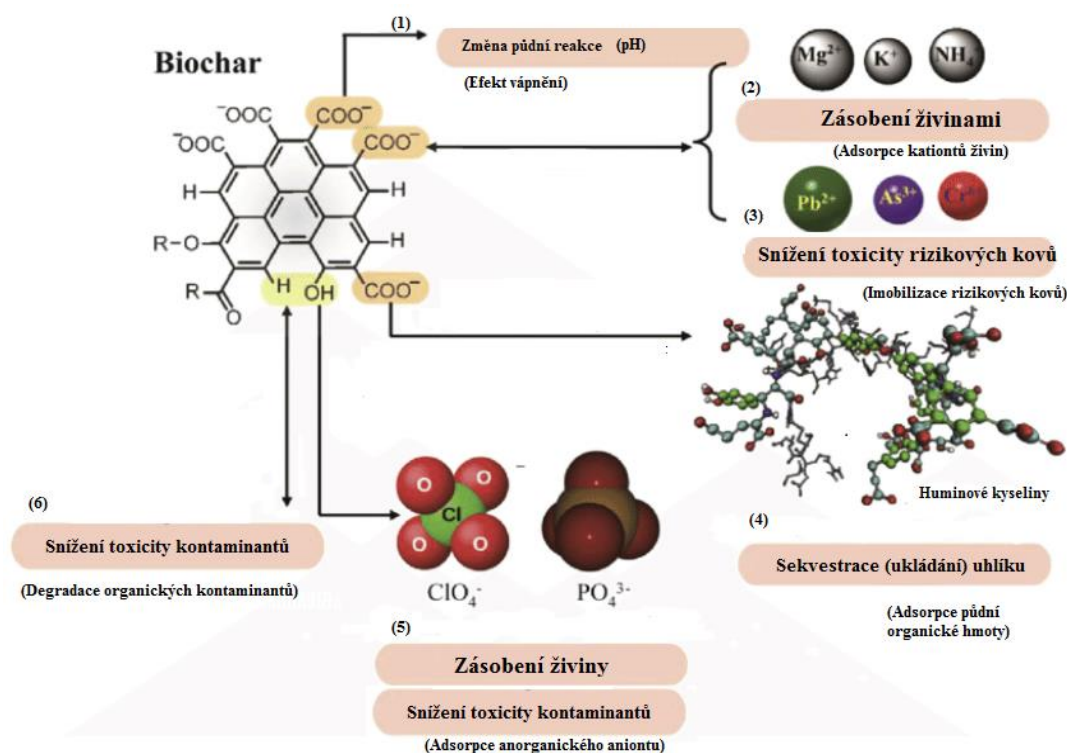
Poznámka: Na obrázku při zvětšení 200 µm můžeme vidět i makropóry

Přibližně 70 % jeho složení tvoří uhlík, zbývající procenta se skládají převážně z dusíku, vodíku a kyslíku. Fyzikálně-chemické složení se liší v závislosti na surovinách použitých k jeho výrobě a podmínkách používaných během pyrolýzy, zejména na teplotě. V zemědělství je běžně využíván jako trvanlivé organické hnojivo do půd; v poslední době se používá k sanaci prostředí znečištěném organickými a anorganickými kontaminanty. Odchytky vlastností biocharu mají významný dopad na jeho vhodnost a účinnost při sanaci. Použitím takovýchto sorbentů v půdě má kromě chemické stabilizace kontaminantů za následek i zúrodnění půdy, zlepšení půdních vlastností nebo změnu pH, která patří ke zásadním faktorům ovlivňující mobilitu kovů v půdě. (Spears, 2018; Verheijen et al., 2010)

Plně karbonizovaný biochar, který je produkován při vyšší teplotě pyrolýzy (>500 °C), má vyšší afinitu k organickým znečišťujícím látkám v důsledku velkého měrného povrchu, velké mikroporéznosti, hydrofóbnosti, vysokého poměru uhlík-dusík (C/N), vysokého pH a nízkého obsahu rozpuštěného organického uhlíku.

Zatímco částečně karbonizovaný biochar, produkovaný při nižší teplotě pyrolýzy (<500 °C), obsahuje vyšší obsah rozpuštěného organického uhlíku, relativně nízkou pórovitost a nízký poměr C/N, proto je vhodnější pro odstranění anorganických znečišťujících látek. Pokud jde o druhy vstupních surovin, má biochar pocházející z dřevní biomasy a zbytků plodin vyšší měrný povrch ve srovnání s tuhými komunálními odpady a živočišným hnojem. Existuje i řada metodik, kterými mohou být vlastnosti biocharu následně cíleně vylepšovány. Tyto metodiky zahrnují ošetření vodní parou, kyselinami, zásadami, oxidy kovů, uhlíkatými materiály, jílovými minerály, organickými sloučeninami anebo biofilmy. Cíle těchto ošetření jsou buď: zvětšit plochu povrchu, zlepšit povrchové vlastnosti a vlastnosti funkčních skupin, které jsou zobrazeny na obrázku č. 7. Funkční skupiny mají vliv na to, jak bude biochar reagovat po přidavku do půdy. (Oliveira et al., 2017; Zhu et al., 2017)

Biochar má na svém povrchu velké množství kyslíkatých funkčních skupin kterými jsou hydroxylová, karboxylová a fenolová skupina. Mechanismus adsorpce je pro jednotlivé polutanty různý, záleží na struktuře, vlastnostech polutantu nebo jednotlivé funkční skupině. Adsorpci rizikových kovů zahrnuje elektrostatické interakce, výměnu iontů či fyzikální adsorpci. (Sizmur et al., 2017)



Obr. č 7. Schematický diagram ukazující úlohy funkčních skupin biocharu (Zhu et al.2017)

Aplikace biocharu do půdy zvyšuje celkovou kvalitu půdy a zlepšuje její konkrétní vlastnosti, ať už fyzikální (např. schopnost zadržovat vodu, tedy udržovat míru vlhkosti a obsah kyslíku), chemické (imobilizace znečišťujících látek) nebo biologické (např. zvýšená mikrobiální aktivita půdy). (Oliveira et al., 2017)

7.1 Výroba biocharu

Mezi hlavní termochemické technologie pro výrobu biocharu patří pomalá a rychlá pyrolýza, zplyňování, torefikace a hydrotermální karbonizace. Během pyrolýzy vzniká kromě pevné složky (biocharu) také částečně kondenzovaná těkavá složka (bio olej) a nekondenzovaný plyn (např. CO, CO₂, CH₄ a H₂). Během pyrolytického procesu se tepelně štěpí lignin, celulóza, hemicelulóza, tuk a škrob. Selektivní odstranění různých prvků (C, H, O) do plynné či kapalné složky má navíc za následek různé poměry O/C a H/C ve výstupním biocharu. Poměr O/C a H/C v biocharu přímo koreluje s aromaticitou, biologickou rozložitelností a polaritou tohoto materiálu. Zároveň se jedná o klíčové vlastnosti pro odstranění organických polutantů. Zvýšení aromaticity a obsahu uhlíku společně potenciálně zvyšuje stabilitu biocharu. Kromě atomových poměrů mají na vlastnosti biocharu významný vliv i jiné faktory, například pH a teplota. Hodnota pH biocharu se zvyšuje se zvyšující se teplotou pyrolýzy. (Inyang et Dickenson, 2015)

Nejčastěji používanou technologií je pomalá pyrolýza, která poskytuje delší dobu pro rozklad biomasy (několik hodin až dnů) při mírných teplotách v rozmezí 300–600 °C. Výnos pomalé pyrolýzy je až 30 % biocharu, což představuje největší výsledné množství v porovnání s rychlou pyrolýzou (12 %) nebo zplyňováním (10 %). Rychlá pyrolýza probíhá při teplotách mezi 500–550 °C, a to za relativně krátký čas – méně než 2 s. Tato rychlá pyrolýza na rozdíl od pomalé produkuje více bio-oleje, kdežto výnos biocharu je cca 10-15 %. Je patrné, že čím vyšší teplota tím se hodnota výtěžku biocharu snižuje. (Inyang & Dickenson, 2015; Oliveira et al., 2017)

7.2 Modifikace biocharu

Biochar lze použít jako sorbent k odstranění organických či anorganických polutantů, avšak samotná účinnost sorpce může být zlepšena tzv. aktivací biocharu nebo jeho modifikací. Modifikace se provádějí buď před, nebo po pyrolýze (někdy před i po). Zatímco modifikace před pyrolýzou zahrnuje ošetření či impregnaci surovin, modifikace po pyrolýze je běžnější a zahrnuje ošetření či pouze aktivaci již

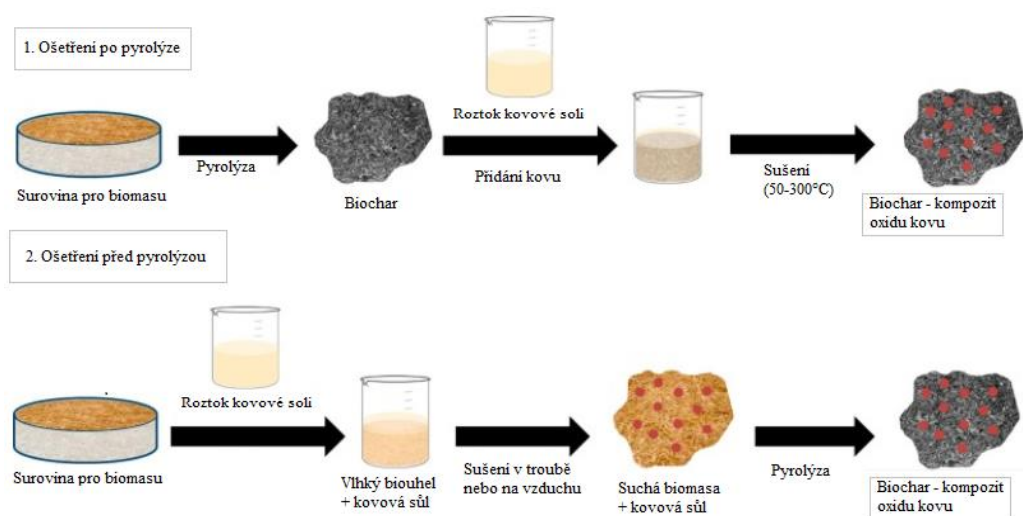
vyrobeného biocharu. Zejména výroba kompozitů na bázi biocharu, je metoda modifikace, která si získala velkou pozornost při výzkumu sorbentů pro sanaci znečištěných vod. Principem je kombinace materiálů s unikátními vlastnostmi, respektive uložení některého z funkčních materiálů do struktury biocharu před nebo po pyrolýze. Fyzikální aktivace biocharu pomocí páry a chemická aktivace pomocí kyselých a alkalických roztoků se obvykle provádí po pyrolýze. Konkrétní příklady modifikace a postupy aktivace jsou uvedeny v následujícím textu. (Sizmur et al., 2017)

7.2.1 Impregnace biocharu

Kompozity na bázi biocharu se vyrábějí impregnací biocharu (nebo jeho vstupní suroviny) oxidy kovů, jílovými minerály, organickými sloučeninami nebo uhlíkatými materiály, jako je oxid grafenu či uhlíkové nanotrubičky. Kompozity se liší od chemické aktivace tím, že zahrnují vytvoření zcela nových funkčních skupin, které dříve na povrchu neexistovaly. (Hadjittofi et al., 2014)

Impregnace oxidy kovů

Obecně je impregnace biocharu oxidy kovů (např. oxidy železa) prováděna namáčením v roztocích dusičnanů kovů nebo chloridových solí. Mezi často používané impregnační prostředky patří FeCl_3 , Fe^0 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ a MgCl_2 . Po namočení biocharu pomocí roztoků kovové soli se zahřívá za atmosférických podmínek (tj. ne s nízkým obsahem kyslíku) a to při teplotách 50–300 °C, aby bylo možné dusičnany nebo chloridy oddělit jako plyny NO_2 a Cl_2 . Impregnace se provádí před nebo po pyrolýze, dle obrázku č. 8. (Hadjittofi et al., 2014; Sizmur et al., 2017)



Obr. č 8: Schéma znázorňující postupy před a po pyrolýze používané k modifikaci biocharu (Sizmur et al., 2017)

7.2.2 Aktivace biocharu

Metody aktivace biocharu se dělí na fyzikální a chemické. Při fyzikální aktivaci se obvykle používá CO_2 nebo pára. Aktivace probíhá při teplotách nad 700°C . Fyzikální aktivaci lze rozdělit do dvou kroků. V prvním kroku dochází k postupnému otevírání jemných pórů, které byly uzavřené v uhlíkové struktuře. V druhém kroku se k těmto původním pórům vytvoří další póry s požadovanou velikostí. Velikost specifického povrchu a objemu vzniklých pórů závisí na způsobu a době aktivace.

Chemická aktivace prekurzoru chemickým činidlem je dalším důležitým průmyslovým procesem výroby aktivního uhlí. Mikropóry jsou vytvářeny dehydratací a oxidací. Nejběžnějšími aktivačními činidly jsou hydroxid draselný, kyselina fosforečná a chlorid zinečnatý. Ačkoli chemická aktivace má několik nevýhod (např. koroze na použitých přístrojích nebo vysoké náklady na chemikálie), je jeho aktivační účinnost vyšší než účinnost fyzikální aktivace. (Hadjittofi et al., 2014; Qian et al., 2013)

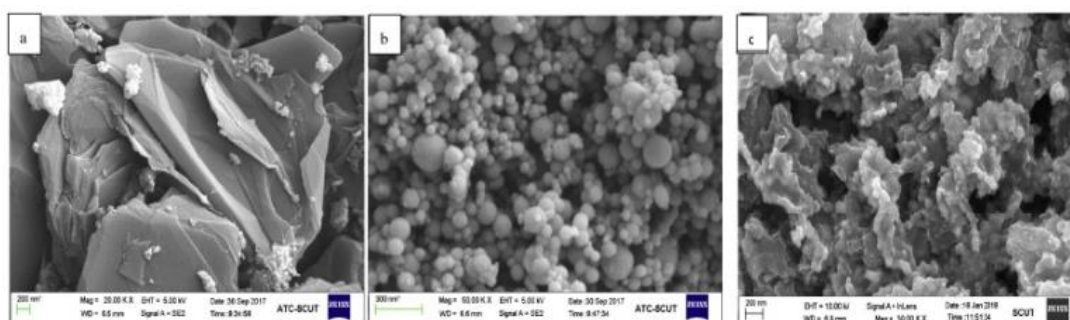
7.2.3 Magnetická modifikace

Biochar je díky svým vlastnostem účinným potenciálním sorbentem pro úpravu kontaminované vody rizikovými prvky. Avšak separace práškového biocharu z vodné matrice po adsorpci kontaminantu je velmi obtížná. Z tohoto důvodu byly vyvinuty magnetické sorbenty, které zajistí lepší a účinné oddělení částic biocharu. Je známo, že biochar má záporný náboj, proto je adsorpce aniontových znečišťujících látek, např. As, poměrně neefektivní. Magnetická modifikace dokáže kromě magnetických vlastností zvýšit také adsorpční schopnosti biocharu.

Magnetický biochar se připraví smícháním biocharu, demineralizované vody s roztokem $\text{FeSO}_4 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. U vzniklé suspenze je upraveno pH na hodnotu 10 a dále se 1 hodinu míchá a vaří. Směs je následně přefiltrována, oddělený biochar je opláchnut demineralizovanou vodou a vysušen při 40°C . (Wu et al., 2021)

8 Kompozit nZVI-BC

Kombinace biocharu (BC) a nanoželeza (nZVI) je velmi výhodnou kombinací pro sanaci životního prostředí. Biochar má schopnost učinit nanoželezo více stabilním díky distribuci nanočástic ve své struktuře (Obr. 9), což zároveň zabraňuje agregaci nanočástic a tím zvyšuje jejich mobilitu v prostředí. Nanoželezo v biocharové matici si tak zachovává svoji reaktivitu pro interakci se znečištěním. Biochar představuje levný a snadno syntetizovatelný (dostupný) a netoxický nosič. (Mitziá et al., 2020)



Obr. č. 9: Snímky ze skenovacího elektronového mikroskopu (a) BC, (b) nZVI a (c) nZVI-BC (Wang et al., 2019)

8.1 Výhody kompozitu nZVI-BC

8.1.1 Disperze nanočástic a omezení agregace

Minerální povrchy umožňují dispergaci nanoželeza v pórech nebo na povrchu matrice a tím existenci nanoželeza jako diskretní částice s malým nebo žádným řetězcem podobných struktur nebo agregátů. Biochar poskytuje vhodnou matici pro uložení nanoželeza. Díky pórovité struktuře jsou nanočástice rozptýleny v různých pórech biocharu a odděleny uhlíkovou bariérou, což zabraňuje jejich agregaci. Disperze nanoželeza je klíčová pro zachování reaktivity vzhledem k vysoké sterické a magnetické přitažlivosti mezi částicemi nanoželeza. Při formování kompozitu nZVI-BC mohou být zapojeny různé mechanismy, včetně adsorpce, koordinace, chelatace nebo přemostění. Oxidové pouzdro obklopující jádro nanoželeza může reagovat s povrchovými funkčními skupinami biocharu a vytvářet stabilní vazby. Například Fe^{2+} a Fe^{3+} se mohou vázat na skupinu $-\text{OH}$. Toto chování snižuje přitažlivé síly uvnitř částic, čímž se snižuje agregace nanoželeza a současně se i zvyšuje jejich disperze v matici biocharu. Různé typy biocharu (v závislosti na zdrojové surovině) vykazují různou schopnost disperze nanočástic. Například biochar z palmového dřeva ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$),

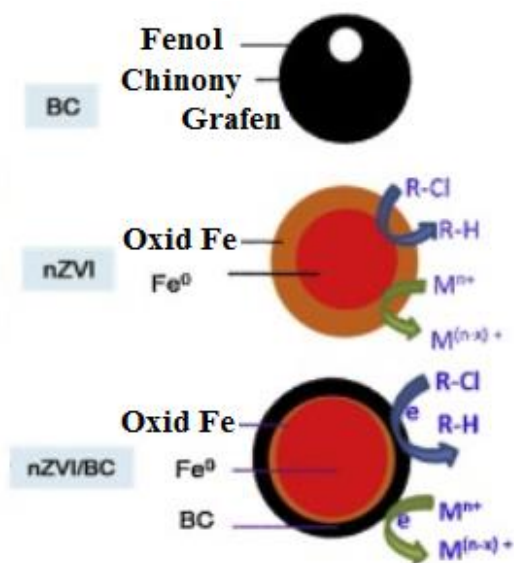
stonků kukuřice (800 °C) nebo zbytku vrby (700 °C), vykazovalo rovnoměrnější disperzi nanoželeza v matrici biocharu což umožnilo tvorbu menších sférických částic nanoželeza. Menší částice zachovávají velký měrný povrch částic a jejich reaktivitu. (Tan et al., 2016; Wang et al., 2019; Yang et al., 2018)

8.1.2 Zamezení nežádoucí oxidace

Stejně jako jiné podpůrné matrice tak i biochar může snížit povrchovou korozi a vyluhování Fe iontů z nanoželeza. Důvodů, které vedou k omezení povrchové pasivace nanoželeza v matricích biocharu, je hned několik. Za prvé, ionty Fe jsou méně labilní v důsledku komplexace s povrchovými funkčními skupinami. Dostupnost volných iontů Fe je důležitá pro zahájení korozních reakcí, proto vázané ionty Fe mají nižší tendenci vytvářet oxidy Fe nebo tvořit tenké vrstvy koroze. Vytvoření tenké oxidované vrstvy může ochránit jádro nanoželeza před reakcí s vodou a kyslíkem. Za druhé, mikro a mezoporézní struktury omezují difúzi kyslíku k nanoželezu, čímž se snižuje expozice oxidantu. Za třetí, redukční a kyselé funkční skupiny v biocharu, jako jsou fenolové skupiny, mohou také zvyšovat odolnost nanoželezu vůči oxidaci. (Wang et al., 2019)

8.1.3 Lepší elektronový přenos

V redukčních a katalytických procesech pro odstraňování kontaminantů je mezi důležitými atributy také schopnost přenosu elektronů a elektrická vodivost. Různé uhlíkaté materiály, jako jsou uhlíkové nanotrubičky, aktivní uhlí, grafit nebo grafen vykazují různé schopnosti přenosu elektronů. Podobně je i biochar díky svým vlastnostem schopen podporovat přenos elektronů a tím zajistit plnou funkčnost nanoželeza, respektive urychlit oxidačně-redukční procesy (např. redukcí Cr^{6+}) v porovnání s čistým nanoželezem (Obr. 10). (Torres et al., 2010)



Obr. č. 10: Schématické znázornění BC, nZVI, nZVI/BC a jejich reaktivity (Wang et al., 2019)

8.2 Odstraňování anorganických kontaminantů pomocí nZVI-BC

Kompozitní materiály nacházejí v poslední době široké uplatnění v testování remediace kontaminované půdy a vody v laboratorních, pilotních a polních měřících. Tato kapitola přináší přehled o využití kompozitu nZVI-BC pro imobilizaci či odstranění anorganických kontaminantů. Ukázalo se, že složka BC se podílí na interakci s kontaminanty hned několika způsoby. (Bakshi et al., 2015)

8.2.1 Odstraňování dusičnanů z vody

Dusičnany (NO_3^-) jsou anorganické anionty a na rozdíl od rizikových kovů mohou být redukovány na plynný dusík (N_2) nebo amonný dusík (NH_4^+). Teoreticky lze této redukční konverze dosáhnout i pomocí čistého nanoželeza. Avšak k dosažení znatelné redukce by bylo zapotřebí velmi kyselé prostředí a delší dobu reakce. V ideálním případě je konverze na N_2 nejvýhodnější, protože příliš velké množství NH_4^+ může vést k následné nitrifikaci zpět na NO_3^- nebo NO_2^- . Díky přítomnosti nanoželeza v matici biocharu lze selektivně docílit přímé redukce NO_3^- na N_2 . (Wei et al. 2018; Zhang et al., 2015)

8.2.2 Odstraňování rizikových prvků z vody

V závislosti na vlastnostech kontaminantů mohou být imobilizovány prostřednictvím nanoželeza různými mechanismy, jako je redukce, sorpce, oxidace nebo srážení. Pro každý kontaminant může být zapojeno i několik mechanismů.

Jedním z nejdůležitějších reakčních mechanismů je redukce. (O'Carroll et al., 2013) Redukční reakce s nanoželezem nastává přednostně u kontaminantů s vyššími redoxními potenciály; např. Cr^{6+} je přednostně redukován v přítomnosti Pb^{2+} . Biochar zvýšil svoji sorpční kapacitu díky částicím nanoželeza pro imobilizaci As, Cr^{6+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} a Zn^{2+} . (Yang et al., 2018)

8.2.3 Odstraňování anorganických sloučenin z půdy

Při remediaci půdy zahrnující použití nanoželeza se očekávají nižší reakční rychlosti (38 %) a komplikovanější reakce nežli ve vodném médiu (90 %). Reakce v půdě jsou ovlivňovány interferencí jednotlivých složek půdy, fyzikálně-chemickými vlastnostmi půdy, jako jsou pH, teplota, oxidačně-redukční potenciál, půdní vlhkost a dále obsahem organické hmoty a minerálů. Interakce těchto složek a parametrů naznačují, že bude docházet ke složitým chemickým, adsorpčním a biologickým reakcím. (Wang et al., 2019)

Ve snaze imobilizovat Cd a As z kontaminované půdy (pH 4,7) bylo zjištěno, že společná aplikace biocharu s nanoželezem má synergické účinky při imobilizaci obou prvků. Samotná aplikace biocharu (1 %) nebo nanoželeza (0,05 %) mírně snížila koncentrace Cd a As, zatímco společná aplikace významně snížila koncentrace těchto prvků. V dalším pokusu aplikace nanoželeza (0,4 %) a nZVI-BC (0,8 %) imobilizovala téměř 100% Cr^{6+} . (Wang et al., 2019)

9 Metodika

9.1 Použitý materiál

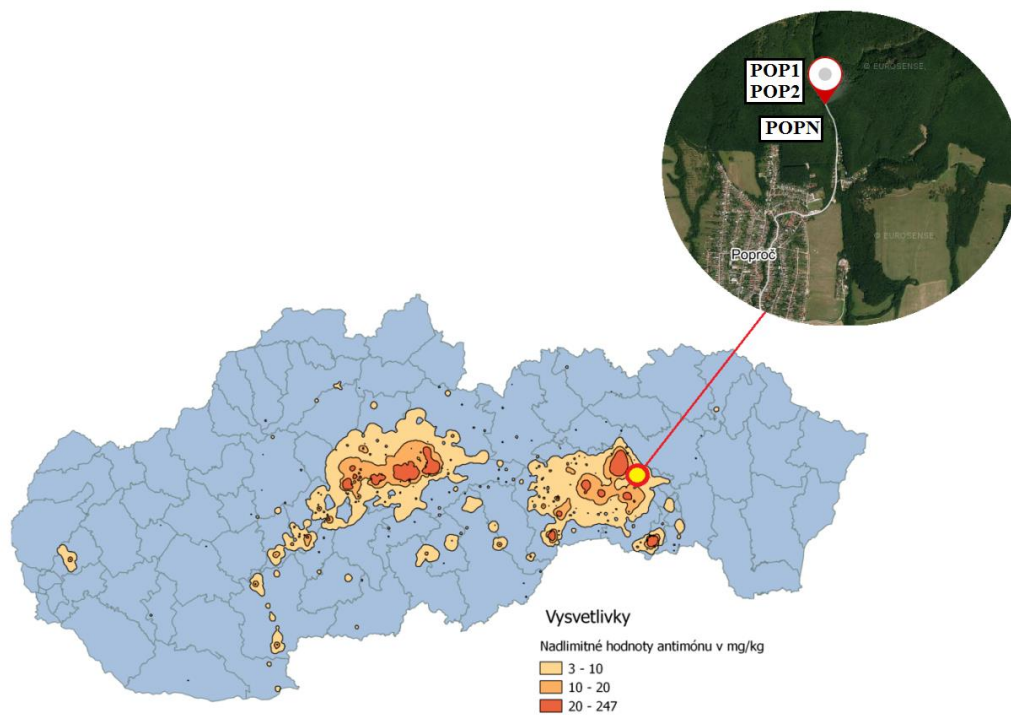
9.1.1 Půda

Pro tyto experimenty byly použity tři typy vzorků z kontaminované oblasti na východním Slovensku, a to blízko obce Poproč (Obr.č.11). Tato oblast je známá dřívější těžbou antimonu. (Bačová 2001)

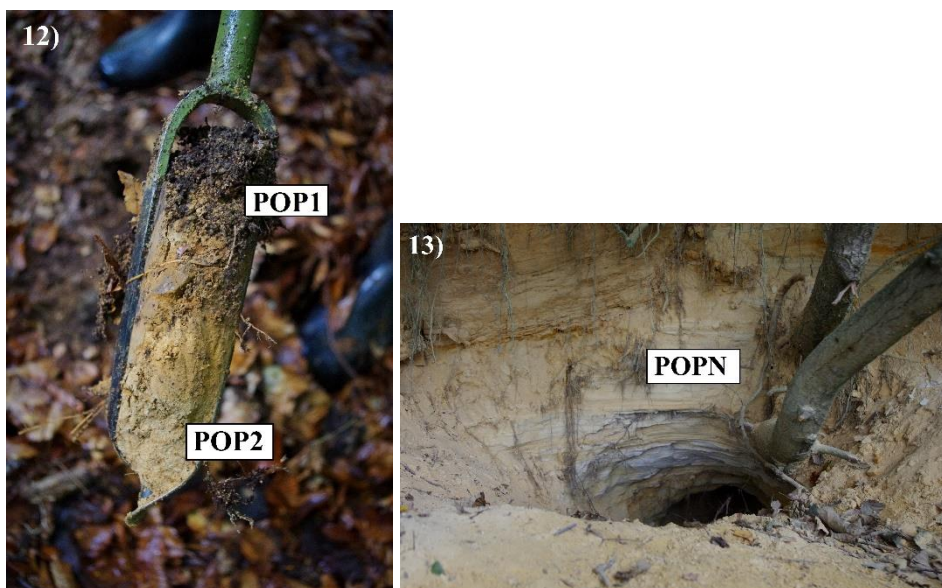
První dva vzorky jsou označeny jako POP1 a POP2 a představují vzorky půdy odebrané z jednoho odběrového místa, ale ze dvou odlišných vrstev. Přesným místem odběru bylo staré odkaliště nacházející se v lesním porostu. Tento typ půdy je podle taxonomie označován jako technozem. Technozem je typ půdy, která byla výrazně ovlivněna technogenní činností člověka. (www.pedologie.czu.cz)

Vzorek POP1 (Obr. č.12) byl odebrán ze svrchní organické vrstvy (0–2 cm) a vzorek POP2 (Obr. č.12) byl odebrán ze spodní vrstvy (2–6 cm) slabě vyvinutého půdního profilu. Třetí vzorek (POP-N) (Obr. č. 13) představuje vzorek materiálu z odkaliště, nicméně toto odkaliště je novějšího původu. Odběr z odkaliště se prováděl pouze za účelem monitoringu a porovnání chemického složení a vyluhovatelnosti se vzorky půd vytvořených na starém odkališti. (Vítková 2020, ústní sdělení)

Mapa Slovenska na obr. č. 11 zobrazuje nejen studovanou oblast Poproče, ale také další oblasti zasažené těžbou antimonu, respektive kontaminované tímto prvkem. Celková koncentrace vybraných prvků v testovaných vzorcích půdy je zaznamenaná v tabulce č. 2. Prvky byly stanoveny po rozkladu v silných kyselinách (HNO_3 , HCl , HF) pomocí metody ICP-OES.



Obr. č. 11: Mapa Slovenska s nadlimitnými hodnotami antimónu se zakreslením miesta odběru půdních vzorků (www.uvp.geonika.sk)



Obr. č. 12: Fotodokumentace odebírání vzorků POP1 a POP2 (foto: Vítková, 2019)

Obr. č. 13: Odebírání vzorků POPN – nové odkaliště (foto: Vítková, 2019)

Tabulka 2: Celková koncentrace vybraných prvků v testovaných vzorcích půd a flotačního kalu

Označení půdy	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
	As	Ca	Cd	Cu	Fe	K	Mg	Mn	Na	Pb	S	Sb	Zn
POP1	855	240	1	10	12601	5113	367	146	813	261	270	1118	65
POP2	970	99	1	13	16495	5368	281	201	545	290	326	1273	70
POP3	790	99	1	10	9015	4887	358	71	643	190	134	1414	32

9.1.2 Testovaná stabilizační činidla

Ke stabilizaci vybraných kontaminantů v půdě byly pro laboratorní experiment využity tyto sorbenty: nanoželezo NANOFER STAR (nZVI; NANO IRON, s.r.o.), dřevní biochar (BC) a jeho kompozity nZVI-BC a Fe/FeS-BC. Sorbenty byly přimíchány do vzorků půdy POP1 a POP2 v podílu dvě hmotnostní % a jeden kontrolní vzorek byl vždy ponechán bez činidla (viz tabulka č. 3).

Tabulka 3: Použité typy sorbentů ve vzorcích POP1 a POP2 a jejich označení

POP1 (0 - 2 cm)	1	2% nZVI
	2	2% nZVI-BC
	3	2% Fe/FeS-BC
	4	2% BC
	5	kontrolní
POP2 (2 - 6 cm)	1	2% nZVI
	2	2% nZVI-BC
	3	2% Fe/FeS-BC
	4	2% BC
	5	kontrolní

Biochar byl připraven pyrolýzou dřevních pilin v dusíkové atmosféře (směs borovicového a smrkového dřeva) při teplotě 700 °C. V případě kompozitu nZVI-BC se jednalo o pyrolýzu (700 °C) dřevních pilin impregnovaných suspenzí s prekurzorem Fe. Pro přípravu kompozitu Fe/FeS-BC byly dřevní piliny promíchány v suspenzi s vodou s prekurzory obsahujícími Fe a S, vysušeny při 80 °C a pyrolyzovány při teplotě 800 °C. Příprava biocharu a kompozitních materiálů probíhala v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů při Palackého univerzitě v Olomouci.

Použití částic nanoželeza s povrchovou stabilizací (NANOFER STAR) vyžaduje aktivaci nanočástic v husté vodné suspenzi. Pro zachování stejných experimentálních podmínek byla aktivace provedena se všemi testovanými materiály. Pro každý jednotlivý test bylo do 15 ml zkumavek naváženo 0,5 g materiálu, který byl následně smíchán spolu se 2 ml demineralizované vody (pro zachování doporučeného poměru 1:4). Suspenze byla následně intenzivně míchána pomocí Vortex mixéru po dobu 3x3 minuty v po sobě jdoucích cyklech a nechala se odstát následujících 48 hodin dle

pokynů výrobce. Třetí den byl materiál znovu promíchán 1x3 minuty, a to těsně před započítím experimentu. Aktivaci materiálů prováděla Szimona Zarzsevszkij.

9.2 Laboratorní přístroje a chemikálie

- Centrifugační zkumavka (50 ml)
- Třepačka (GFL 3006, Německo)
- Odstředivka universal 320 (Hettich Zentrifuge, Německo)
- SA7 Vortex mixér, Stuart
- 0,45 µm stříkačkové filtry (Acetate Celulose, – VWR Německo)
- pH metr inoLab (pH 7310, WTW, Německo)
- pH elektroda (SenTix 41, WTW, Německo)
- Pufry pro kalibraci pH metru (pH 4 a pH 7)
- Digitální multimetr (Multi 3420, WTW, Německo)
- IDS elektroda (SenTix ORP 900, WTW, Německo)
- Automatické pipety (Eppendorf, Německo)
- Digitální analytická váha (Mettler toledo, USA)
- ICP-OES 730 series (Agilent Technologies) (Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem)
- Analyzátor uhlíku TOC-L CPH C (Shimadzu)
- Demineralizovaná voda, IWA 120 iol, WATEK
- 0,01 M roztok CaCl₂
- 1 M roztok KCl
- Voda z vodovodního řadu ČZU v Praze (dále jen kohoutková voda)

9.3 Experimentální část

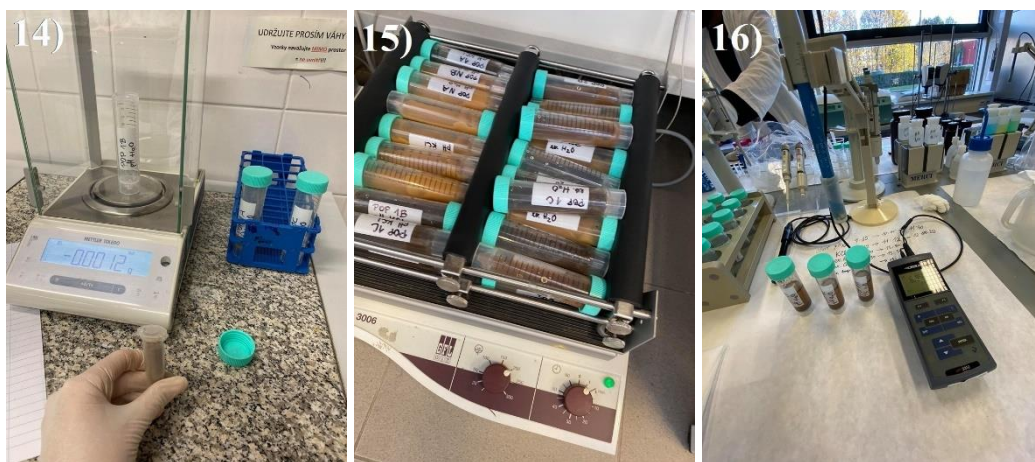
Hlavním cílem laboratorních experimentů bylo posouzení účinnosti chemické stabilizace vybraných kontaminantů v půdě pomocí kompozitních materiálů na bázi nanoželeza a biocharu. Před samotným experimentem byly nejprve zjišťovány základní půdní charakteristiky jako je pH pomocí výluhu demineralizovanou vodou a roztokem KCl. V dalším kroku byla u vzorků zjišťována vyluhovatelnost rizikových prvků z půd ošetřených stabilizačními činidly v porovnání s kontrolou (bez činidla), a to pomocí extrakce H₂O, extrakce CaCl₂ a extrakce kohoutkovou vodou.

9.3.1 Stanovení základních parametrů odebraných vzorků

Stanovení pH

1) Stanovení pH výluhu demineralizovanou vodou (ISO 10390:2005)

Do centrifugační zkumavky o objemu 50 ml bylo naváženo 5 ml (obr. č.14) každého ze vzorků POP 1, POP 2 a POP N. Následně bylo do zkumavky přidáno 25 ml demineralizované vody. Takto připravené suspenze byly hodinu třepané na třepacím zařízení (obr. č. 15) a následující hodinu byly ponechány mimo třepací zařízení pro jejich ustálení. Zkumavky byly po celou dobu uzavřené, aby se zabránilo kontaktu suspenze se vzduchem. Po uplynutí doby ustálení byly vzorky připravené k měření pH (obr. č.16)



Obr. č. 14: Navažování vzorků (foto Holá 2020)

Obr. č. 15: Vzorky na třepacím zařízení (foto Holá 2020)

Obr. č. 16: Ustálené vzorky připravené na měření pH (foto Holá 2020)

1) Stanovení pH výluhu roztokem KCl (ISO 10390:2005)

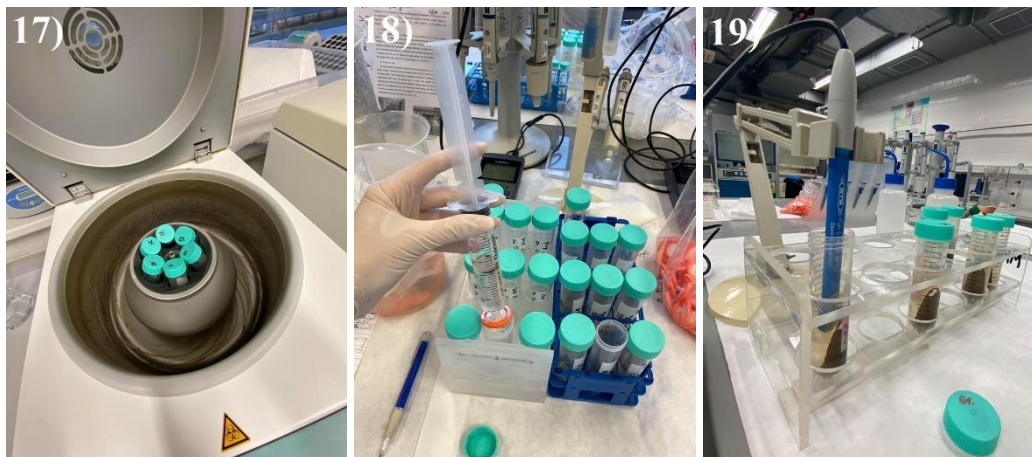
Do centrifugační zkumavky o objemu 50 ml bylo naváženo 5 ml půdy vzorků POP 1, POP 2 a POP N. Následně bylo do zkumavky přidáno 25 ml roztoku KCl, který byl připraven smícháním 37,28 g KCl a 500 ml demineralizované vody. Připravená suspenze byla hodinu třepaná na třepacím zařízení a poté byly vzorky následující hodinu ustáleny. Po uplynutí doby ustálení bylo ve vzorcích změřeno pH.

Půdní extrakce

1) Extrakce H₂O

Do centrifugační zkumavky o objemu 50 ml bylo naváženo 2,5 g +/- 0,01 g půdy vzorků z POP 1 a POP 2. Poté byla přidána demineralizovaná voda a vzorky se nechaly 3 hodiny třepat. Následně byly vzorky centrifugovány (Obr: č. 17) 10 minut při

otáčkách 5000/min. Po vyndání vzorků z centrifugy byly následně přefiltrovány přes stříkačkové filtry s velikostí pórů 0,45 μm (obr. č.18). Po filtraci bylo změřeno pH, Eh a konduktivita (obr. č. 19). Vzorky pro analýzu ICP-OES byly ředěny s použitím 2% HNO_3 , pro analýzy TOC-TC a IC byly vzorky zředěny demineralizovanou vodou.



Obr. č. 17: Centrifuga se vzorky (foto Holá 2020)

Obr. č. 18: Proces filtrace výluhů (foto Holá 2020)

Obr. č. 19: Měření pH vzorků po vyndání z centrifugy (foto Holá 2020)

2) Extrakce CaCl_2

Do centrifugační zkumavky o objemu 50 ml bylo naváženo 2,5 g \pm 0,01 g půdy vzorků z POP1 a POP2. Poté byl přidán roztok 0,01 M CaCl_2 a vzorky se nechaly 3 hodiny třepat. Tento roztok jsme si připravili smícháním 1,1098 g CaCl_2 s 1 litrem demineralizované vody. Následně byly vzorky centrifugovány 10 minut při otáčkách 5000/min. Po vyndání vzorků z centrifugy byly následně přefiltrovány přes stříkačkové filtry s velikostí pórů 0,45 μm . Po filtraci bylo změřeno pH, Eh a konduktivita. Vzorky pro analýzu ICP-OES byly ředěny s použitím 2% HNO_3 a pro analýzu TOC/TC s demineralizovanou vodou.

Stanovení retenční vodní kapacity půd

Retenční vodní kapacita půdy (WHC – Water Holding Capacity) či schopnost půdy zadržovat vodu byla zjišťována u původní nestabilizované půdy. Bylo naváženo 100 g suché a přesítované půdy (< 2 mm) bez stabilizačního činidla. Dále byla připravena nálevka a samostatně zvážena mokřý filtrační papír. Navážená půda byla vložena na mokřý filtrační papír umístěný v nálevce a postupně sycena deionizovanou vodou až do stavu nasycení (tj. moment, kdy voda začala prokapávat přes filtrační papír). Nasycená půda byla zvážena i s filtračním papírem a z rozdílů hmotností byla

vypočtena hmotnost vody, kterou je potřeba dodat ke stoprocentnímu nasycení půdy. Stanovení WHC prováděla Szimona Zarzsevszkij.

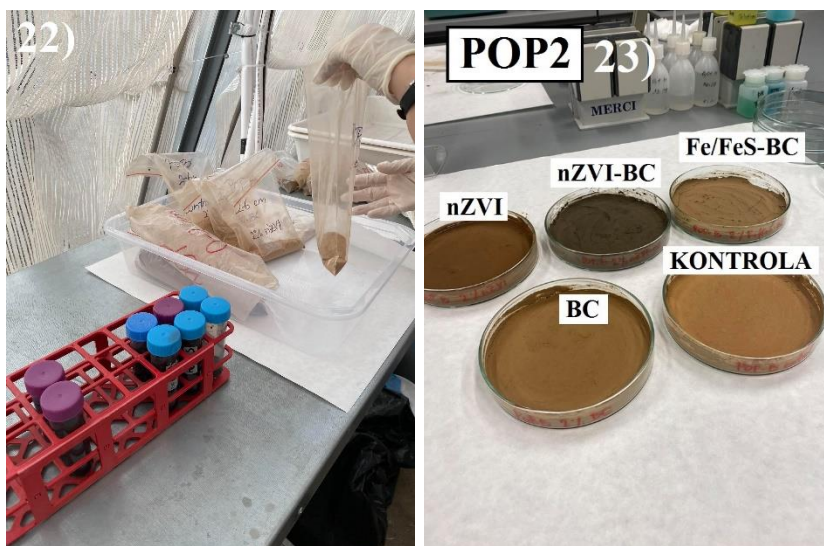
9.3.2 Inkubační experiment

Obrázky č. 20 a 21 ilustrují vzorky přesítovaných půd, připravených na navažování. Do igelitových sáčků bylo naváženo 98 g půdy, a to v pěti variantách dle schématu v Tab. č. 3. Pro vzorky půdy POP1 byly následně přidány aktivované sorbenty v poměru 2 % hmotnosti půdy (tj. 2 g nanoželeza, 2 g nZVI/BC, 2 g Fe/FeS-BC a 2 g BC) (Obr. č. 22). Stejně sorbenty byly přidány i do vzorků půdy POP2. Pro účely inkubace a simulace plného nasycení půd vodou po dešti byla každá tato směs vzorku se sorbentem zvlhčena na 100 % svojí retenční vodní kapacity. Toto zvlhčení bylo u vzorku půdy POP1 docíleno přidáním 64 g demineralizované vody (na 100 g vzorku), u vzorku POP2 pouze 37 g demineralizované vody (na 100 g vzorku). Vzorky byly pečlivě promíchány/homogenizovány a výsledná hmotnost půdních vzorků se sorbentem a vodou zaznamenána. Vzorky byly následně udržovány (inkubovány) při dané vlhkosti 100 % po dobu 10 týdnů. Na základě rozdílu hmotnosti vlivem odpařování byla průběžně doplňována demineralizovaná voda pro zachování stejné vlhkosti po celou dobu inkubace. Po uplynutí 10 týdnů byly vzorky usušeny v laboratorní sušárně při teplotě 40 °C do konstantní hmotnosti. Inkubované a usušené vzorky jsou zobrazeny na Obr. č.23, je patrné, že suspenze s kompozitem nZVI/BC má nejtmavší barvu.



Obr. č 20: Vzorky půdy POP1 a POP2 (foto Holá 2020)

Obr. č 21: Navažování vzorků POP1 a POP2 pro inkubaci (foto Holá 2020)



Obr. č 22: Smíchání sorbentu (2 hmot.%) s naváženými vzorky půdy (foto Holá 2020)

Obr. č 23: Suché vzorky půdy POP 2 v Petriho miskách připravené pro extrakce (foto Holá 2020)

Poté následovala příprava vzorků pro extrakci H_2O a extrakci $CaCl_2$, tyto dva postupy byly již detailněji popsány v kapitole 8.3.1 v části Půdní extrakce. Inkubované půdní vzorky POP1 a POP2 byly navíc extrahovány kohoutkovou vodou. Tento postup je popsán v následující kapitole, nicméně experimentální podmínky jsou totožné jako v případě extrakcí H_2O a $CaCl_2$.

9.3.3 Půdní extrakce stabilizovaných vzorků

1) Extrakce kohoutkovou vodou

Kohoutková voda byla jako extrakční činidlo použita především pro svoje složení (viz Tab. č. 4), protože obsahuje celou řadu iontů, což zvyšuje její iontovou sílu. Díky tomu více odpovídá reálným přírodním podmínkám než čistá demineralizovaná voda, která neobsahuje žádné rozpuštěné minerální látky.

Do centrifugační zkumavky o objemu 50 ml bylo naváženo 2,5 g +/- 0,01 g půdy vzorků z POP 1 a POP 2. Poté bylo přidán 50 ml kohoutkové vody a vzorky se nechaly 3 hodiny třepat. Následně byly vzorky centrifugovány 10 minut při otáčkách 5000/min. Po vyndání vzorků z centrifugy byly následně přefiltrovány přes stříkačkové filtry s velikostí pórů 0,45 μm . Po filtraci bylo změřeno pH, Eh a konduktivita.

Tabulka 4: Složení kohoutkové vody použité pro extrakci

Složení kohoutkové vody	Ca mg/L	K mg/L	Mg mg/L	Na mg/L	Si mg/L
	31,73	4,42	8,41	14,69	2,12

9.3.4 Analytické metody

ICP-OES Analýza

Optická imisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem byla využita k prvkové analýze extrahovaných vzorků půd (výluhů) pro stanovení široké škály hlavních, vedlejších i stopových prvků. Pro účely této diplomové práce byly do výsledkové a diskuzní části vybrány následující prvky: Al, As, Fe, Mn, Pb, Sb a Zn.

TOC/TC Analýza

Ve výlužích po jednotlivých extrakcích byl dále stanoven celkový uhlík (TC) a celkový rozpuštěný organický uhlík (DOC). Anorganický uhlík byl vyhodnocen jako rozdíl mezi TC a DOC. Z metodických důvodů byl organický uhlík stanoven jen ve vzorcích extrahovaných H₂O a kohoutkovou vodou.

9.3.5 Statistická analýza

Výsledky byly zpracovány pomocí korelační analýzy v programu Excel (verze 2008) za použití Pearsonova koeficientu.

10 Výsledky

10.1 Základní parametry půd a flotačního kalu

10.1.1 Výsledky měření pH

Tabulka č. 5 zahrnuje výsledné hodnoty stanovení pH v obou odebraných vrstvách půdy (POP1 a POP2) a vzorku kalu z nového odkaliště (POPN). Oba vzorky půdy vykazovaly velmi nízké pH a lze je proto označit jako kyselé půdy. Nejvyšší hodnoty pH vykazoval vzorek flotačního kalu POPN. Směrodatné odchylky byly v rozmezí 0,02–0,35.

Tabulka 5: Naměřené hodnoty pH po extrakci demineralizovanou vodou a roztokem KCl

Označení půdy	Průměr pH	
	H ₂ O	KCl
POP1	4,02	3,03
POP2	4,44	3,74
POPN	6,74	5,87

10.1.2 Výsledky jednostupňových extrakcí

V tabulce č. 6 jsou uvedeny průměrné hodnoty fyzikálně-chemických parametrů, které byly měřeny po extrakci H₂O a extrakci CaCl₂ původních odebraných vzorků. Nejvyšší průměrné pH bylo zaznamenáno u vzorku POPN, kde hodnota pH dosáhla 6,1. Ostatní vzorky vykazovaly nižší hodnoty, pH ve vzorku půdy POP1 po extrakci CaCl₂ bylo dokonce 3,3. Oxidačně redukční potenciál je významný parametr, který ovlivňuje chemické i biochemické reakce v půdě. Výsledné hodnoty Eh se pohybovaly okolo 500 mV po extrakci H₂O, zatímco po extrakci CaCl₂ bylo rozmezí širší, a to 500–660 mV (Tab. 6). Nicméně ve všech případech Eh odpovídalo oxidačním podmínkám prostředí.

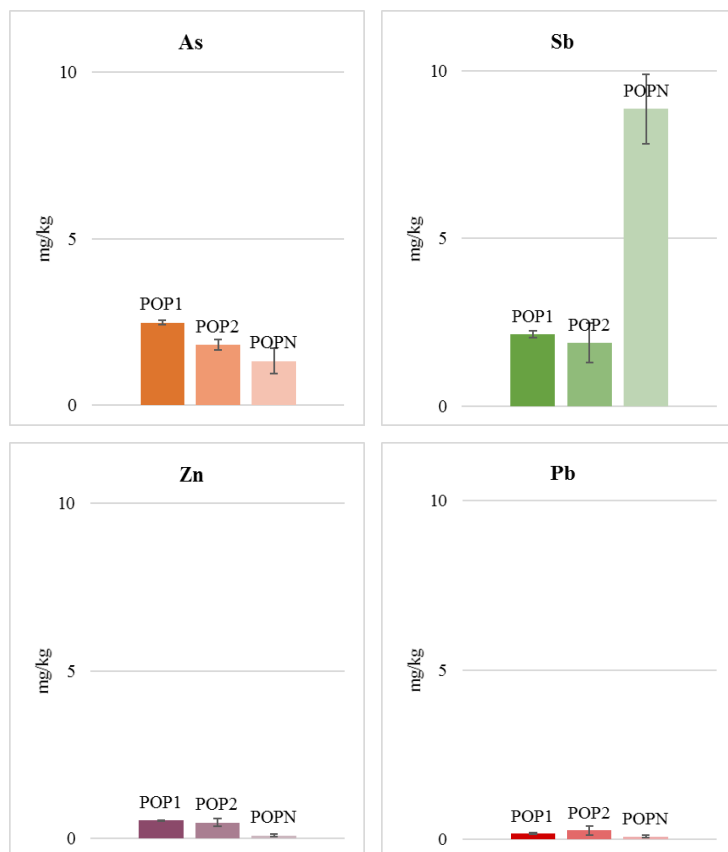
Tabulka 6.: Naměřené hodnoty pH, Eh a konduktivity po extrakci H₂O a extrakci CaCl₂

Označení půdy	ex.H ₂ O			ex.CaCl ₂		
	pH	Eh (mV)	Konduktivita (μS.cm-1)	pH	Eh (mV)	Konduktivita (mS/cm)
POP1	4,1	508	44,0	3,3	660	2,0
POP2	4,8	474	21,0	3,8	622	2,0
POP N	6,1	491	51,0	5,9	499	2,0

Vyluhovatelné koncentrace vybraných prvků v demineralizované vodě

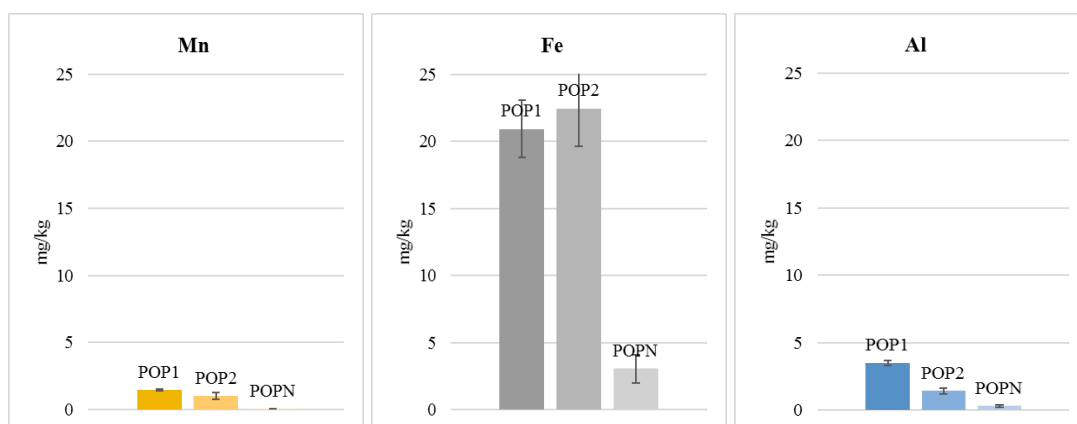
Výsledky analýzy výluhů původních (tj. neinkubovaných) vzorků POP1, POP2 a POP N jsou znázorněny na obrázcích č. 24 a č. 25. Pro vybranou sérii prvků, tj. pro všechny cílové kontaminanty (As, Sb, Pb a Zn) a vybrané hlavní prvky (Al, Fe, Mn) bylo za účelem grafického znázornění a lepšího vizuálního porovnání jednotlivých vzorků použito stejné měřítko.

Nejvyšší koncentrace Sb byla naměřena ve vzorku POP N a dosahovala hodnoty 8,87 mg/kg. Naproti tomu nejvíce As uvolnilo v půdním vzorku POP1 (2,48 mg/kg), dále POP2 (1,82 mg/kg) a nejnižší koncentrace byla ve vzorku půdy POP N (1,33 mg/kg). Uvolněné koncentrace Zn a Pb byly výrazně nižší.



Obr. č. 24.: Množství As, Sb, Zn a Pb ve výlužích POP1, POP2 a POPN po extrakci H₂O

Největší množství Fe se uvolnilo z půdního vzorku POP2 (22,5 mg/kg) a ze vzorku POP1 (20,9 mg/kg). Flotační kal POPN se z hlediska vyluhovatelnosti Fe, Mn i Al ukázal jako poměrně stabilní (obr. č. 25).

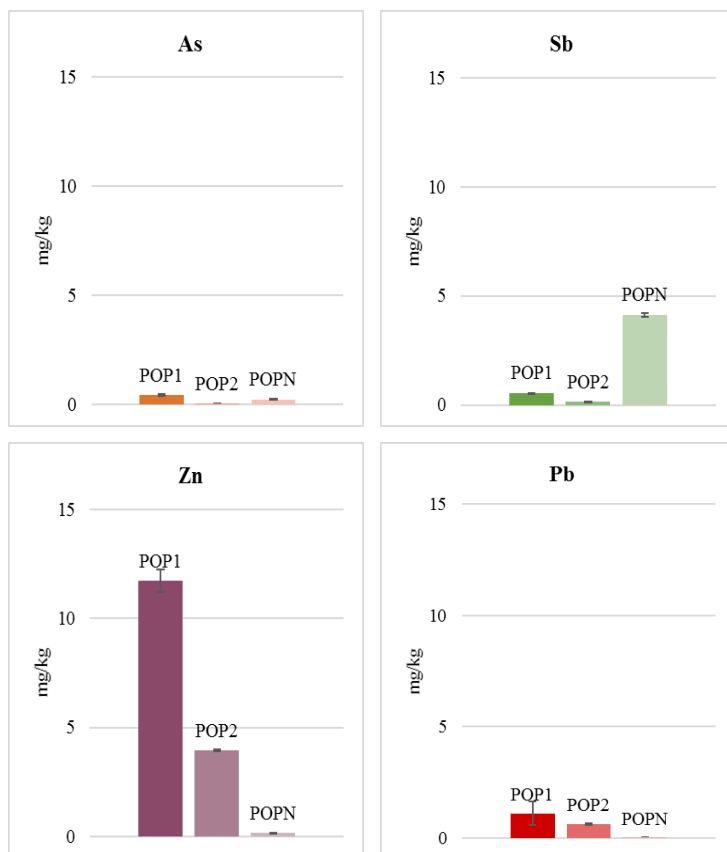


Obr. č. 25.: Množství Mn, Fe a Al ve vzorcích půdy POP1, POP2 a POPN po extrakci H₂O

Vyluhovatelné koncentrace vybraných prvků v roztoku CaCl₂

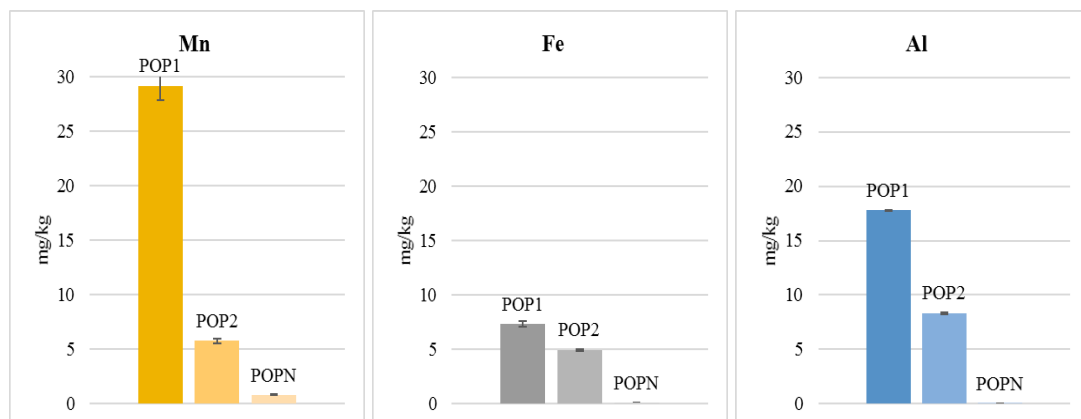
V případě extrakce CaCl₂, která slouží zejména k extrakci kovů, byla nejvyšší koncentrace naměřena u Zn, konkrétně 11,7 mg/kg ve výluhu půdy POP1 (obr. č. 26). Ve výluhu půdního vzorku POP2 byla hodnota Zn výrazně nižší (3,94 mg/kg), přestože celková koncentrace Zn je v obou vrstvách (POP1 i POP2) srovnatelná (Tab.

2). Použitím roztoku CaCl_2 dochází k většímu uvolňování Zn než u předešlé extrakce demineralizovanou vodou, protože zde dochází k výměně kationtů kovu za ionty Ca z extrakčního činidla. Pro srovnání je graficky zobrazeno i uvolněné množství Sb, kde nejvyšší koncentrace (4,14 mg/kg) byla zaznamenána ve vzorku POPN a nejnižší koncentrace (0,13 mg/kg) v půdě POP2.



Obr. č. 26.: Množství As, Sb, Zn a Pb ve vyluzích POP1, POP2 a POPN po extrakci CaCl_2

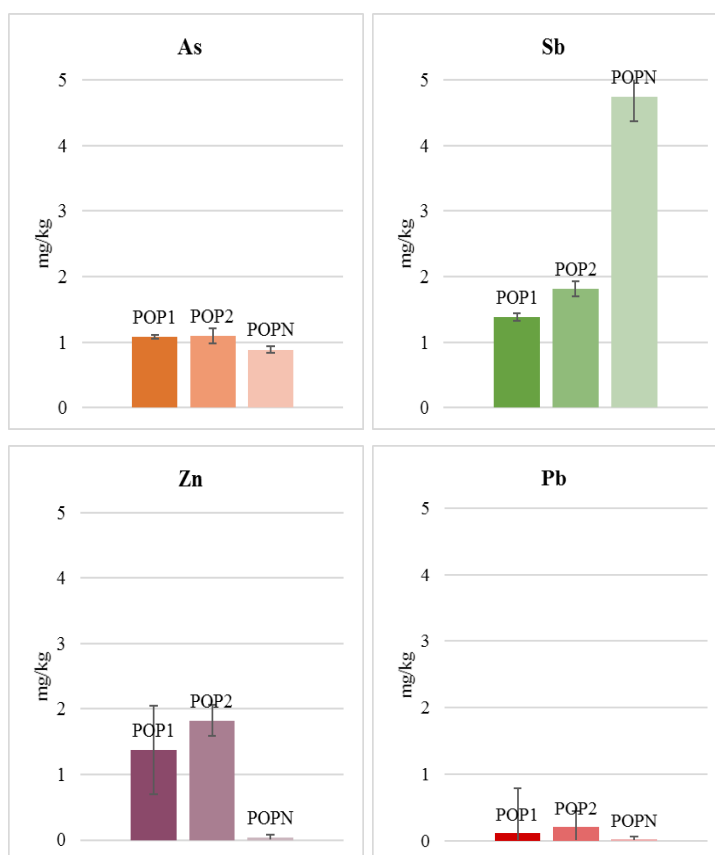
Na Obr. č. 27 vidíme nejvyšší vyluhovatelnost z půdního vzorku POP1, konkrétně u prvků Mn (29,2 mg/kg) a Al (17,8 mg/kg). Celkově nejnižší koncentrace Mn, Fe a Al byly naměřeny ve vzorku POPN, což souvisí i s výrazně nižšími celkovými koncentracemi těchto prvků ve vzorku (Tab. 2).



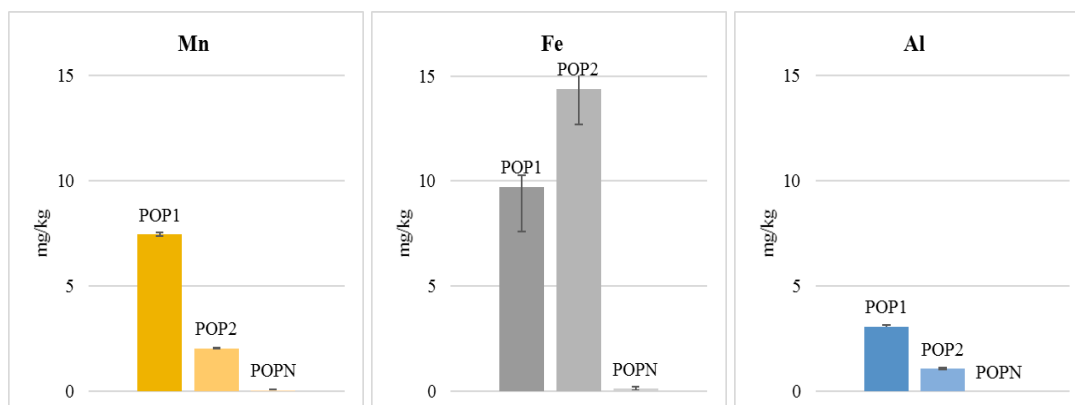
Obr. č. 27.: Množství Mn, Fe a Al ve vyluzích POP1, POP2 a POPN po extrakci CaCl_2

Vyluhovatelné koncentrace vybraných prvků v kohoutkové vodě

Nejvyšší naměřenou koncentraci ze všech rizikových prvků vykazoval Sb (4,75 mg/kg) ve výluhu vzorku POPN (obr. č. 28). V tomto vzorku bylo naopak naměřeno nejnižší množství Zn, Pb i As ze všech sledovaných vzorků. Koncentrace As však byly poměrně vyrovnané napříč vzorky (okolo 1 mg/kg). V porovnání s extrakcí demineralizovanou vodou (obr. č. 24) vykazoval prvek Zn výrazně vyšší vyluhovatelnost v kohoutkové vodě, a to 1,37 mg/kg (POP1) a 1,82 mg/kg (POP2). Tento jev opět souvisí s iontovou silou a kationtovou výměnou díky přítomnosti iontů v kohoutkové vodě. Koncentrace Pb byly řádově nižší (obr. č. 28).



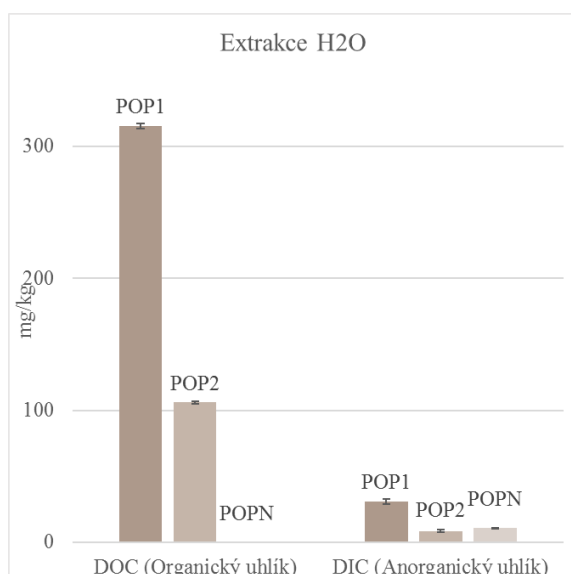
Obr. č. 28.: Množství As, Sb, Zn a Pb ve výluzech POP1, POP2 a POPN po extrakci kohoutkovou vodou



Obr. č. 29.: Množství Mn, Fe a Al ve vzorcích POP1, POP2 a POPN po extrakci kohoutkovou vodou

10.1.3 Výsledky stanovení obsahu organického a anorganického uhlíku

Z obrázku č. 30 je zřejmé, že největší množství organického uhlíku bylo uvolněno ze vzorku POP1. Tento vzorek byl odebrán ze svrchní organické vrstvy (0–2 cm) a lze tedy předpokládat, že největší množství organického uhlíku (315 mg/kg) se rozpustí právě v tomto vzorku. Ve výluhu vzorku POP2 byla koncentrace organického uhlíku třikrát nižší (tj. pouze 106 mg/kg). Ve vzorku POPN se nenachází žádný organický uhlík, pouze uhlík anorganický (11 mg/kg). Tento výsledek potvrzuje, že vzorek pochází z odkaliště novějšího původu a nedošlo zde ještě k procesu pedogeneze.



Obr. č. 30.: Naměřené množství organického/anorganického uhlíku (extrakce H₂O)

10.2 Výsledky inkubačních experimentů

10.2.1 Vliv použitých sorbentů na fyzikálně-chemické parametry půd

V tabulce č. 7 je uvedeno srovnání hodnot pH, Eh a konduktivity všech inkubovaných vzorků s přidáním sorbentem, a to po extrakci H₂O, extrakci CaCl₂ a kohoutkovou vodou. Nanoželezo významně zvýšilo pH, dle porovnání s pH kontrolního vzorku z hodnoty 4,7 na 5,8 (POP2). Naopak přidáním 2 % Fe/FeS-BC hodnota pH výrazně klesla, a to až na hodnotu 3,1 (POP2). Hodnoty pH byly obecně vyšší v případě svrchní vrstvy POP1 v porovnání s vrstvou POP2.

Tabulka 7: Porovnání a rozdělení hodnot pH, Eh a konduktivity podle extrakcí inkubovaných vzorků

Vzorek		ex.H ₂ O			ex.CaCl ₂			ex. Kohoutkovou vodou			
		pH	Eh (mV)	Konduktivita (μS.cm-1)	pH	Eh (mV)	Konduktivita (mS/cm)	pH	Eh (mV)	Konduktivita (μS.cm-1)	
POP1	1	2% nZVI	5,6	303	87,9	4,2	303	2,3	5,3	250	338
	2	2% nZVI-BC	5,4	297	68,8	4,1	328	2,3	5,1	277	307
	3	2% Fe/FeS-BC	4,4	288	185	3,8	334	2,4	4,6	273	415
	4	2% BC	5,2	251	58,2	4,0	331	2,3	4,9	257	291
	5	kontrolní	4,9	286	56,4	3,8	375	2,3	4,8	297	289
POP2	1	2% nZVI	5,8	257	55,4	4,7	292	2,3	5,8	239	291
	2	2% nZVI-BC	5,4	284	41,3	4,3	337	2,3	5,8	287	289
	3	2% Fe/FeS-BC	3,1	444	305	3,0	454	2,5	3,8	383	495
	4	2% BC	4,7	343	32,3	3,8	419	2,3	5,3	301	273
	5	kontrolní	4,7	345	29,2	3,7	429	2,3	5,3	286	273

10.2.2 Vliv použitých sorbentů na vyluhovatelnost vybraných rizikových a hlavních prvků z půd

V této kapitole jsou porovnávány koncentrace vybraných prvků uvolněných z půdy v závislosti na použitém sorbentu. Výsledná data jsou rozdělena do kapitol podle typu extrakce a podkapitol podle vybrané půdy, tedy POP1 a POP2.

Vyluhovatelné koncentrace vybraných prvků v demineralizované vodě

Z Obr. č. 31 je patrné, že v případě BC došlo k významné mobilizaci Sb. Naměřené množství Sb ve vzorku bylo 34,4 mg/kg, zatímco z kontrolní půdy bez přidaného činidla se uvolnilo 26,2 mg/kg. Nejúčinnějším sorbentem Sb se jeví Fe/FeS-BC.

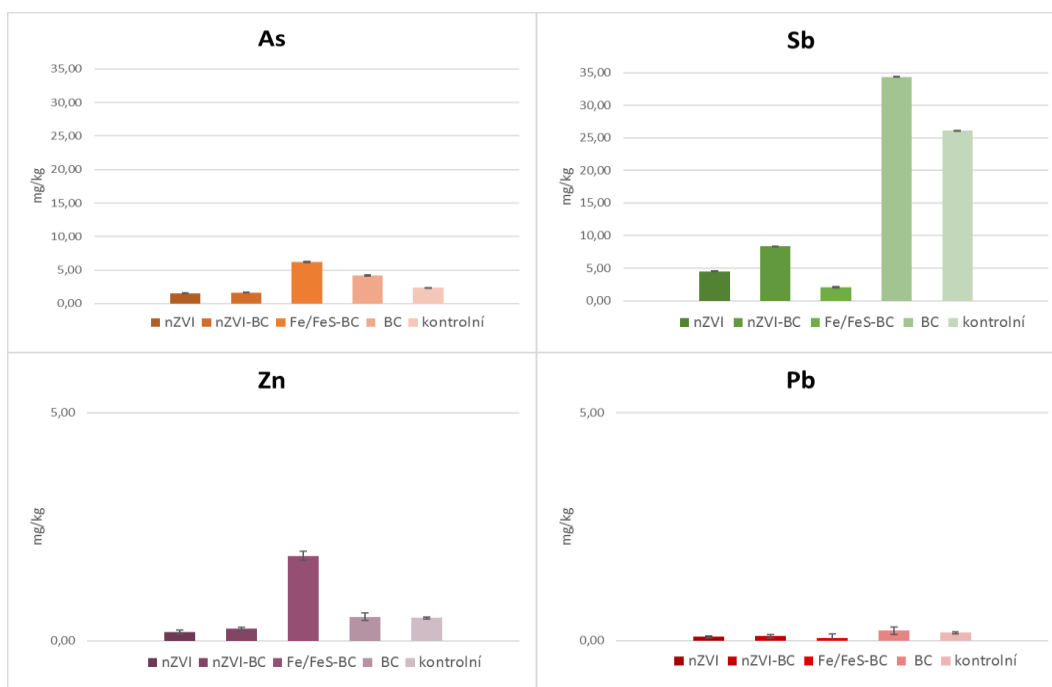
Naopak jako nejméně účinným sorbentem se Fe/FeS-BC projevil v případě rizikových prvků As a Zn, u kterých se v porovnání s kontrolní půdou zvýšila koncentrace As z 2,4 mg/kg na 6,23 mg/kg a u Zn z 0,5 mg/kg na 1,86 mg/kg. U tohoto sorbentu zároveň docházelo k vyplavování hlavních prvků Mn a Fe.

Nejnižší koncentrace u všech sledovaných prvků (Obr. č. 31 a 32) byly v porovnání s kontrolním vzorkem pozorovány ve vzorcích s přidaným sorbentem nZVI a nZVI-BC. V případě As, Zn a Pb byla účinnost obou sorbentů poměrně vyrovnaná. Nejnižší množství Fe bylo naměřeno v půdě ošetřené kompozitním materiálem nZVI-BC (12,4 mg/kg).

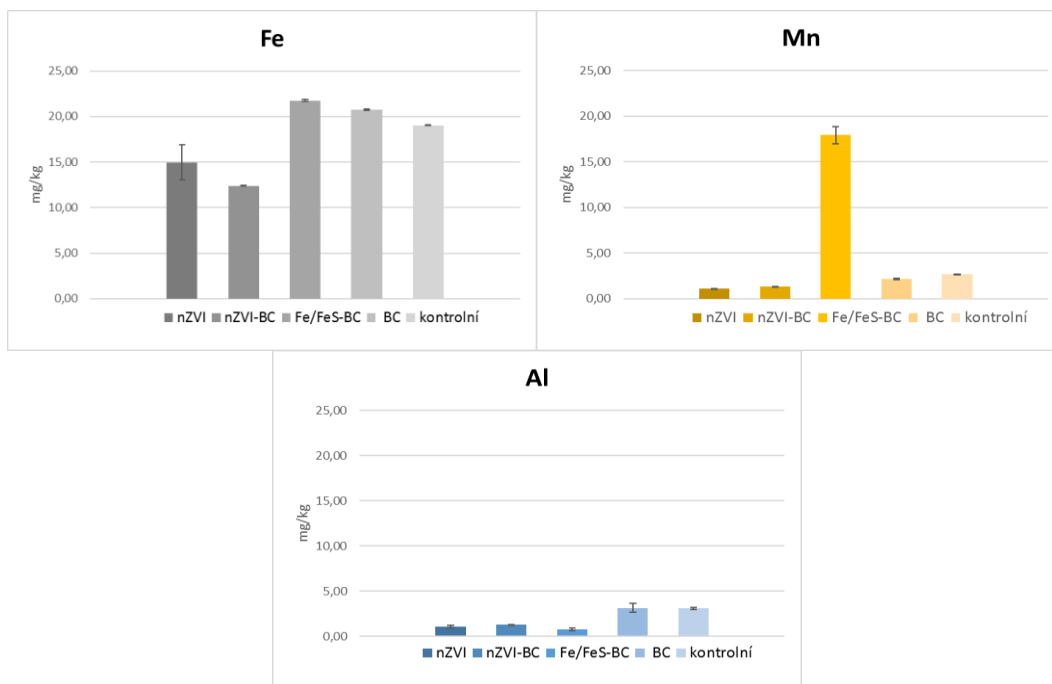
V práci Fan et al. (2020) porovnávali účinnost nZVI, nZVI-BC a BC na dvou kontaminovaných půdách As pocházejících z Číny. Byla zjištěna intenzivní zvýšená mobilita As v půdě s přidáním BC, což koresponduje i s výsledky této diplomové práce. Toto chování lze připsat jednak tomu, že BC obecně zvyšuje pH půdy, což zvyšuje elektrostatický odpor, který vede ke zvýšení mobility As, a jednak faktu, že mohlo dojít k uvolňování DOC. Obecně by většina BC připraveného pyrolýzou mohla zvýšit pH půdy v důsledku uvolňování alkalických solí, jako je K a Ca, do půdy. Naopak při použití nZVI a nZVI-BC autoři pozorovali snížení koncentrace As, a to zejména v případě sorbentu nZVI-BC, který vykazoval nejvyšší schopnost imobilizace As. (Fan et al., 2020) Podobně i v této práci vedla aplikace nZVI a kompozitu nZVI-BC ke snížení vyluhovatelnosti As i dalších kontaminantů.

Sorbent Fe/FeS-BC, jak již bylo zmíněno, se pro použití v půdním prostředí ukázal v této práci jako velmi kontroverzní a méně vhodný pro stabilizaci. Nicméně studie Zhang et al. (2018) uvádí, že Fe/FeS-BC je účinný při odstraňování kontaminantů ve vodě. Autoři ve své práci studovali organické znečištění a uvádějí, že rychlost degradace TCE byla 40krát vyšší v případě Fe/FeS-BC než u samotného nZVI. (Zhang et al., 2018)

POP1



Obr. č. 31.: Množství As, Sb, Zn a Pb ve vyluzích POP1(0–2 cm) s jednotlivými sorbenty po extrakci H₂O

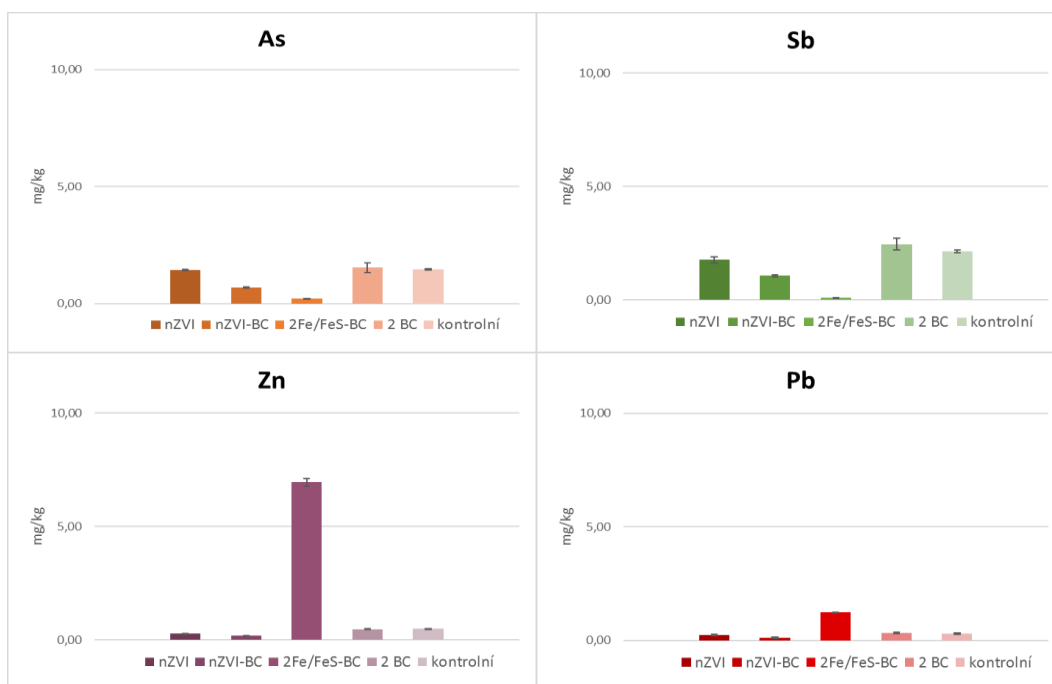


Obr. č. 32.: Množství Fe, Mn a Al ve vyluzích POP1(0–2 cm) s jednotlivými sorbenty po extrakci H₂O

Ze vzorku POP2 (2–6 cm) se nejvíce uvolňoval Zn (Obr. č. 33) po ošetření kompozitním materiálem Fe/FeS-BC, kde koncentrace Zn dosahovala hodnoty 6,94 mg/kg. K významnému zvýšení mobility vlivem aplikace Fe/FeS-BC došlo i u Pb, které bylo naměřeno v koncentraci 1,23 mg/kg. Tento sorbent (Fe/FeS-BC) naopak prokázal nejlepší účinnost u prvků As a Sb, kde se koncentrace na rozdíl od kontrolního vzorku (1,47 a 2,14 mg/kg) snížila až na hodnoty 0,21 mg/kg a 0,08 mg/kg. Stojí za pozornost zmínit, že účinnost tohoto sorbentu v půdním vzorku POP1 (0–2 cm) se prokázala pouze v případě Sb, zatímco As byl naopak mobilizován (viz Obr. č.31).

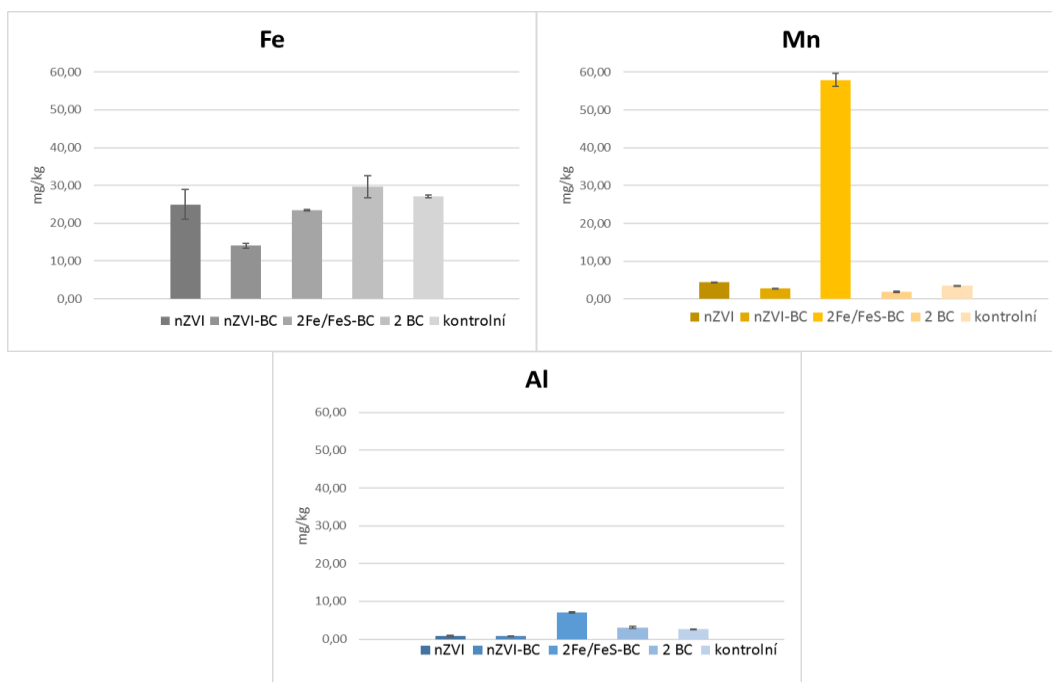
Kompozit nZVI-BC byl vždy účinný v záchytu kontaminantů (As, Sb, Zn, Pb) v porovnání s kontrolou.

POP2



Obr. č. 33.: Množství As, Sb, Zn a Pb ve výluzích POP2 (2–6 cm) s jednotlivými sorbenty po extrakci H₂O

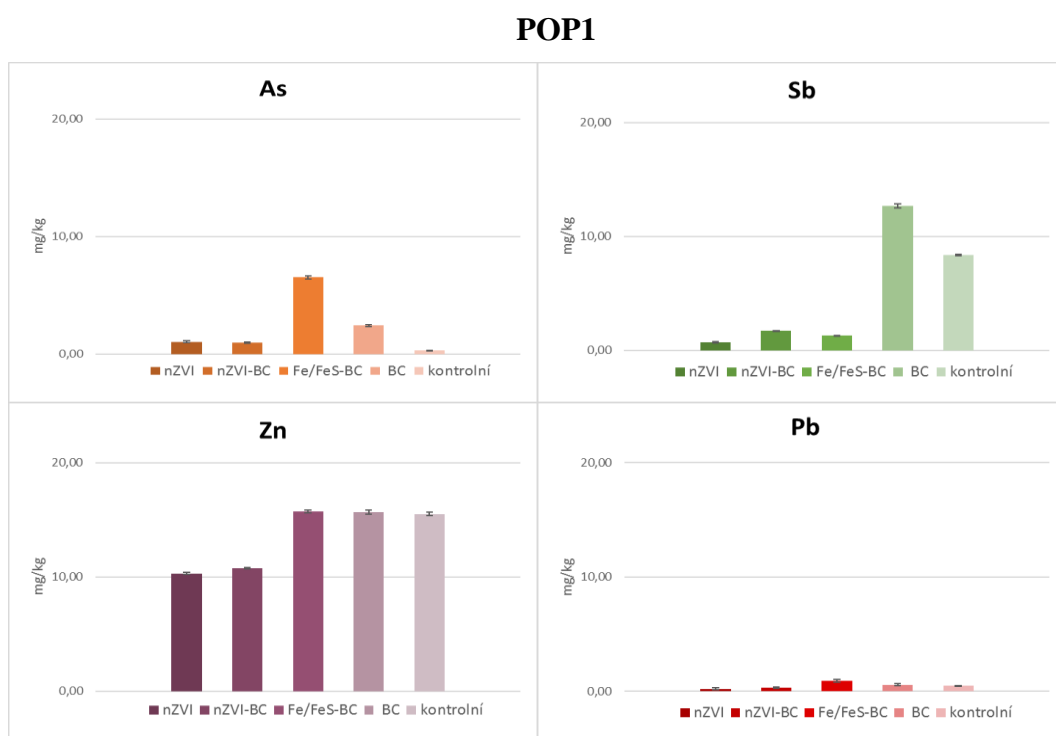
Podobně jako v případě POP1 v půdním vzorku POP2 došlo k významné mobilizaci Mn po přidání Fe/FeS-BC (Obr. č. 34), koncentrace Mn dosahovaly 57,9 mg/kg. Vyluhovatelnost Fe ze vzorků ošetřených sorbenty na bázi železa (nZVI, nZVI-BC, Fe/FeS-BC) byla srovnatelná nebo nižší v porovnání s kontrolním vzorkem.



Obr. č. 34.: Množství Fe, Mn a Al ve výluzích POP2 (2–6 cm) s jednotlivými sorbenty po extrakci H₂O

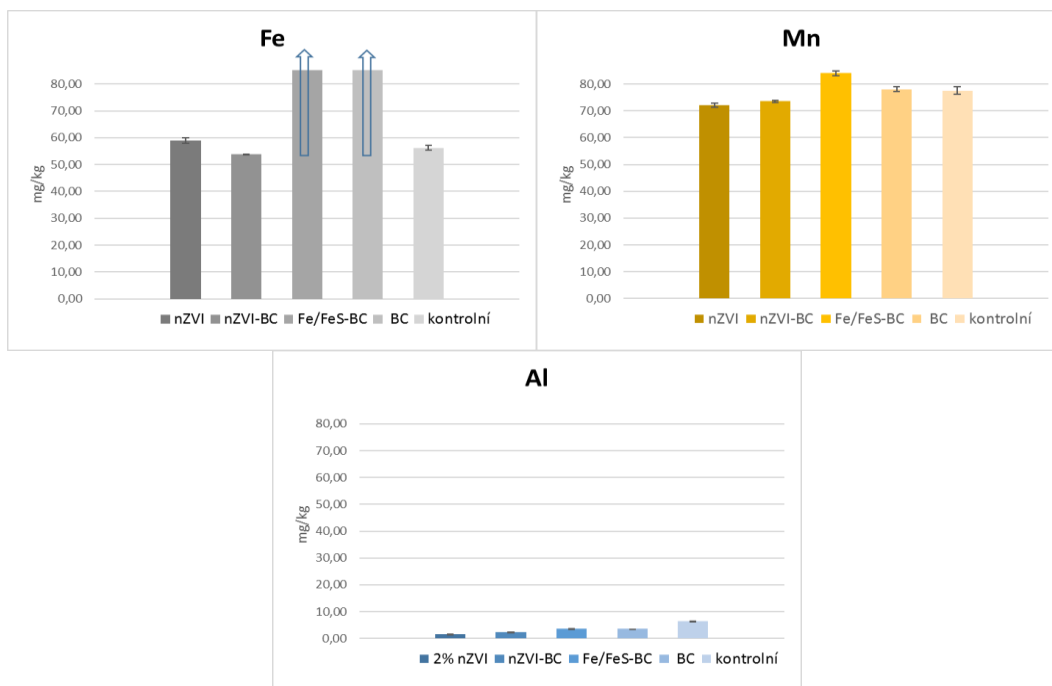
Vyluhovatelné koncentrace vybraných prvků v roztoku CaCl₂

Nejvyšší vyluhovatelné koncentrace v roztoku CaCl₂ byly pozorovány u Zn (Obr. č. 35). Pouze sorbent nZVI a jeho kompozit nZVI-BC výrazně snížily mobilizaci tohoto prvku. Naměřená hodnota koncentrace Zn v půdním výluhu vzorku POP1 s přidaným činidlem nZVI byla 10,3 mg/kg, u kompozitu nZVI-BC byla koncentrace 10,8 mg/kg. Nejvyšší koncentrace As dosáhla hodnoty 6,52 mg/kg v půdním výluhu vzorku s přidaným činidlem Fe/FeS-BC. V případě Sb se zvýšila potencionální vyluhovatelnost až na 12,7 mg/kg z půdního vzorku ošetřeného BC. Všechny sorbenty na bázi železa byly v záchytu Sb účinné (v porovnání s kontrolou).



Obr. č. 35.: Množství As, Sb, Zn a Pb ve výluzích POP1 (0–2 cm) s jednotlivými sorbenty po extrakci CaCl₂

Nejvíce Fe bylo uvolněno z půdního vzorku POP1 s přidanými sorbenty Fe/FeS-BC (183 mg/kg) a BC (120 mg/kg) (obr. č. 36). Vyluhovatelnost Mn byla poměrně vysoká a vyrovnaná, nejvyšší množství Mn bylo mobilizováno ze vzorku Fe/FeS-BC (84 mg/kg).



Obr. č. 36.: Množství Fe, Mn a Al ve vyluzích POP1 (0–2 cm) s jednotlivými sorbenty po extrakci CaCl_2

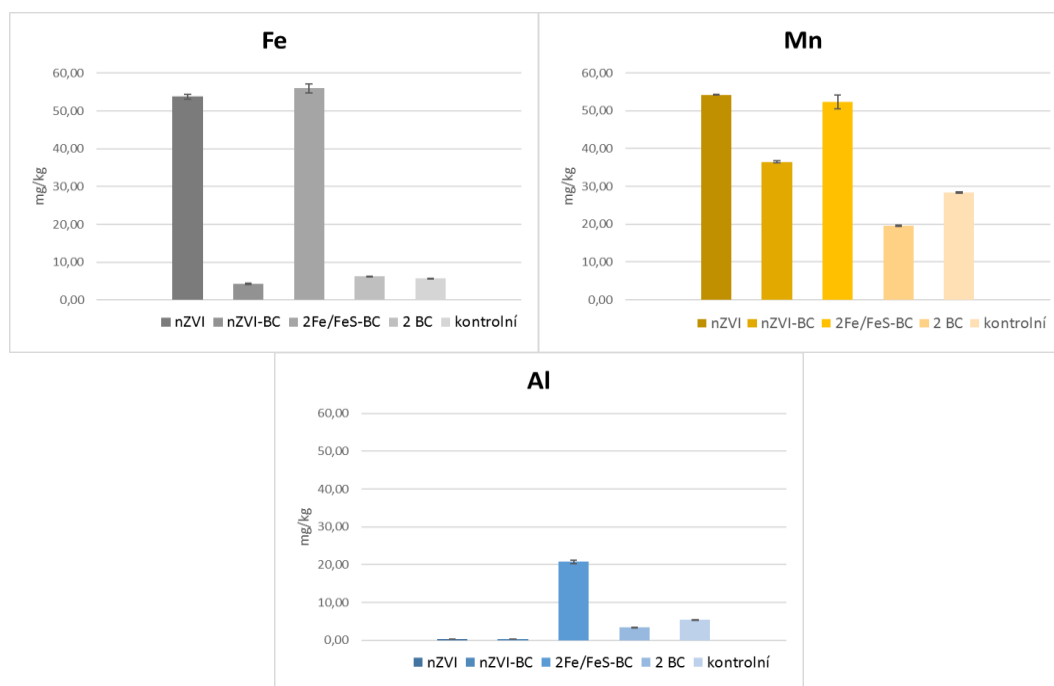
Také u půdního vzorku POP2 byly nejvyšší vyluhovatelné koncentrace pozorovány u Zn (obr. č. 37), a to zejména ve výluhu půdy ošetřené Fe/FeS-BC (7,16 mg Zn/kg). Zároveň bylo také mobilizováno Pb (3,61 mg/kg). Naopak nejnižší koncentrace Zn i Pb byly naměřeny ve vzorku s přidaným kompozitem nZVI-BC. Zinek se v kontrolním vzorku půdy uvolnil v naměřeném množství 4,85 mg/kg.

POP2



Obr. č. 37.: Množství As, Sb a Zn ve vyluzích POP2 (2–6 cm) s jednotlivými sorbenty po extrakci CaCl_2

Při extrakci CaCl_2 došlo opět ke zvýšení vyluhovatelnosti Fe (56 mg/kg), Mn (52,4 mg/kg) i Al (20,7 mg/kg) po aplikaci Fe/FeS-BC v porovnání s kontrolou (5,7 mg Fe/kg, 28,3 mg Mn/kg, 5,43 mg Al/kg). V případě půdního vzorku s přidaným sorbentem nZVI byla vyluhovatelná koncentrace Fe (53,8 mg/kg) i Mn (54,3 mg/kg) srovnatelná s použitým Fe/FeS-BC.



Obr. č. 38.: Množství Fe, Mn a Al ve výluzích POP2 (2–6 cm) s jednotlivými sorbenty po extrakci CaCl_2

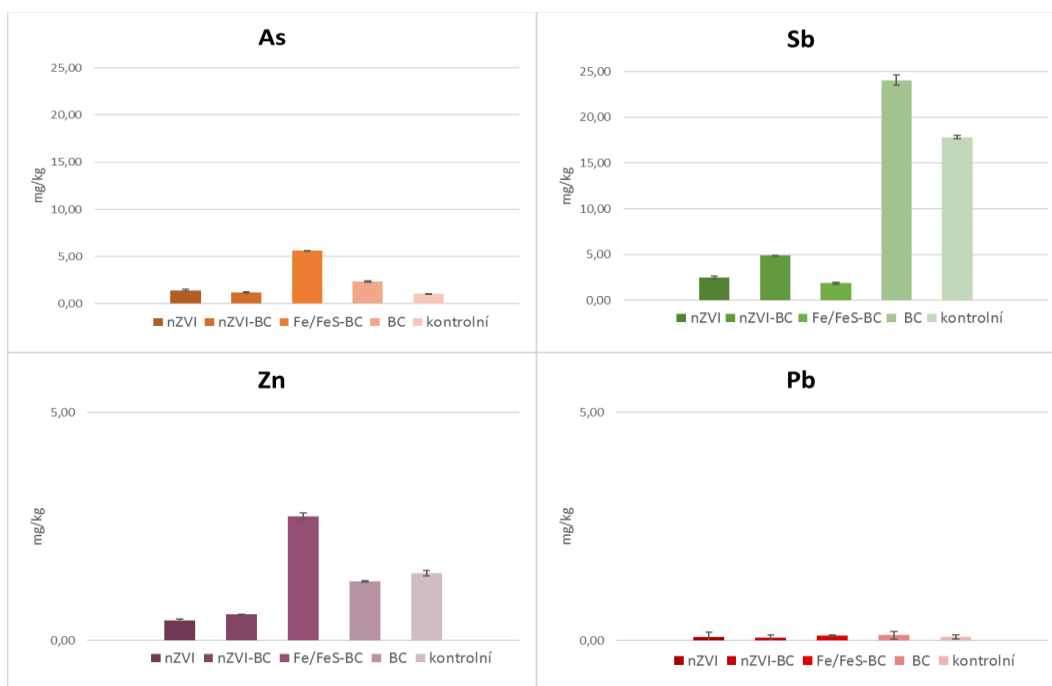
Vyluhovatelné koncentrace vybraných prvků kohoutkovou vodou

Na Obr. č. 39 je vidět velmi podobný trend koncentrací rizikových prvků jako u předešlé extrakce demineralizovanou vodou na Obr. č. 31. V případě výluhu kohoutkovou vodou jsou výsledné hodnoty koncentrací podstatně nižší.

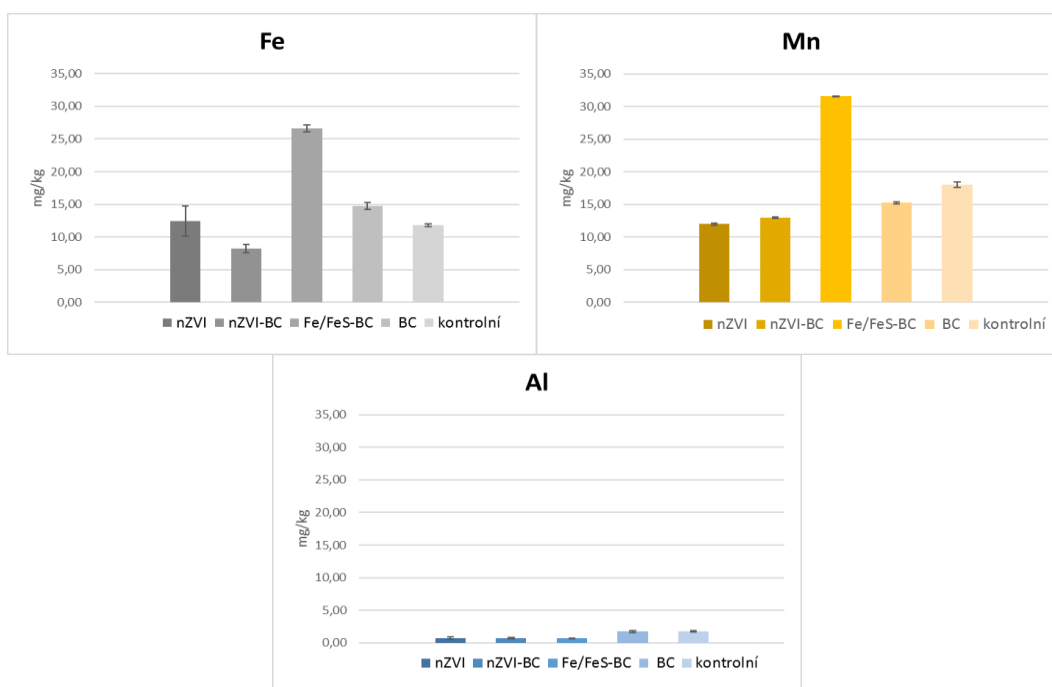
V případě půdního vzorku POP1 bylo u sledovaných prvků As, Sb, Zn a Pb zjištěno, že jako nejúčinnější sorbent pro snížení jejich mobilizace je nZVI-BC .. K významnému snížení došlo u Sb, kde v půdním výluhu vzorku s nZVI-BC byla koncentrace 4,87 mg/kg, zatímco bez použití sorbentu se uvolnilo 17,9 mg Sb/kg. V případě použití činidla Fe/FeS-BC došlo u některých rizikových prvků k jejich zvýšené vyluhovatelnosti, a to u As (5,59 mg/kg) a Zn (2,27 mg/kg) Naopak ke snížení koncentrace vlivem tohoto činidla došlo u Sb (1,89 mg/kg).

I ve výluzích kohoutkovou vodou došlo v případě půdního vzorku POP1 ošetřeného Fe/FeS-BC ke zvýšení koncentrací prvků Mn (31,6 mg/kg) a Fe (26,6 mg/kg) (Obr. č. 41).

POP1



Obr. č. 39.: Množství As, Sb, Zn a Pb ve vyluzích POP1 (0–2 cm) s jednotlivými sorbenty po extrakci kohoutkovou vodou

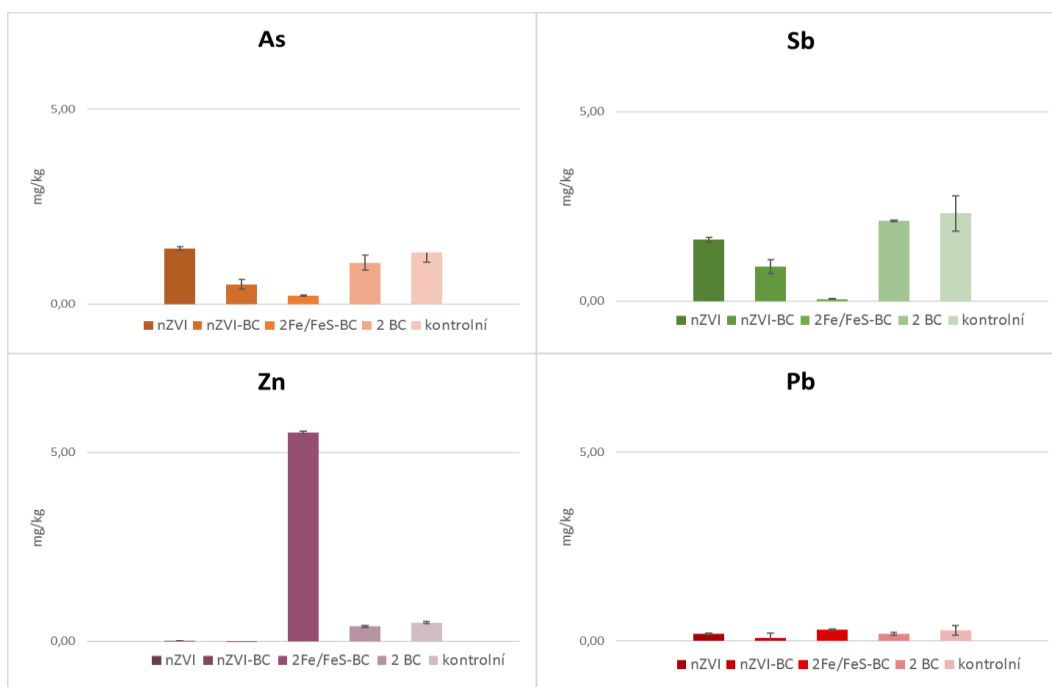


Obr. č. 40.: Množství Fe, Mn a Al ve vyluzích POP1 (0-2 cm) s jednotlivými sorbenty po extrakci kohoutkovou vodou

Na Obr. č. 41 je opět velmi podobný trend vyluhovatelných koncentrací rizikových prvků jako u extrakce demineralizovanou vodou na Obr. č. 33. V případě vyluhu kohoutkovou vodou vzorku půdy POP2 jsou výsledné hodnoty koncentrací podstatně nižší.

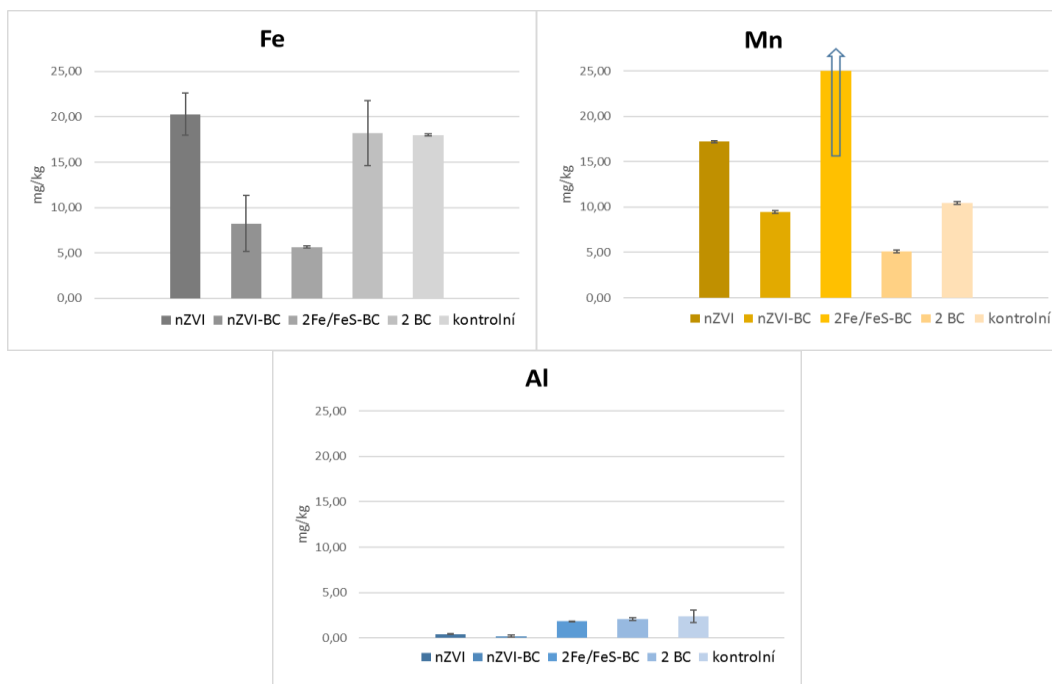
Nejnižší koncentrace prvků As (0,21 mg/kg) a Sb (0,06 mg/kg) byly naměřeny v půdním výluhu vzorku ošetřeného Fe/FeS-BC. Tento sorbent byl velmi účinný u prvků As a Sb, naopak způsobil zvýšenou vyluhovatelnost Zn (5,53 mg/kg), v porovnání s kontrolním vzorkem (0,49 mg Zn/kg) je toto zvýšení enormní.

POP2



Obr. č. 41.: Množství As, Sb, Zn a Pb ve výluzích POP2 (2–6 cm) s jednotlivými sorbenty po extrakci kohoutkovou vodou

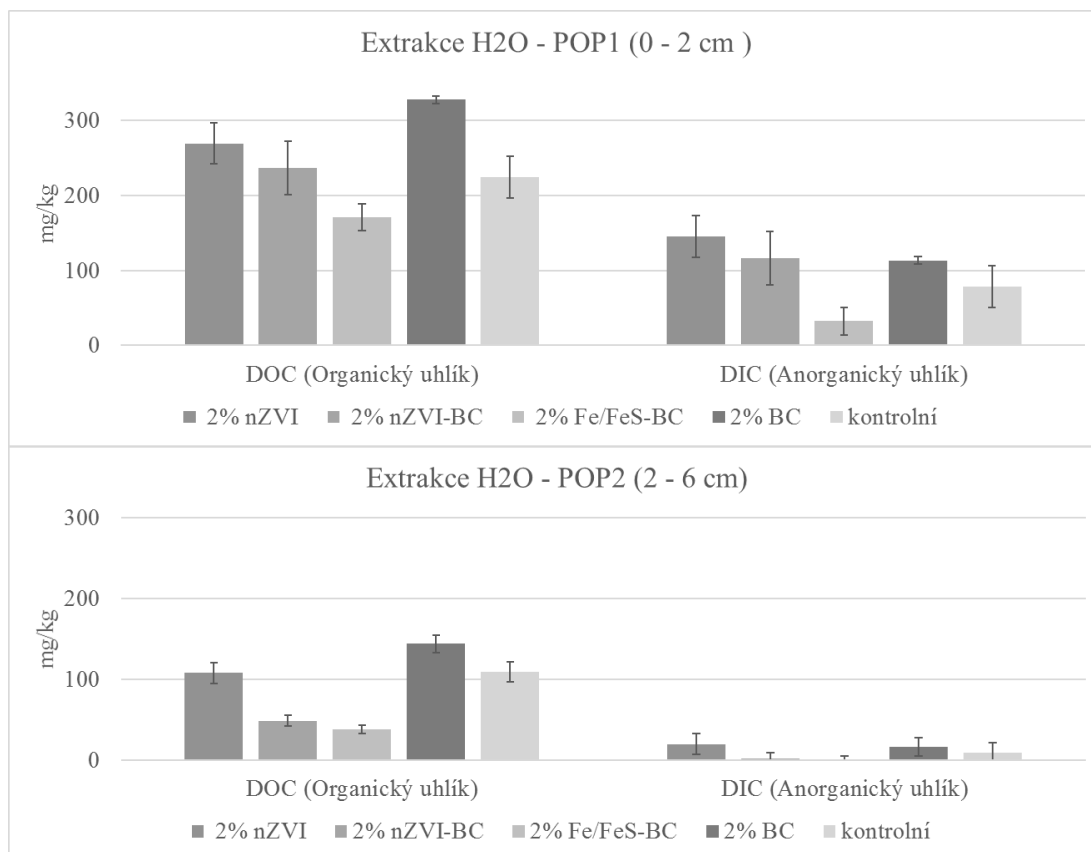
Z Obr. č. 42 je patrné, že v případě Fe došlo k vyšší mobilizaci v půdě ošetřené nZVI (20,3 mg/kg) a BC (18,2 mg/kg), v případě Mn v půdě ošetřené Fe/FeS-BC (52,5 mg/kg) a nZVI (17,2 mg/kg).



Obr. č. 42.: Množství Fe, Mn a Al ve výluzech POP2 (2–6 cm) s jednotlivými sorbenty po extrakci kohoutkovou vodou

10.2.3 Výsledky stanovení obsahu organického a anorganického uhlíku

Obrázek č. 43 představuje množství rozpuštěného organického a anorganického uhlíku po extrakci H₂O v půdě POP1 a POP2 znázorněného podle druhu použitého sorbentu. Největší množství celkového organického uhlíku je, jak už bylo zmíněno, ve vzorku POP1, který byl odebrán ze svrchní vrstvy půdy. Nejvyšší koncentrace rozpuštěného organického uhlíku byla zaznamenána ve vzorku půdy s použitým sorbentem BC (327 mg/kg) a nejméně organického uhlíku bylo ve výluhu půdy ošetřené Fe/FeS-BC (171 mg/kg). Rozpuštěného anorganického uhlíku bylo nejvíce ve vzorku upraveném nZVI (145 mg/kg). V případě vzorku půdy POP2 je vidět podobný trend obsahu organického/anorganického uhlíku jako v půdě POP1, pouze absolutní koncentrace jsou nižší. Nejvyšší naměřené množství organického uhlíku bylo ve výluhu vzorku půdy s přidáním sorbentu BC, a to 144 mg/kg. V půdě ošetřené nZVI bylo množství rozpuštěného organického uhlíku 108 mg/kg a anorganického uhlíku 20 mg/kg.



Obr. č. 43: Množství organického/anorganického uhlíku ve výluzích POP1 a POP2 s jednotlivými sorbenty (extrakce H₂O)

10.2.4 Výsledky korelační analýzy

Výsledky korelace pH s vybranými prvky

Hodnoty korelačních koeficientů (Tab. č.8) prokázaly některé významné závislosti mezi pH a sledovanými kontaminanty. Výpočty byly provedeny zvlášť pro vzorek POP1 a POP2, započítány byly hodnoty pro jednotlivé sorbenty použité pro daný půdní vzorek. Z tabulky je patrné, že jednotlivé půdní vrstvy vykazují odlišnou půdní reakci.

Koncentrace Zn ve výluzích půdy POP1 i POP2 významně negativně koreluje s hodnotou pH ($r = -0,91$). Vliv pH na mobilitu Zn je tedy významný, s vyšším pH se zvyšuje sorpční schopnost půdy, respektive snižuje vyluhovatelnost Zn. Arsen v půdním vzorku POP1, který byl extrahován demineralizovanou vodou a kohoutkovou vodou negativně koreluje ($r = -0,85$; $r = -0,70$) s hodnotu pH. Bylo zjištěno, že použití sorbentu Fe/FeS-BC v témže vzorku půdy výrazně snížilo pH, tím výrazně zvýšil mobilitu As. Olovo negativně koreluje ($r = -0,92$; $r = -0,85$; $r = 0,72$) s pH u všech extrakcí v půdním vzorku POP2. U prvku Sb nebyla zjištěna žádná významná korelace s hodnotou pH.

Tabulka č.8: Výsledky korelační analýzy hodnot pH s koncentracemi prvků po extrakci H₂O, CaCl₂ a kohoutkovou vodou

Extrakce H₂O	As	Sb	Zn	Pb
Pearsonův korelační koeficient	r	r	r	r
pH POP1	-0,85	0,03	-0,91	0,13
pH POP2	0,64	0,59	-0,91	-0,92

Extrakce CaCl₂	As	Sb	Zn	Pb
Pearsonův korelační koeficient	r	r	r	r
pH POP1	-0,33	-0,22	-0,78	-0,69
pH POP2	0,55	0,39	-0,76	-0,85

Extrakce kohoutkovou vodou	As	Sb	Zn	Pb
Pearsonův korelační koeficient	r	r	r	r
pH POP1	-0,70	-0,15	-0,95	-0,42
pH POP2	0,65	0,62	-0,98	-0,72

Výsledky korelace Fe s vybranými prvky

Tabulka č. 9 zachycuje výsledky korelace Fe s cílovými kontaminanty, neboť rozpouštění/srážení oxidů Fe významným způsobem ovlivňuje záchyt rizikových prvků z prostředí. Výpočty byly provedeny zvlášť pro vzorek POP1 a POP2, započítány byly hodnoty pro jednotlivé sorbenty použité pro daný půdní vzorek. Hodnoty vyloužených koncentrací As v půdním výluhu vzorku POP1 po extrakci H₂O ($r = 0,85$), extrakci CaCl₂ ($r = 0,97$) a extrakci kohoutkovou vodou ($r = 0,97$) pozitivně korelují s koncentrací Fe. Jinými slovy čím více Fe se rozpustí a uvolní do roztoku, tím se uvolní i vyšší množství As.

Tabulka č.9: Výsledky korelační analýzy množství Fe s koncentracemi prvků po extrakci H₂O, CaCl₂ a kohoutkovou vodou

Extrakce H ₂ O	As	Sb	Zn	Pb
Pearsonův korelační koeficient	r	r	r	r
Množství Fe mg/kg POP1	0,85	0,38	0,70	0,30
Množství Fe mg/kg POP2	0,60	0,56	0,00	0,14

Extrakce CaCl ₂	As	Sb	Zn	Pb
Pearsonův korelační koeficient	r	r	r	r
Množství Fe mg/kg POP1	0,97	0,02	0,63	0,92
Množství Fe mg/kg POP2	0,59	-0,37	0,74	0,60

Extrakce kohoutkovou vodou	As	Sb	Zn	Pb
Pearsonův korelační koeficient	r	r	r	r
Množství Fe mg/kg POP1	0,97	-0,24	0,90	0,71
Množství Fe mg/kg POP2	0,99	0,93	-0,64	0,13

Výsledky korelace rozpuštěného organického uhlíku s vybranými prvky

Významná pozitivní korelace s množstvím rozpuštěného uhlíku byla pozorována dle Personova korelačního koeficientu u prvků As ($r = 0,94$) a (Sb = 0,94) v případě výluhů demineralizovanou vodou, a to pouze ve spodní vrstvě půdy (POP2). Rozpuštěná organická hmota snižuje retenci některých prvků.

Tabulka č.10: Výsledky korelační analýzy množství rozpuštěného organického uhlíku s koncentracemi prvků po extrakci H₂O a kohoutkovou vodou

Extrakce H ₂ O	As	Sb	Zn	Pb
Pearsonův korelační koeficient	r	r	r	r
Množství DOC POP1	-0,33	0,64	-0,67	0,71
Množství DOC POP2	0,94	0,94	-0,61	-0,49

Extrakce kohoutkovou vodou	As	Sb	Zn	Pb
Pearsonův korelační koeficient	r	r	r	r
Množství DOC POP1	0,69	-0,18	0,37	0,46
Množství DOC POP2	0,33	-0,04	0,35	0,35

11 Diskuse

11.1 Vliv půdních charakteristik na vyluhovatelnost rizikových prvků

Vliv půdní reakce na chování rizikových prvků byl prokázán v mnoha pracích. Z některých (Podlešáková et al., 2001) vyplývá negativní korelace půdní reakce s mobilitou rizikových prvků v půdě. Mobilní rizikové prvky (Zn) vykazují obecně známou závislost na změně pH a reagují i na jeho malé změny. Vliv půdní reakce na chování nemobilních rizikových prvků (Pb) je méně významný a ke zvýšení jejich mobility je třeba většího poklesu pH. Arsen vykazuje se změnou pH přímou korelaci. (Mahimairaja et al., 2005)

Pomocí třech různých extrakcí (demineralizovanou vodou, CaCl_2 , kohoutkovou vodou) bylo zjištěno, že acidita přímo ovlivňuje změnu forem prvků v jednotlivých extraktech. Naměřené pH ve vzorcích půdy po výluhu H_2O pro POP1, POP2 a POPN bylo 4,1, 4,8 a 6,1. Extrakcí CaCl_2 byly tyto hodnoty podstatně nižší, POP1 3,3, POP2 3,8 a POPN 5,9. Z naměřených koncentrací prvků je vztah vůči změnám pH prokazatelný. Například koncentrace As ve vodném výluhu (extrakce H_2O) půdního vzorku POP1 byly následující: 2,48 mg/kg, POP2 1,82 mg/kg a POPN 1,33. Antimonu se nejvíce uvolnilo ze vzorku POPN (8,87 mg/kg), který vykazoval nejvyšší pH. Na příkladu Sb je vidět odlišný trend závislosti na pH oproti mobilním kovům. Zatímco koncentrace Zn s rostoucím pH klesá, vyluhovatelnost Sb roste.

Dalším významným parametrem je oxidačně redukční potenciál, který ovlivňuje chemické i biochemické reakce v půdě. Kyselé půdy mají hodnoty Eh v rozmezí 600–700 mV a naopak půdy s neutrální půdní reakcí mají hodnoty Eh běžně 450–600 mV (Sýkora et al., 2003). Výsledné hodnoty Eh pro vzorky půdy POP1 a POP2 vykazují rozmezí od cca 470 do 660 mV v závislosti na použité metodě (extrakčním činidle) a představují tak půdy kyselé až slabě kyselé a oxidační podmínky. Závislost mezi pH a oxidačně redukčním potenciálem je velmi důležitá. Při snižování Eh vzrůstá pH a naopak při vzrůstu hodnot Eh zároveň klesá pH (Sýkora et al., 2003).

Kromě pH a Eh může chování některých rizikových prvků v půdách významně ovlivnit obsah rozpuštěného organického uhlíku v půdě. (Mahimairaja et al., 2005) Například komplexace DOC s Pb výrazně zvyšuje mobilitu Pb (Cappuyns et al., 2006). V půdním vzorku POPN nebyl žádný obsah organického uhlíku a také rozpuštěná koncentrace Pb v tomto vzorku půdy byla nejnižší (0,06 mg/kg extrakce H_2O). Naproti

tomu z POP1 se uvolnilo vyšší množství DOC (315 mg/kg), a následně i koncentrace Pb byla vyšší (0,17 mg/kg).

11.2 Vliv použitých sorbentů na vyluhovatelnost rizikových prvků

Za účelem posouzení účinnosti použitých sorbentů (nZVI, nZVI-BC, BC, Fe/FeS-BC a kontrolní vzorek) byly sledovány koncentrace vyluhovaných prvků (především As, Sb, Zn a Pb), které se uvolnily v závislosti na přidaném sorbentu a použitém extrakčním činidle. Pokusy prokázaly, že loužicí charakteristiky analyzovaných prvků jsou silně závislé nejen na použitém sorbentu, ale i na jeho nepřímých efektech. Hlavním nepřímým vlivem přídavku sorbentu do půdy je změna pH prostředí. Zvýšením pH půdy bylo docíleno efektivnější stabilizace Zn a v některých případech i Pb (Tab. č. 8). Tento jev souvisí s dobře známým chováním kovů v kyselém prostředí, kdy uvolňování kovů je podporováno právě nízkým pH a naopak. (Beesley et al., 2011)

Nejvyšší obsah DOC (327 mg/kg) byl změřen v půdním vzorku ošetřeném BC, přestože je BC považován za velmi stabilní materiál. Rozpouštění DOC významně ovlivňuje i mobilitu prvků. Koncentrace uvolněného organického uhlíku korelovala dle Pearsonova korelačního koeficientu ($r = 0,94$) pouze u As a Sb, a to v půdním vzorku POP2, který byl extrahován demineralizovanou vodou.

Zásadní vliv nZVI byl pozorován při stabilizaci As, Sb i Zn. V obou testovaných půdách přidáním tohoto sorbentu byla výrazně snížena jejich mobilizace. Ve vodném výluhu půdy POP1 bez přidaného sorbentu byla koncentrace As 2,41 mg/kg, následnou aplikací nZVI byla snížena na 1,55 mg/kg. Jak již bylo zmíněno, hodnoty pH úzce souvisí s potencionální vyluhovatelností prvku. V tomto případě bylo pH v kontrolním vzorku 4,94 a v ošetřené půdě s nZVI 5,64. Vzhledem ke známým vlastnostem As, kdy jeho vyluhovatelnost s pH spíše roste, lze snížení koncentrace As při zvýšení pH přisoudit spíše účinnosti záchytu novotvořených oxidů Fe následkem oxidace nZVI. (O'Carroll et al., 2013) Rozpustnost As se zvyšuje až do momentu, kdy je As redukován během oxidace nZVI. Ke stabilizaci As dochází adsorpcí na oxidy, kde anionty As nahradí hydroxylové skupiny a dochází k tvorbě amorfních Fe(III) arzeničnanů a nerozpustných sekundárních minerálů. (Kumpiene et al., 2006) U vzorků ošetřených tímto sorbentem (nZVI) byla zjištěna i následná zvýšená mobilizace Mn; tento jev byl pozorován pouze u vzorku půdy POP2, tedy spodní vrstvy odebraného vzorku (2–6 cm). Nejvyšší naměřená koncentrace Mn (53,8 mg/kg) byla u extrakce CaCl_2 , oproti vzorku bez sorbentu, kde byla tato hodnota 28,3

mg/kg. Tato změna může souviset jednak se změnou redukčních podmínek a jednak s vyšší celkovou koncentrací Mn v této vrstvě půdy (Tab. č. 2).

Vyšší účinnost, především v případě Zn byla zjištěna u použitého sorbentu nZVI-BC, který dokázal snížit koncentraci Zn v půdním vzorku POP1 i POP2, nezávisle na použitém extrakčním činidle. Zinek a další kationty, které se nedají chemicky redukovat použitím nZVI (i jeho kompozit nZVI-BC), byly imobilizovány právě díky vyššímu pH. (Klimkova et al., 2011) Nejvyšší pokles koncentrace Zn byl zaznamenán ve vzorku POP2 po výluhu kohoutkovou vodou, kde nebylo detekováno žádné množství. Výrazné snížení mobility oproti kontrole bylo potvrzeno i u prvků Sb a As (s výjimkou As u extrakce CaCl₂ vzorku POP1). Odstranění rizikových prvků pomocí kompozitu nZVI-BC bylo v některých případech v porovnání s nZVI zvýšeno. Biochar může ovlivnit účinnost nZVI hned několika aspekty. Zaprvé, BC může snížit agregaci a zvýšit mobilitu nZVI v půdě. Za druhé, BC zvyšuje přenos elektronů z nZVI na cílové kontaminující látky díky své dobré elektrické vodivosti, zlepšuje velikost krystalitů a disperzi nZVI. Dalším aspektem je fakt, že BC může ovlivnit fyzikálně-chemické vlastnosti půdy. (Wang et al., 2019)

Biochar byl v tomto experimentu použit pro srovnání, neboť je známa jeho nefunkčnost při záchytu oxoaniontů typu As a Sb. V mnoha případech byl jeho efekt nulový nebo došlo k mobilizaci Sb. Nicméně BC prokázal účinnost při záchytu Zn.

U sorbentu Fe/FeS-BC byla jeho účinnost velmi rozdílná v závislosti na prvku. Nicméně byl zjištěn trend, který vždy odpovídal zvýšení/snížení koncentrací jednotlivých prvků v závislosti na analyzované půdě a nehledě na použité extrakční činidlo. V ošetřené půdě POP1 i POP2 byly nejvyšší vyluhovatelné koncentrace u Zn, které bylo mobilizováno především kvůli velkému snížení pH. Koncentrace Sb byly naopak v každém půdním vzorku významně sníženy. Největší rozdíl koncentrace Sb ošetřené a neošetřené půdy Fe/FeS-BC byl ve vzorku POP1. Množství Sb v kontrolním vzorku bylo 26,2 mg/kg, ošetřením půdy došlo ke snížení na 2,06 mg/kg. Zásadní rozdíl v uvolnění As byl v půdě POP1 a POP2, kdy v půdě POP1 docházelo ke zvýšení mobilizace, především díky schopnosti Fe/FeS-BC výrazně snižovat pH. V půdním vzorku POP2 byl As silně imobilizován, zároveň pH půdy bylo velmi nízké (průměrná hodnota pH 3,29). Korelační analýzou bylo zjištěno, že As silně koreluje s množstvím rozpuštěného organického uhlíku ($r = 0,94$ u extrakce H₂O), dalo by se tak říct, že vyluhovatelné množství As bylo v půdním vzorku POP2 značně ovlivněno množstvím DOC.

11.3 Perspektiva chemické stabilizace půd pomocí kompozitů na bázi železa

Posouzení účinnosti aplikace stabilizačního činidla je složitější v prostředí, které je kontaminované více prvky zároveň. Obecně lze říct, že jako neúčinnější sorbenty by byly pro sanaci půd vhodné nZVI a nZVI-BC, které konkrétně účinně imobilizovaly As, Sb a Zn. Zatímco jako nejméně vhodným sorbentem pro odstranění As a Zn v půdách s vyšším obsahem DOC byl vyhodnocen sorbent Fe/FeS-BC.

V práci Fan et al. (2020) porovnávali účinnost nZVI, nZVI-BC a BC na dvou kontaminovaných půdách As pocházejících z Číny. Byla zjištěna intenzivní zvýšená mobilita As v půdě s přidáním BC, což koresponduje i s výsledky této diplomové práce. Toto chování lze připsat jednak tomu, že BC obecně zvyšuje pH půdy, což zvyšuje elektrostatický odpor, který vede ke zvýšení mobility As, a jednak faktu, že mohlo dojít k uvolňování DOC. Obecně by většina BC připraveného pyrolýzou mohla zvýšit pH půdy v důsledku uvolňování alkalických solí, jako je K a Ca, do půdy. Naopak při použití nZVI a nZVI-BC autoři pozorovali snížení koncentrace As, a to zejména v případě sorbentu nZVI-BC, který vykazoval nejvyšší schopnost imobilizace As. (Fan et al., 2020) Podobně i v této práci vedla aplikace nZVI a kompozitu nZVI-BC ke snížení vyluhovatelnosti As i dalších kontaminantů.

Sorbent Fe/FeS-BC, jak již bylo zmíněno, se pro použití v půdním prostředí ukázal v této práci jako velmi kontroverzní a méně vhodný pro stabilizaci. Nicméně studie Zhang et al. (2018) uvádí, že Fe/FeS-BC je účinný při odstraňování kontaminantů ve vodě. Autoři ve své práci studovali organické znečištění a uvádějí, že rychlost degradace TCE byla 40krát vyšší v případě Fe/FeS-BC než u samotného nZVI. (Zhang et al., 2018)

12 Závěr

Aplikací kompozitních materiálů na bázi nanoželeza a biocharu byla zjištěna velká rozdílnost ve vyloužených koncentracích sledovaných prvků v návaznosti na: vlastnosti půdy, prvku, hodnotě pH nebo také množství rozpuštěného organického uhlíku. Výsledky experimentů ukázaly pozitivní vliv aplikace v případě nZVI a nZVI-BC na chemickou stabilizaci rizikových prvků As, Sb a Zn. Snížení koncentrace As aplikací nZVI je víceméně podmíněno vyšším obsahem rozpuštěného organického uhlíku. Čistý BC byl dle předpokladu účinný pouze pro záchyt Zn. Aplikací Fe/FeS-BC došlo díky nižšímu pH u prvků As a Zn ke zvýšení mobility. Vzhledem k přítomnosti prvků s velmi odlišnými charakteristikami a odlišnou odezvou na aplikaci sorbentu nelze tedy obecně tvrdit, který vybraný sorbent je nejúčinnější pro reálnou aplikaci.

13 Seznam použité literatury

Achintya N. Bezbaruaha Sita Krajangpana Bret J. Chisholm Eakalak Khana Juan J. Elorza Bermudez ac. (2009) : Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications, *Journal of Hazardous Materials*, 1339-1343

Ayesh I. Ahmad. (2017) Production of metal-oxide nanoclusters using inert-gas condensation technique. *Thin Solid Films*. Volume 636, 207-213

Báčová Natália (2001) Antimón v prírodných vodách oblasti antimonitových žíl v Petrovej doline pri Poproči. State Geological Institute of Dionyz Stur

Bakshi S., Z.L. He, W.G. Harris (2015) Natural Nanoparticles: Implications for Environment and Human Health *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 861-904

Beneš, S. (1993) Obsahy a bilance prvků ve sférách životního prostředí. Část 1, Obsahy, akumulace a kritéria hodnocení prvků v zemědělských půdách. Praha: Agrospoj., 88 s.

Beesley, L., Moreno-Jiménez, E., Gomez-Eyles, J. L., Harris, E., Robinson, B., Sizmur, T., (2011). A review of biochar's potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental Pollution*, Issue 159, 3269-3282.

Biologické metody zpracování odpadů, 2020. (online) [Cit. 30.3.2021]. Dostupné z: <http://hgf10.vsb.cz/546/bmzo/pages/Technologie_biologickych_metod_dekontaminace_pud.html >

Biruck D. Yirsaw Mallavarapu Megharaj Zuliang Chen Ravi Naidu (2016): Environmental application and ecological significance of nano-zero valent iron. *Journal of Environmental Sciences*, 88-98

Bolan, N., Kunhikrishnan, A., Thangarajan, R., Kumpiene, J., Park, J., Makino, T., Kirkha, M. B., Scheckel, K., (2014). Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – To mobilize or to immobilize?. *Journal of Hazardous Materials*, Issue 266, 141-166.

Cappuyns V., Swennen R., (2008): The application of pH-stat leaching tests to assess the pH-dependent release of trace metals from soils, sediments and waste materials. *Journal of Hazardous Materials* 158: 185-195.

Černík M., 2010: Chemicky podporované in situ sanační technologie. Vydavatelství VŠCHT, Praha, 348 s.

Černohorský, T.; Jandera P. (1997): Atomová spektroskopie. Vyd. 1. Pardubice, Univerzita Pardubice.

Della Puppa L., Komárek M., Bordas F., Bollinger J., Joussein E., (2013). Adsorption of Cu²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ onto a synthetic Mn oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 399, 99-106.

Evanko, C.R Dzombak, D.A., (1997). Remediation of Metals-Contaminated Soils and Groundwater, Technology Evaluation Report TE-97-01, USEPA Ground-Water Remediation Technologies Analysis Center, Pittsburgh, s. 46.

Feng, M. H., Shan, X. Q., Zhang, S. Z. & Wen, B., (2005). Comparison of a rhizosphere– based method with other one–step extraction methods for assessing the bioavailability of soil metals to wheat. *Chemosphere*, Issue 59, 939-949.

Fan Jin Chen Xiang Xu Zibo Xu Xiaoyun Zhao Ling,. (2020) One-pot synthesis of nZVI-embedded biochar for remediation of two mining arsenic-contaminated soils: Arsenic immobilization associated with iron transformation, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 398

Genuino, H. C., Mazrui, N., Seraji, M. S., Luo, Z., & Hoag, G. E. (2013). Green Synthesis of Iron Nanomaterials for Oxidative Catalysis of Organic Environmental Pollutants. *New and Future Developments in Catalysis*, 41-61.

Hadjittofi Loukia Melpomeni ProdromouIoannis Pashalidis (2014) Activated biochar derived from cactus fibres – Preparation, characterization and application on Cu(II) removal from aqueous solutions. *Bioresource Technology*, 460 -464

Li Yongchao, Tielong Li^{1,2}, Zhaohui Jin¹ (2010) Stabilization of Fe₀ nanoparticles with silica fume for enhanced transport and remediation of hexavalent chromium in water and soil ;

Helán, Václav. (2005). Rentgenová spektrometrie: sborník přednášek z kurzu. 2., upr. a dopl. vyd. Český Těšín: 2 Theta, Analytical standards and equipment. ISBN 80-863-8017-3.

Ilavská Blanka (2018) Sborník abstraktov (online).[cit. 30. 3. 2021], Dostupné z < https://pedologie.czu.cz/dokumenty/sbornik_2018.pdf >

INT- Equipment - Inert-gas condensation. INT- Institute of Nanotechnology (online) [cit. 30. 3. 2021],. Dostupné z: < <https://www.int.kit.edu/2727.php> >

Jingtao Wu, Rong Huang, Qingqiu Zhou, Huanping Lu. (2021) Magnetic biochar reduces phosphorus uptake by *Phragmites australis* during heavy metal remediation. *Science of The Total Environment*

Jianhua Qua Yang Liua Li Chenga Zhao Jianga Guangshan Zhangb Fengxia Dengc Lei Wanga Wei Hana Ying Zhang, (2021) Green synthesis of hydrophilic activated carbon supported sulfide nZVI for enhanced Pb(II) scavenging from water: Characterization, kinetics, isotherms and mechanisms, *Journal of Hazardous Materials*, 403

- Jurkovič, L., Šottník, P., Flakova, R., M., J., Z., Ž., & Vaculík, M. (2010). Abandoned Sb-deposit Poproč: Source of contamination of natural constituents in Olšava river catchment (Opustené Sb-ložisko Poproč – zdroj kontaminácie prírodných zložiek v povodí Olšavy). *Mineralia Slovaca* Volume 42, P. 109–120.
- Kawy Abdel, M., El-Shazly, A. and El-Shazly, Y. (2014). Production of Pure NanoIron by using ball milling machine, chemical batch reactor and K-M micro reactor. *American Journal of Applied Chemistry*, 3(3-1) .8-12
- Kezhen Qian Ajay Kumar Krushna Patil Danielle Bellmer Donghai Wang Wenqiao Yuan and Raymond L. Huhnke (2013) Effects of Biomass Feedstocks and Gasification Conditions on the Physiochemical Properties of C
- Klouda, P.: (1996) *Moderní analytické metody: učebnice základů instrumentálních analytických metod*. 1. vyd. Ostrava, Pavel Klouda
- Klimková S., Cernik M., Lacinová L., Filip J., Jancik D., Zboril R., (2011): Zero-valent iron nanoparticles in treatment of acid mine water from in situ uranium leaching. *Chemosphere* 82: 1178-1184.
- Komárek M., Vaněk A., Ettler V., (2013). Chemical stabilization of metals and arsenic in contaminated soils using oxides - A review. *Environmental Pollution*, 172, 9-22.
- Koplík, R.; Čurdová, E.; Mestek, O. (1997):. Speciace stopových prvků ve vodách, půdách, sedimentech a biologických materiálech. *Chemické listy* 91:1, 38–47
- Kozák, Josef a Jan Němeček (2009) *Atlas půd České republiky*. Praha: MZe ČR ve spolupráci s ČZU, ISBN 978-80-213-1882-3
- Kumpiene J., Ore S., Renella G., Mench M., Lagerkvist A., Maurice Ch., (2006): Assessment of zerovalent iron for stabilization of chromium, copper, and arsenic in soil. *Environmental Pollution* 144: 62-69.
- Lambert, M. & Leven, B., (2000). *New Methods of Cleaning Up Heavy Metal in Soils and Water Innovative Solutions to an Environmental Problem*. (Online) [Cit. 30.3.2021] Dostupné z: < <http://www.engg.ksu.edu/HSRC/Tosc/metals.pdf> >
- Li, X., Brown, D. G., Zhang, W. (2007): Stabilization of biosolids with nanoscale zero-valent iron (nZVI). In *Journal of Nanoparticle Research* (2007) 9:233–243
- Lombi E., R.E. Hamon, in *Encyclopedia of Soils in the Environment*, (2005): Remediation od polluted soils
- Lu, Hai-Jiao, Jing-Kang Wang, Steven Ferguson, Ting Wang, Ying Bao a Hong-xun Hao. (2016) Mechanism, synthesis and modification of nano zerovalent iron in water treatment. *Nanoscale.*, 8(19)
- Macé, Ch., Desrocher, S., Gheorghiu, F., Kane, A., Pupeza, M., Cernik, M., Kvapil, P., Venkatakrishnan, R., Zhang, W., (2006): Nanotechnology and groundwater

remediation: A step forward in technology understanding. Remediation Journal, Volume 16, Issue 2, Spring, 23–33

Mader, P., Čurdová, E. (1997) Metody rozkladu biologických materiálů pro stanovení stopových prvků. Chemické listy 91, 227-236

Mahoney, P. P.; Ray, S. J.; Hieftje, G. M., (1997) Time-of-flight mass spectrometry for elemental analysis. Applied Spectroscopy, 51 (1), A16-A28.

Mahimairaja S., Bolan N.S., Adriano D.C., Robinson B., (2005): Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings. Adv. Agron. 86: 1–82.

Machado S., S.L. Pinto, J.P. Grosso, H.P.A. Nouws, J.T. Albergaria, C. Delerue-Matos Green production of zero-valent iron nanoparticles using tree leaf extracts Sci. Total Environ., 445–446 (2013), pp. 1-8,

Mandu Inyang, Eric Dickenson (2015) The potential role of biochar in the removal of organic and microbial contaminants from potable and reuse water: A review. Chemosphere, 232-240

Martin, T. A. & Ruby, M. V., (2004). Review of In situ remediation technologies for Lead, Zinc and Cadmium in soil. Remediation Journal, 35-53

Mihaljevič, M.; Strnad, L.; Šebek, O. (2004): Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. Chemické listy 98:3, 123–130
Němcová, I.; Rychlovský, P.; Čermáková, L. (1997): Spektrometrické analytické metody. 1. vyd. Praha, Karolinum.

Mitzia A., Vítková M., Komárek M., (2020). Assessment of biochar and/or nano zero-valent iron for the stabilisation of Zn, Pb and Cd: A temporal study of solid phase geochemistry under changing soil conditions. Chemosphere 242, 125248.

Mueller N.C., Nowack B., (2010): Nanoparticles for remediation: Solving big problems with little particles. Elements 6: 395-400.

Nováková T., Šváb M. et Švábová M., (2009): Využití nanočástic v dekontaminačních technologiích: současný stav. Chemické listy 103, 524–532

O'Carroll, D. B. Sleep, M. Krol, H. Boparai, C. Kocur (2013) Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation Adv. Water Resour., 51104-122

Oliveira Fernanda R. a Anil K. Patel a Deb P. Jaisi Sushil Adhikari Hui Lu Samir Kumar Khanal a., (2017): Environmental application of biochar: Current status and perspectives. Bioresource Technology 110-112.

Oliveira R.Fernanda Anil K.Patel Deb P.Jaisi. (2017) Environmental application of biochar: Current status and perspectives. Bioresource Technology, 110 - 122

Pánek, Tomáš a Ladislav Buzek (2002). *Základy pedologie a pedogeografie*. Ostrava: Ostravská univerzita, ISBN 80-704-2827-9.

Peter, Jan. (2016) *Geochemická charakteristika půdního prostředí se zaměřením na kontaminaci lesních půd podél vybraných silničních komunikací*. Brno

Profrock, D.; Prange, A., (2012) *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) for Quantitative Analysis in Environmental and Life Sciences: A Review of Challenges, Solutions, and Trends*. *Applied Spectroscopy*, 66 (8), 843-868.

Priestorové rozloženie nadlimitných hodnot antimonu v podnom horizontě A. (online). [cit. 30. 3. 2021], Dostupné z <<https://uvp.geonika.sk/teslo/images/archive/a/a3/20151013103415%21Sb.png>>

Ravikumar, K.E., Waghlikar, K.B., Li, D. (2003) *Text mining facilitates database curation - extraction of mutation-disease associations from Bio-medical literature*. *BMC Bioinformatics*

Rawat, R.S.. (2015). *Dense Plasma Focus - From Alternative Fusion Source to Versatile High Energy Density Plasma Source for Plasma Nanotechnology*. *Journal of Physics: Conference Series*. 591.

Rentgenofluorescenční analýza (XRF) (online). [cit. 30. 3. 2021], Dostupné z: <[http://enpedie.cz/wiki/Rentgenofluorescen%C4%8Dn%C3%AD_anal%C3%BDza_\(XRF\)](http://enpedie.cz/wiki/Rentgenofluorescen%C4%8Dn%C3%AD_anal%C3%BDza_(XRF))>

Schmidt Michael W.I., M.S.Torn, S. Abiven a kol. (2011), *Persistence of soil organic matter as an ecosystem property*. *Nature*. Nature Publishing Group, 478(7367), 49. ISSN 0028-0836.

Sizmura Tom, Teresa Fresnob Gökçen Akgülç Harrison Frost. (2017) *Biochar modification to enhance sorption of inorganics from water*. *Bioresource Technology*, 34-47

Soodan, R. K.; Pakade, Y. B.; Nagpal, A.; Katnoria, J. K (2014).: *Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: A tabulated review*. *Talanta* .

Soil Contaminants (online). [Cit. 30.3.2021]. Dostupné z: <<https://www.soils.org/discover-soils/soils-in-the-city/soil-contaminants>>

Spszengova, Polotovary vyrabene praskovou metalurgii (online).[Cit. 30.3.2021]. Dostupné z <https://www.spszengrova.cz/texty/texty/STT/STT_Polotovary_vyrabene_praskovou_metalurgii_VEC.pdf>

Spears Stefanie (2018) (online).[cit. 30. 3. 2021] Dostupné z <<https://regenerationinternational.org/2018/05/16/what-is-biochar/>>

Stefaniuk M., Oleszczuk P., Ok Y.S., 2016. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. Chem. Eng. J. 287, 618-632. Sýkrova, V.,

Ptáková, H.: Oxidačně redukční potenciál (2003) (ORP) In Horáková, M. a kolektiv: Analytika vody, 2. vydání, VŠCHT Praha, , 335 s. ISBN 978-80- 7080-520-6.

Tan X.-f., Liu Y.-g., Gu Y.-l., Xu Y., Zeng G.-m., Hu X.-j., Liu S.-b., Wang X., Liu S.-m., Li J., 2016. Biochar-based nano-composites for the decontamination of wastewater: A review. Bioresour. Technol. 212, 318-333

Torres C.I., A.K. Marcus, H.S. Lee, P. Parameswaran, R. Krajmalnik-Brown, B.E. Rittmann (2010) Kinetická perspektiva přenosu mimobuněčných elektronů bakteriemi dýchajícími anody FEMS Microbiol. Rev. 3 - 17

Vyhláška č. 153/2016 Sb. Vyhláška o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu (online) [cit. 30. 3. 2021], dostupné z < <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2016-153> >

Vyhláška Ministerstva pôdohospodárstva Slovenskej republiky, ktorou sa vykonáva § 27 zákona č. 220/2004 Z. z. o ochrane a využívaní poľnohospodárskej pôdy a o zmene zákona č. 245/2003 Z. z. o integrovanej prevencii a kontrole znečisťovania životného prostredia a o zmene a doplnení niektorých zákonov (online) [cit. 30. 3. 2021], dostupné z < <https://www.epi.sk/zz/2004-508> >

Verheijen, F., Jeffery, S., Bastos, A.C., Van der Velde, M., Diafas, I., (2010). Biochar Application to Soils: A Critical Scientific Review of Effects of Soil Properties, Processes and Functions.. JRC Scientific and Technical Reports.

Wang Shengsen Mingyue Zhao Min Zhou Yuncong C.Li (2019) Biochar-supported nZVI (nZVI/BC) for contaminant removal from soil and water: A critical review, Journal of Hazardous Materials (820-834)

Wei A., J. Ma, J. Chen, Y. Zhang, J. Song, X. Yu (2018) Enhanced nitrate removal and high selectivity towards dinitrogen for groundwater remediation using biochar-supported nano zero-valent iron Chem. Eng. J., 595-605

Yan Jingchun a , Lu Han a,b , Weiguo Gao a,b , Song Xue a , Mengfang Chen a, (2015). Biochar supported nanoscale zerovalent iron composite used as persulfate activator for removing trichloroethylene

Yang F, S. Zhang, Y. Sun, K. Cheng, J. Li, D.C.W. Tsang(2018), Fabrication and characterization of hydrophilic corn stalk biochar-supported nanoscale zero-valent iron composites for efficient metal removal Bioresour. Technol., 490-497

Yoo B.-Y. ; S.C. Hernandez ; B. Koo ; Y. Rheem ; N.V. Myung (2007) Electrochemically fabricated zero-valent iron, iron-nickel, and iron-palladium nanowires for environmental remediation applications. Water Sci Technol 55 (1-2): 149–156.

Zhang T.C., Y.H. Huang (2005), Effects of selected Good's pH buffers on nitrate reduction by iron powder J. Environ. Eng.-ASCE, 461-470

Zhang, W., Cao, J., Elliot, D. (2005): Iron Nanoparticles for Site Remediation. In Karn, B., Masciangioli, T., Colvin, V., Zhang, W., Alivisatos, P., (Eds.). Nanotechnology and the Environment Washington DC: American Chemical Society (248-255).

Zhang, D. Y. Li, S. Tong, X. Jiang, L. Wang, X. Sun, J. Li, X. Liu, J. Shen (2018), Biochar supported sulfide-modified nanoscale zero-valent iron for the reduction of nitrobenzene RSC Adv., 8 22161-22168

Zhu Xiaomin, Baoliang Chen, Lizhong Zhu, Baoshan Xing. (2017) Effects and mechanisms of biochar-microbe interactions in soil improvement and pollution remediation: A review, (online). [cit. 30. 3. 2021] Dostupné z <
https://www.researchgate.net/figure/Schematic-diagram-showing-the-roles-of-biochar-functional-groups-AFG-14-acidic-functional_fig4_316578957 >