

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA

V PRAZE

FAKULTA ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

Katedra geoenvironmentálních věd



MODELOVÁNÍ TRANSPORTU ZINKU PŮDNÍM PROFILEM
PO APLIKACI INOVATIVNÍCH SORPČNÍCH MATERIÁLŮ

DIPLOMOVÁ PRÁCE

VEDOUCÍ PRÁCE: doc. Mgr. Lukáš Trakal, Ph.D.

KONZULTANT: Ing. Petr Ouředníček

DIPLOMANT: Bc. Jitka Kubíková

2019

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Jitka Kubíková

Environmentální modelování

Název práce

Modelování transportu zinku půdním profilem po aplikaci inovativních sorpčních materiálů

Název anglicky

Modelling of zinc transport through the soil profile after application of innovative sorption materials

Cíle práce

- 1) Pomocí filtračních kolon sledovat transport zinku půdním profilem po resp. bez ošetření sorpčními materiály (oxidy manganu, biochar)
- 2) Získat relevantní množství dat pro následné modelování s použitím tenzometrů a komplexních analýz odebraného půdního roztoku
- 3) Optimalizace modelu Drutes pro simulaci transportu Zn kombinujícího geochemický a hydrogeologický přístup, zaměřený na proces kinetické sorpce
- 4) Porovnání nového modelu se stávajícími, běžně používanými (Hydrus)

Metodika

Kontaminace životního prostředí rizikovými kovy a metaloidy je soudobým ožehavým tématem. Takto znečištěné půdní prostředí lze stabilizovat in situ metodami, především pak aplikací vhodného (ad)sorpčního materiálu. Příprava těchto sorbentů a stanovení jejich efektivity v laboratorních podmínkách velmi často vede k nadhodnocení účinnosti a špatným závěrům. Pravděpodobně nejefektivnější metodou pro posouzení účinnosti sorpčních materiálů mimo samotného polního experimentu, který je obvykle velmi finančně i časově náročný, se jeví simulace pomocí vhodných matematických modelů transportu média v porézním prostředí.

Sestavení vhodného modelu a získání transportních a hydraulických parametrů na základě inverzní úlohy pro možnost posouzení účinnosti sorpčních materiálů vyžaduje dostatečné množství vhodných dat. Pro simulaci dynamických, realitě blízkých podmínek, budou data získána za pomoci filtračních kolon, které mohou být osazeny měřicími přístroji (tenzometry, rizony) s kontinuálním záznamem. Z naměřených hodnot budou připravena kalibrační data pro běžně používaný model Hydrus 1D a nový model Drutes, vznikající pod vedením doc. Kuráže (KVHEM FŽP, ČZU).

Výhodou tohoto modelu bude možnost stanovit parametry kinetické sorpce, které mnohem více odpovídají reálné situaci, než běžně používané parametry sorpce při rovnovážném stavu. Výsledky práce umožní posoudit nejen efektivitu sorpčních materiálů, ale také výpočetní náročnost a použitelnost modelů Hydrus a Drutes.

Doporučený rozsah práce

50 – 60 stran (včetně příloh a referencí)

Klíčová slova

Zinek, Modelování, Hydrus, Drutes

Doporučené zdroje informací

- Della Puppa L., Komárek M., Bordas F., Bollinger J.-C., Joussein E. (2013): Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide, *Journal of Colloid and Interface Science* 399: 99-106.
- Ettler V., Knytl V., Komárek M., Della Puppa L., Bordas F., Mihaljevič M., Klementová M. & Šebek O. (2014): Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils, *Geoderma* 214-215: 2-9.
- Jacques, D., Šimůnek, J., 2010. Notes on HP1 a software package for simulating variably-saturated water flow, heat transport, solute transport and biogeochemistry in porous media, HP1 Version 2.2, SCK CEN-BLG-1068, Waste and Disposal, SCK CEN, Mol, Belgium, 113 pp.
- Lukáš Trakal, Zuzana Michálková, Luke Beesley, Martina Vítková, Petr Ouředníček, Andreu Piqueras Barceló, Vojtěch Ettler, Sylva Číhalová, Michael Komárek, AMOchar: Amorphous manganese oxide coating of biochar improves its efficiency at removing metal(loid)s from aqueous solutions, *Science of The Total Environment*, Volume 625, 2018, Pages 71-78
- Radcliffe D.E., Šimůnek J. (2010): *Soil Physics with Hydrus, modelling and Application*, CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, USA, 373s.
- Šimůnek, J., van Genuchten, M.Th., Šejna, M., 2005. The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media. Version 3.0. HYDRUS Softw. Ser. 1. Dep. of Environ. Sci., Univ. of California, Riverside, CA.
-

Předběžný termín obhajoby

2018/19 LS – FŽP

Vedoucí práce

doc. Mgr. Lukáš Trakal, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Konzultant

Ing. Petr Ouředníček

Elektronicky schváleno dne 4. 3. 2019

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 4. 3. 2019

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 16. 04. 2019

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně a uvedla jsem všechnu použitou odbornou literaturu.

Nemám závažný důvod proti užití tohoto školního díla ve smyslu §60 Zákona č.121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon).

V Praze dne

.....

podpis

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucímu práce, doc. Mgr. Lukáši Trakalovi, Ph. D., za odborné vedení a cenné rady. Velké poděkování patří konzultantovi, Ing. Petru Ouředníčkovi, za vedení praktické části a pomoc při zpracování výsledků. Děkuji také své rodině za podporu po celou dobu studia.

Abstrakt

Cílem práce bylo sestavení modelů transportu Zn v půdním profilu laboratorních kolon při aplikaci sorbentů (biochar a amorfní oxid manganu - AMO) za pomoci dvou programů a typů modelů – Hydrus-1D (rovnovážný model) a DRUtES (kinetický model). Modelování předcházely kolonové experimenty. Proudění vody (průběh tlakových výšek) bylo sledováno jen v samotné půdě a půdě s biocharem, neboť AMO neovlivňuje hydraulické parametry půdy. Laboratorně stanovené hodnoty hydraulické vodivosti a parametry retenční křivky pro oba typy půdy byly optimalizovány a použity při tvorbě modelů.

Transport Zn kolonou byl sledován ve všech typech půd (čistá/ošetřená biocharem/ošetřená AMO). Do kolon byl v pulzech (vždy s následným proplachem čistou vodou) vpouštěn roztok Zn o známé koncentraci. V pravidelných časových krocích byly odebírány vzorky proteklého roztoku a koncentrace Zn byly analyzovány na ICP-OES. Změřené výstupní koncentrace byly použity pro kalibraci transportních modelů.

Při experimentu proudění vody byl z tlakových výšek zjištěn vliv biocharu na zvýšení vlhkosti ošetřené půdy. Při experimentu transportu byly pozorovány pozitivní vlivy obou sorbentů na imobilizaci Zn, přičemž jako účinnější z nich se projevil AMO, u něhož byly naměřeny nižší výstupní koncentrace Zn (o 69,1 % oproti samotné půdě).

V programu Hydrus-1D byl sestaven rovnovážný model transportu. Tento model byl úspěšně validován pro transport Zn v samotné půdě, avšak pro půdu s jednotlivými sorbenty nebylo možné ho použít, neboť nebyl schopen vystihnout procesy sorpce popisovaného dynamického systému. V programu DRUtES byly provedeny simulace pouze pro transport v samotné půdě. Z nich vyplynula nedostatečná optimalizační schopnost programu pro stanovení parametrů sorpce. Bylo by zapotřebí zlepšit podmíněnost úlohy implementací dalšího kritéria.

Z výsledků práce vyplývá nutnost sestavení kinetického modelu v případě popisu transportu Zn v půdě ošetřené sorbenty, neboť rovnovážným modelem, sestaveným v Hydrus-1D, nelze postihnout probíhající sorpční procesy. Kinetický transportní model v programu DRUtES nebyl dokončen pro četné komplikace a časovou náročnost výpočtů, avšak při jeho sestavování byly odhaleny nedostatky v experimentu i modelování, které pomohou při dalším řešení této problematiky.

Klíčová slova: Zinek, Modelování, Hydrus, DRUtES

Abstract

The aim of this thesis was to build Zn transport models in the soil profile of laboratory columns after application of two sorbents - biochar and amorphous manganese oxide (AMO) - using two programs and model types - Hydrus-1D (equilibrium model) and DRUtES (kinetic model).

Hydraulic properties of soil are not influenced by AMO amendment, therefore water flow was only observed in soil and soil with biochar amendment. Based on laboratory measuring, hydraulic conductivity and retention curve parameters for both soil types were optimized and used for model building. Transport of Zn through three types of soil columns (soil, soil with AMO and biochar amendment, respectively) was observed. Zinc solution of known concentration was applied into the columns in pulses (with following rinsing of clean water). Flow-through samples were taken at regular time steps and ICP-OES was used to analyze the Zn concentrations. The measured output concentrations were used to calibrate the transport models.

In the water flow experiment, the influence of biochar on the increase in the moisture of the treated soil was determined. In the transport experiment, positive effects of both sorbents on Zn immobilization were observed, with AMO being more effective (69,1 % lower concentration compared to soil).

The equilibrium model built in Hydrus-1D was only successfully validated in soil. It was not possible to use it for the soil with sorbents due to the fact that it was unable to capture the sorption processes of the dynamic system. In DRUtES, simulations were only performed for transport in the soil. These showed insufficient optimization ability of the programme to determine sorption parameters. It will be necessary to improve the conditionality of the task by implementing another criterion.

The results of the work show the necessity of building the kinetic model in the case of Zn transport description in the soil treated with sorbents; the sorption processes cannot be described with the equilibrium model. The kinetic transport model in DRUtES was not completed for numerous complications and time-consuming calculations. However, the shortcomings of the programme were detected and their solution will help in the further issue processing.

Keywords: Zinc, Modelling, Hydrus, DRUtES

Obsah

| | | |
|-----------|--|----|
| 1 | Úvod | 1 |
| 2 | Cíle práce..... | 2 |
| 3 | Literární rešerše..... | 3 |
| 3.1 | Zinek | 3 |
| 3.2 | Metody odstraňování zinku z půdy | 4 |
| 3.2.1 | Chemická stabilizace | 5 |
| 3.2.2 | Sorpce | 6 |
| 3.2.3 | Sorbenty..... | 7 |
| 3.3 | Biochar | 8 |
| 3.3.1 | Stabilita ve vodě a půdě..... | 9 |
| 3.3.2 | Sorpční schopnost..... | 9 |
| 3.4 | AMO (amorfní oxid manganu)..... | 10 |
| 3.4.1 | Stabilita ve vodě a půdě..... | 10 |
| 3.4.2 | Sorpční schopnost..... | 11 |
| 3.5 | Modelování v půdě..... | 12 |
| 3.5.1 | Rozdělení matematických modelů..... | 13 |
| 3.5.2 | Kalibrace modelu, inverzní optimalizace, validace modelu | 14 |
| 3.5.3 | Proudění vody | 14 |
| 3.5.4 | Transport rozpuštěných látek | 14 |
| 3.5.5 | Modelování sorpce..... | 15 |
| 3.5.5.1 | Rovnovážná sorpce – sorpční izotermy | 15 |
| 3.5.5.1.1 | Freundlichova izoterma | 16 |
| 3.5.5.1.2 | Langmuirova izoterma..... | 16 |
| 3.5.5.2 | Kinetická sorpce (sorpčně-reakční modely) | 16 |
| 3.5.5.2.1 | Elovichova rovnice | 17 |
| 3.5.5.2.2 | Lagergrenova rovnice | 17 |
| 3.5.5.2.3 | Rovnice pseudo-druhého řádu..... | 18 |
| 3.6 | Hydrus-1D | 18 |
| 3.7 | DRUtES | 19 |
| 4 | Metodika..... | 21 |
| 4.1 | Příprava materiálů a jejich charakteristika | 21 |
| 4.1.1 | Půda | 21 |
| 4.1.2 | Biochar | 22 |
| 4.1.3 | Amorfní oxid manganu..... | 22 |
| 4.2 | Kolonové experimenty..... | 23 |

| | | |
|---------|---|----|
| 4.2.1 | Proudění vody | 23 |
| 4.2.2 | Transport zinku | 24 |
| 4.3 | Modelování..... | 25 |
| 4.3.1 | Proudění vody | 25 |
| 4.3.2 | Transport zinku | 26 |
| 5 | Výsledky..... | 27 |
| 5.1 | Proudění vody..... | 27 |
| 5.1.1 | Výsledky experimentu..... | 27 |
| 5.1.2 | Výsledky modelování | 29 |
| 5.1.2.1 | Půda bez sorbentu | 29 |
| 5.1.2.2 | Půda se sorbentem..... | 32 |
| 5.2 | Transport roztoku zinku | 33 |
| 5.2.1 | Měřené koncentrace..... | 33 |
| 5.2.2 | Model transportu– Hydrus-1D | 34 |
| 5.2.3 | Model transportu – DRUtES | 36 |
| 6 | Diskuze | 39 |
| 7 | Závěr | 45 |
| 8 | Přehled literatury a použitých zdrojů | 46 |
| 9 | Seznam obrázků | 53 |
| 10 | Seznam tabulek | 54 |
| 11 | Přílohy..... | 55 |

1 Úvod

Kontaminace půd rizikovými kovy a metaloidy představuje velký problém pro životní prostředí, neboť tyto látky téměř nepodléhají degradaci a jsou proto přirozenou cestou neodbouratelné. Jedním z problematických kovů je i zinek. Ačkoli se jedná o esenciální prvek, jsou jeho vysoké koncentrace toxické pro živé organismy i rostliny. Zinek se v přírodě vyskytuje přirozeně v rudách a minerálech, avšak jeho množství v důsledku antropogenní činnosti, jako je spalování odpadů, důlní činnost či používání hnojiv, mnohonásobně přesahuje kritické hodnoty. Navíc se jedná o poměrně snadno mobilní kontaminant, což komplikuje jeho odstraňování z půdního prostředí (Alloway, 2013).

Vzhledem k velké finanční náročnosti konvenčních sanačních metod, jakými je odtěžení a navazující čištění půdy, jsou v této oblasti vyvíjeny nové, levnější, avšak efektivní postupy. Jako účinné a finančně dostupné se jeví využití chemické stabilizace. Při ní jsou využívány látky, které skrze různé mechanismy zinek imobilizují a brání tak jeho dalšímu působení v půdě. Do této skupiny patří i biochar a amorfní oxidy manganu, které způsobují imobilizaci zinku v důsledku sorpce (Gong a kol, 2018; Bolan a kol., 2014).

Pro popis sorpční účinnosti látek jsou nejčastěji stanovovány sorpční izotermy, které popisují rovnovážný stav (Sparks, 2003). Vzhledem k tomu, že je půda dynamický systém, však tyto popisy nereflktují reálné, měnící se podmínky. Je proto snaha sestavit a používat kinetické modely, které dokážou postihnout dynamiku procesů a změny v půdním prostředí.

Při navrhování potřebných opatření jsou pak často využívány i počítačové simulace. Na jejich základě lze posoudit a ověřit zamýšlené sanační postupy, a to i při různých scénářích, které by mohly při daném problému nastat. Jejich další výhodou je schopnost vizualizace řešení a také možnost provádět predikce na různá časová období (Mulligan a Wainwright, 2004). Zmíněné vlastnosti umožňují lépe navrhnout opatření pro danou oblast a mohou tak předejít řadě komplikací, ať už se jedná o dopad na samotné životní prostředí lokality či finanční stránku řešeného projektu.

2 Cíle práce

Hlavním cílem této práce je sestavení modelů popisujících transport zinku půdním prostředím v programech Hydrus-1D a DRUtES. Dílčí cíle práce jsou následující:

- 1) sledovat proudění vody v kolonách s půdou a půdou s biocharem,
- 2) sledovat transport zinku ve třech typech půd – samotné (kontrolní) půdě a půdě ošetřené sorbenty (amorfní oxid manganu resp. biochar),
- 3) data získaná z experimentů použít pro tvorbu transportních modelů; v programu Hydrus-1D bude sestaven rovnovážný model, v programu DRUtES kinetický model; budou porovnány výstupy z obou modelů.

3 Literární rešerše

3.1 Zinek

Zinek je esenciálním prvkem pro rostliny i živočichy. V přírodě se tento kov vyskytuje převážně jako minoritní součást minerálů, mezi které patří například magnetit, biotit, amfiboly nebo pyroxeny, zřídka ho lze nalézt ve formě sulfidu ve sfaleritu (*Adriano, 1986*). Do životního prostředí se dostává jak v důsledku přírodních procesů, tak především díky antropogenní činnosti, jako například při hnojení, spalování odpadů, důlní činnosti, dále při výrobě oceli nebo z galvanizoven (*Alloway, 2013*).

Množství zinku v přirozené půdě závisí na povaze matečné horniny a míře zvětrání. Pohybuje se v rozmezí 10-120 mg·kg⁻¹ (*Raclavská a kol., 2008; Alloway, 2013*, průměrná hodnota je 50-55 mg·kg⁻¹). U zemědělských půd dosahuje jeho množství běžně až 300 mg·kg⁻¹ (*Kiekens, 1995*). K jeho akumulaci dochází především v humusovém horizontu (*Poláková a Florián, 2006*).

V půdě existuje zinek v následujících formách: ve vodě rozpustný, adsorbovaný, výměnný, v chelátové podobě a v komplexech. Zastoupení jednotlivých forem je ovlivněno hodnotou pH, celkovou koncentrací zinku a přítomností dalších kovů, zejména železa a manganu (*Noulas a kol., 2018*). Ve sloučeninách se vyskytuje pouze v oxidačním stavu Zn^{II} (*Raclavská a kol., 2008*). Z pohledu potenciální kontaminace je důležité určení množství mobilizovatelného či již mobilního zinku.

Zinek se řadí k prvkům s vyšší mobilitou. Jeho mobilita v půdě závisí především na hodnotě pH, která ovlivňuje adsorpci a rozpustnost zinku (*Raclavská a kol., 2008*). Je adsorbován výlučně jako Zn^{II} na vazebná místa oxyhydroxidů a organické hmoty, za vysokých koncentrací na jílové minerály při iontové výměně (*Alloway, 2013*). V kyselém půdním prostředí může být adsorpce Zn^{II} snížena v důsledku přítomnosti konkurujících kationtů jiných prvků, v alkalické půdě může docházet k rychlejšímu vymývání a vyšší mobilitě kvůli organickým ligandům, které zvyšují rozpustnost zinku. Zde je hlavní formou zinku Zn(OH)⁺. V případě kontaminované půdy je největší část vázána na hydratované oxidy železa a manganu (*Raclavská a kol., 2008*).

Zvýšené koncentrace zinku jsou toxické pro rostliny, půdní a vodní organismy (ryby, zooplankton) i člověka (*Kiekens, 1995; Kafka a Punčochářová, 2002*). U rostlin dochází k redukci růstu kořenů a listů, dále je nadbytkem Zn negativně ovlivněn příjem železa a fosforu (*Richter, 2004*).

Vyhláškou MŽP stanovené maximální přípustné hodnoty obsahu Zn ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) v půdě jsou následující: lehké půdy: $130 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$, ostatní půdy $200 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (rozklad lučavkou královskou) (*vyhláška č. 13/1994 Sb., v platném znění*).

3.2 Metody odstraňování zinku z půdy

Existuje řada metod na odstranění zinku z půdy. Lze je rozdělit na fyzikální, chemické a biologické. Jejich základní přehled je uveden v tabulce 3.2-1.

Fyzikální metody jsou obecně dlouhodobě efektivní, účinné při vysokých koncentracích a použitelné pro odstraňování více druhů kontaminantů. Nevýhodami jsou vysoké náklady, použitelnost pro malé objemy půdy a fakt, že se jedná o destruktivní procesy. Chemické metody jsou poměrně rychlé, ekonomické a jednoduché. Kontaminant však zůstává přítomen v půdě, což vyžaduje dlouhodobý monitoring. Výhodami biologických metod jsou bezpečnost, přírodní charakter a menší finanční náročnost. Nehodí se však pro těžce kontaminované půdy a jedná se o dosti časově náročné metody (*Gong a kol., 2018*).

Tab. 3.2-1: Přehled metod odstraňování rizikových kovů z půdy (zdroj: *Gong a kol., 2018; Sparks, 2003*).

| Fyzikální metody | | | |
|----------------------------|--|--|--|
| Metoda | Princip | Výhody | Nevýhody |
| Odtěžení půdy | Nahrazení kontaminované půdy čistou půdou | Úplné odstranění kontaminantu Účinná pro silně kontaminované půdy | Nákladná Pouze pro menší množství zeminy, nelze použít pro zemědělskou půdu Potřeba ošetření odstraněné půdy |
| Vitrifikace | Roztavení půdy a stabilizace kovů následným zchlazením | Dlouhodobá, efektivní metoda, široce použitelná | Nákladná Potřeba ošetřit vznikající plyny Nevhodná pro velké území |
| Elektrokinetická remediace | Použití el. proudu mezi umístěnými elektrodami k usměrnění iontů | Pro nasycené půdy Málo energeticky náročná | Hlubkově omezená Nehomogenity půdního prostředí snižují účinnost |
| Tepelné ošetření | Zahřátí půdy párou, mikrovlnami či IR zářeními pro přeměnu kovů do těkavých forem; bez tavení půdy | Jednoduchý, bezpečný proces, efektivní extrakce kovů | Finančně nákladná Efektivní spíše při vyšším stupni kontaminace Potřeba kontrol emisí plynů |
| Chemické metody | | | |

| | | | |
|--------------------------|---|---|--|
| Chemická stabilizace | Aplikace imobilizačních činidel pro snížení biodostupnosti a mobility kovů | Relativně ekonomická, rychlá a jednoduchá metoda | Neodstraňuje kontaminanty z půdy Změna fyzikálně-chemických vlastností půdy |
| Promývání půdy | Vymytí kovů z půdy pomocí extraktantů | Rychlá, trvalá, vysoce efektivní metoda pro těžce kontaminované půdy | Nákladná Zhoršení půdní struktury |
| Solidifikace/stabilizace | Imobilizace; kontaminantů, převedení do stabilnějších forem | Relativně levná a jednoduchá metoda Vysoká odolnost proti biodegradaci | Neodstraňuje kontaminanty z půdy Nutnost dlouhodobého monitoringu |
| Biologické metody | | | |
| Fytostabilizace | Využití rostlin ke snížení dostupnosti a mobility kovů v důsledku adsorpce, precipitace a tvorby komplexů | Ekonomická neinvazivní metoda, bez sekundárního znečištění Přírodní proces | Omezená hloubka vlivu Časová náročnost Nutnost dlouhodobého monitoringu rostlin a půdy |
| Fytoextrakce | Příjem kontaminantů kořeny rostlin, jejich akumulace v nadzemních částech | Ekonomická metoda Přírodní proces | Časová náročnost Potřeba ošetření rostlin |
| Mikrobiální remediace | Využití mikroorganismů pro způsobení adsorpce, precipitace, oxidace a redukce kovů | Jednoduchá a efektivní metoda, málo nákladná Přírodní proces | Časově náročná Nutné zajistit optimální podmínky pro růst a život mikroorganismů |

3.2.1 Chemická stabilizace

Principem chemické stabilizace je redukce mobility, biodostupnosti a vyluhování zinku z půdního prostředí, čehož je docíleno fyzikálně-chemickými procesy, jako jsou sorpce, precipitace a tvorba komplexů (L. Liu a kol., 2018). Je tak zabráněno vstupu zinku do rostlin a mikroorganismů či kontaminaci podzemních vod (Gong a kol., 2018). Pro chemickou stabilizaci lze použít mnoho druhů anorganických i organických aditiv. Jedná se například o jílové minerály, fosfáty, látky s vápníkem účinkem, organická hnojiva a biosolidy a v neposlední řadě oxidy kovů a biochar, jejichž vliv na imobilizaci zinku je předmětem této práce.

Chemické stabilizační metody jsou poměrně ekonomické, rychlé a jednoduché. Oproti fyto-remediačním metodám je lze použít v případě vyšších koncentrací kontaminantů. Jak již bylo řečeno, problémem chemické stabilizace je, že zinek není z půdy odstraněn. Z imobilní formy se tak po čase může stát znovu mobilní forma v důsledku přirozených zvětrávacích procesů či rozkladu organické hmoty, na kterou je

zinek vázán (*Bolan a kol., 2014*). Z tohoto důvodu je nutný dlouhodobý monitoring společně s pravidelným vyhodnocováním stavu půdy (*L. Liu a kol., 2018*).

3.2.2 Sorpce

Elementárním procesem při chemické stabilizaci je sorpce. Sorpcí se rozumí jev, kdy dochází k vázání plynů, iontů z půdního roztoku a molekul různých látek na povrch pevných částic půdy (*Honsa, 2008*). Pojem sorpce zahrnuje adsorpci (navázání na povrch) a absorpci (pronikání jedné fáze do druhé). Jelikož tyto procesy nelze jednoznačně oddělit, je často používán jen slučující termín sorpce (*Hillel, 1998*). Rozeznáváme několik typů sorpce:

- mechanická – dochází k zadržení částic v malých či slepě zakončených pórech;
- chemická – vznikají při ní nerozpustné nebo málo rozpustné sloučeniny, které jsou pak zadrženy v pórech;
- fyzikální (adsorpce) – probíhá na rozhraní dvou fází v důsledku povrchových jevů, dochází ke zvýšení koncentrace látky na povrchu a poklesu koncentrace v roztoku
- fyzikálně chemická – probíhá výměna iontů mezi pevnou fází a půdním roztokem v ekvivalentním poměru;
- biologická – vázání CO₂, vody a živin rostlinami a půdními organismy.

Podle typu sil, které sorpci způsobují, ji lze dále rozdělit na nespecifickou, u které dochází pouze k působení elektrostatických sil, a na specifickou, kdy se navíc uplatňují dodatečné vazebné síly - kovalentní či van der Waalsovy (*Šarapatka, 2014; Honsa, 2008*).

Na sorpci má značný vliv hodnota pH. Velmi obecně řečeno, čím vyšší je hodnota pH, tím dochází k intenzivnější sorpci kationtů, naopak anionty jsou více sorbovány při nižším pH (*Draszawka-Bolzan, 2017*). Většina půd je záporně nabitá, proto se převážně jedná o adsorpci kationtů. Ta je doprovázena desorpcí, kdy je ekvivalentní počet jiných kationtů uvolňován do roztoku. Tento jev je nazýván kationtovou výměnnou. Množství kationtů, které je půda schopna poutat, je vyjádřeno kationtovou výměnnou kapacitou (KVK), typicky v mmol·kg⁻¹ (*Honsa, 2008*). Při zvyšování adsorbovaného množství látky dochází k přechodu od monomolekulární adsorpce k povrchové precipitaci – srážení. Z rozpustné formy se tak stává nerozpustná sraženina - precipitát (*Sparks, 2003*).

3.2.3 Sorbenty

Pro stabilizaci je používáno mnoho druhů sorbentů. K imobilizaci kontaminantů dochází vlivem řady fyzikálně-chemických procesů jako jsou sorpce, precipitace či komplexace. Použití konkrétních sorbentů závisí na podmínkách kontaminované oblasti (koncentrace a druh kontaminantu, využití půdy, pH půdy apod.) a na finančních a časových možnostech. Přehled sorbentů, mechanismů stabilizace a výhod a nevýhod je uveden v tabulce 3.2.3-1.

Tab. 3.2.3-1: Přehled používaných sorbentů pro imobilizaci (zdroj: Gong a kol, 2018; Bolan a kol, 2014).

| Skupina | Sorbenty | Stabilizační mechanismy | Výhody | Nevýhody |
|---------------------------------|--|--|---|---|
| Jílové minerály | Bentonit, sepiolit, palygorskite | Sorpce, precipitace, iontová výměna | Přírodně se vyskytující v půdě, nenákladné | Složitější aplikace do nižších vrstev Reakční rychlost závisí na desorpční rychlosti kovu z půdy |
| Fosfátové minerály a sloučeniny | (hydroxy)apatit, kyselina fosforečná, DAP, fosfátové soli | Sorpce, substituce, komplexace, precipitace, | Pevná forma: pomalá reakční rychlost -> dlouhá doba působení; Rozpustná forma: rychlá reakce a účinnost, prostup do nižších vrstev | Složitější in situ aplikace pevných fosfátových sloučenin do nižších vrstev Rychlé vymývání rozpustných fosfátů, riziko sekundární kontaminace |
| Oxidy kovů | oxidy Fe (magnetit, hematit), oxidy Mn (birnesit, hausmanit) | Sorpce, precipitace, komplexace | Použitelné pro široké spektrum kontaminantů | Většinou možná aplikace pouze ve formě prášků/granulátů -> složitější in situ aplikace do nižších vrstev půdy (možné použití rozpustných prekurzorů) |
| Vápníci látky | Vápno, vápenec, vaječné skořápky | zvýšení pH, zvýšení počtu záporně nabitých míst; sorpce, precipitace | Málo nákladné, snadno dostupné | Rozp. forma: rychlá reakce, riziko rychlého vymytí |

| | | | | |
|-------------------------------|---------------------|---|---|--|
| Organická hnojiva a biosolidy | Hnůj, kaly, splašky | Zvýšení KVK, zvýšení pH; adsorpce, redox reakce, komplexace | Pozitivní vedlejší efekty zejména pro zemědělskou půdu (zvýšení OH -> snížení objemové hmotnosti -> provzdušnění), využití odpadu | Možný vyšší obsah rizikových kovů v samotném materiálu |
| Upravená organická hmota | Biochar | sorpce, zvýšení pH, zvýšení KVK | Zlepšení půdních vlastností, sekvestrace uhlíku, využití odpadu | Efektivita závisí na mnoha faktorech (materiál a vlastnosti biocharu, půdy a prostředí, typ kovu...) |

3.3 Biochar

Biochar je organický materiál vyráběný pyrolýzou (spalováním za vysokých teplot bez přístupu kyslíku) z biomasy různého původu (*Verheijen a kol., 2010*). Tento karbonizační proces probíhá pomalu, v rozmezí teplot cca 200-1000 °C v závislosti na použitém materiálu (*Weber a Quicker, 2018*).

Díky svým vlastnostem může biochar při vhodně zvolené aplikaci zlepšovat stav půdy v mnoha ohledech. Výzkumy prokázaly jeho vliv na hydraulické parametry půdy. Jednou z výrazných charakteristik biocharu je jeho vysoká pórovitost. Ta společně s celkovým objemem pórů stoupá se vzrůstající teplotou při pyrolýze. Půda je pak schopna zadržet větší množství vody (*Weber a Quicker, 2018*). S tím souvisí pozorovatelné bobtnání a výrazné snížení hodnoty nasycené hydraulické vodivosti biocharem ošetřené půdy v závislosti na jeho podílu (*Jačka a kol., 2018; Kubíková, 2017*). Výsledkem působení zmíněných faktorů je pak snížení rychlosti infiltrace vody a tedy i zvýšení její dostupnosti pro rostliny.

Biochar má velký specifický povrch, dosahující až několik set $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (*Batista a kol., 2018; Jindo a kol., 2014*). K povrchu se vztahuje i vysoká hodnota kationtové KVK (*Weber a Quicker, 2018*). Další důležitou charakteristikou je neutrální až zásadité pH biocharu. Jeho přidáním lze také zvýšit pH kyselé půdy. Zmíněné vlastnosti se přímo týkají sorpční schopnosti biocharu a jsou proto podrobněji rozebrány dále v kapitole 3.3.2.

3.3.1 Stabilita ve vodě a půdě

Biochar je obecně v půdě velmi stabilní materiál. Tato vlastnost je dána jeho strukturou. Jak již bylo poznamenáno, při karbonizaci dochází k oddělování funkčních skupin, obsahujících kyslík a vodík. To se projevuje relativním nárůstem množství uhlíku a zvýšením počtu aromatických struktur, které mají vyšší termodynamickou stabilitu. Tím je zvýšena stabilita biocharu, důležitá pro jeho dlouhodobé použití jako sorbentu (*Weber a Quicker, 2018*). Uváděná doba zdržení se podle studií pohybuje v rozmezí stovek až tisíců let (*Lehmann a kol., 2008; Hammes a kol., 2008*). Na dlouhodobou stabilitu resp. degradaci biocharu má vliv řada faktorů. K rozpadu dochází vlivem mineralizace, která je obecně u organických látek urychlena se zvyšující se teplotou. Půdní mikroorganismy způsobují biologickou dekompozici biocharu. K poklesu množství dále dochází v důsledku eluvie, vymývání a eroze půdy. Jeho redistribuce je způsobena především antropogenní činností (zejména zemědělskou) a aktivitou půdních organismů. Biochar však přes veškeré zmíněné faktory po dlouhé době vykazuje podobné vlastnosti jako na počátku jeho použití (*Lehmann a kol., 2009*). Stabilitu zkoumali např. *Kuzyakov a kol. (2014)*, kteří analyzovali biochar v půdě po 8,5 letech. Pomocí analýzy ^{14}C a vyhodnotili jeho rozklad na CO_2 a dle jejich výsledků došlo k rozložení pouze 6 % původního obsahu biocharu.

Ve vodě je stabilita biocharu výrazně nižší. Vliv vodního režimu byl předmětem výzkumu *Nguyen a Lehmann (2009)*. Účinek nasycených, nenasycených a střídavě nasycených vlhkostních podmínek půdy na ztrátu uhlíku byl studován na biocharu z kukuřice a dubového dřeva. Významnější úbytek uhlíku byl dle předpokladu pozorován při nenasycených a střídavě nasycených podmínkách než při trvale nasycené půdě. Efekt vodního režimu ale záležel také na materiálu biocharu. V obou případech byla hlavním mechanismem oxidace, projevující se změnou poměru O/C. Ztráta uhlíku se po roce pohybovala mezi 6-21 %, což je velmi výrazný pokles, porovnáme-li tuto hodnotu se stabilitou v půdě.

3.3.2 Sorpční schopnost

Míru sorpce kovů ovlivňuje několik vlastností biocharu. Na sorpční kapacitu má největší vliv již zmíněný specifický povrch a pórovitost. Výzkumy ukázaly, že vyšší teplota vedla k větší velikosti pórů a tím k většímu specifickému povrchu (*Li a kol., 2017*). Kromě teploty při pyrolýze záleží i na samotné výchozí

surovině. Podle *Joseph a kol. (2007)* je z biomasy s vysokým podílem ligninu produkován biochar s makroporézní strukturou, zatímco při biomase bohaté na celulózu vzniká mikroporézní biochar.

Dalším aspektem, ovlivňujícím chování biocharu, je počet funkčních skupin (hydroxylových, karboxylových, aminoskupin), které mají kyselý charakter. Při pyrolýze dochází k jejich odtržení, a to v závislosti na teplotě – čím vyšší je teplota, tím více funkčních skupin je odstraněno. Proto má biochar neutrální až zásadité hodnoty pH, které částečně závisí také na výchozí surovině (*Li a kol., 2017*). Na počtu záporně nabitých funkčních skupin, společně s velikostí povrchu, závisí také hodnota KVK. Ta je proto vyšší u biocharu produkovaného při nižších teplotách pyrolýzy, kdy nedojde k odtržení tak velkého počtu funkčních skupin (*Weber a Quicker, 2018*)

Sorpce je dále ovlivněna povrchovým nábojem biocharu, který je silně ovlivňován hodnotou pH půdního roztoku. Pokud je pH_{ZPC} biocharu nižší než pH roztoku, má povrch biocharu negativní náboj a váže kladné kationty kovů, v případě vyššího pH_{ZPC} jsou naopak vázány záporné anionty na kladně nabitý povrch (*Li a kol., 2017*).

Roli v míře sorpce hraje také minerální složení biocharu. Přítomný draslík, vápník, fosfor nebo hořčík může být vyměněn nebo vysrážen se zinkem a tím je snížena biodostupnost tohoto kovu (*Li a kol., 2017*).

3.4 AMO (amorfní oxid manganu)

Oxidy manganu lze nalézt téměř všude v půdním prostředí, a to často ve formě jemnozrnného povlaku na jiných půdních částicích. Většina z nich je amorfní (*Sparks, 2003*). Vzhledem k vysoké schopnosti sorbovat kovy a nenákladné výrobě těchto syntetických oxidů může být jejich použití účinnou metodou v odstraňování zinku z půdy (*Post, 1999*). Syntetický amorfní oxid manganu (AMO) je prekurzorem při výrobě birnesitu, který vzniká při reakci glukózy a manganistanu draselného (*Ching a kol., 1997*).

3.4.1 Stabilita ve vodě a půdě

Výzkumy *Della Puppa a kol. (2013)* a *Ettler a kol. (2014)* ukázaly značný vliv pH na AMO, a to jak na jeho stabilitu, tak na sorpční schopnosti. *Ettler a kol. (2014)* zkoumali stabilitu AMO v 90denním experimentu v různých typech půd, s hodnotami pH 4,2, 5,4 a 7,3. K výrazně většímu rozpadu, doprovázenému rozpouštěním Mn do vody v pórech, docházelo u kyselější půdy (pH 4,2), zatímco u půd s vyšší hodnotou pH se AMO

změnil jen málo. Celkově došlo k rozpuštění 10-18 % tohoto sorbentu. Stabilita v čisté vodě byla autory *Della Puppa a kol. (2013)* testována při hmotnostních koncentracích w/v 1/500 a 1/10 a sorbent byl shledán ve vodě stabilním. V prvním případě došlo k rozpuštění 5,7 % obsahu AMO, ve druhém k rozpuštění 0,24 %.

3.4.2 Sorpční schopnost

Sorpce zinku a dalších kovů na AMO v porovnání s birnesitem byla předmětem výzkumu *Della Puppa a kol. (2013)*. Byla zjištěna vysoká citlivost AMO na hodnotu pH. Sorpční kapacita se zvyšovala s rostoucím pH. AMO i birnesit vykazovali podobné sorpční kapacity, u birnesitu však byla sorpce rychlejší. Přesto, že má AMO nižší specifický povrch i hodnotu KVK, celkové adsorbované množství kationtů kovů bylo u obou sorbentů podobné. Tento výsledek byl zdůvodněn povrchovým nábojem AMO (nižší hodnotou pH_{ZPC}), který byl nulový až záporný.

3.5 Modelování v půdě

Vedle přímých měření v terénu a laboratorních experimentů je třetím nástrojem pro studium a popis procesů v přírodě matematické, resp. počítačové modelování. Účelem modelu je simulovat chování studovaného systému. Model je vždy určitým zjednodušeným popisem reality. Jeho tvorba je založena na znalostech fyzikálních zákonů, které řídí modelovaný systém (Aral, 2010). Zákonitosti jsou popisovány matematickými vztahy (rovnicemi), které jsou poté řešeny vhodným výpočetním programem. Velkou výhodou modelování je možné testování různých scénářů, ke kterým by mohlo dojít za jiných podmínek; lze tedy vytvářet predikce událostí. Další výhodou je možnost vizualizací zkoumaných procesů modelovacími programy, což poskytuje lepší představu o výsledcích.

Tab. 3.5-1: Příklady programů používaných pro modelování proudění vody a transportu látek v půdě (autorka).

| Software | Oblast použití, specifika | Výpočetní metoda (metoda konečných prvků (MKP), diferencí (MKD)) | Komerční (K) / Volně dostupný (V) |
|-----------------|---|---|-----------------------------------|
| Hydrus | 1D nebo 2D/3D modelování saturované/nesaturované zóny, transportu rozpuštěných látek a tepla; vliv vegetace | MKP | V (1D), K (2D/3D) |
| SWAP | Transport vody, rozpuštěných látek a tepla pro saturované i nesaturované prostředí; interakce s vegetací | MKD | V |
| MIKE SHE | Software DHI pro proudění povrchové vody a vody saturované/nesaturované zóně, hydraulika řek/otevřených koryt, evapotranspirace, infiltrace, tání sněhu | MKD | K |
| SWAT | Fyzikální distribuovaný hydrologický a transportní model povodí pro dlouhodobé předpovědi; modelování proudění vody, pohybu sedimentů, růstu plodin, koloběhu živin atd. v denním kroku | bilanční rovnice | V |
| MODFLOW-SURFACT | Proudění podzemní vody, proudění v nesaturované zóně, modelování transportních procesů, duální pórovitost, | MKD | K |
| SWIM | Modifikace SWAT; simulace proudění vody a transportu rozpuštěných látek | MKD | K |

| | | | |
|--------|--|---------------------------|---|
| VS2DI | Software USGS pro simulaci proudění.; zahrnuje VS2DTI model pro transport vody a rozpuštěných látek a model VS2DHI pro simulaci proudění vody a energie | MKD | V |
| SUTRA | Software USGS pro proudění vody, rozpuštěných látek a energie (tepla) v nasyceném i nenasyceném prostředí; 2D/3D | MKD/MKP | V |
| FEFLOW | Software DHI; komplexní program pro výpočet proudění podzemní vody, proudění v nesaturované/ saturované zóně, transport kontaminantů a tepla, proudění závislého na hustotě (intruze slané vody) | MKP | K |
| WHAM7 | Simulace chemických reakcí při vstupu kovů do vodního a půdního prostředí, především vázání na humusové látky; zahrnuje speciální model <i>Humic Ion-Binding Model VII</i> | chemické bilanční rovnice | K |

3.5.1 Rozdělení matematických modelů

Matematické modely lze dělit podle řady kritérií. Dle toho, jakým způsobem vysvětlují procesy, je lze rozdělit na tzv. black-box, grey-box a white-box modely. Black-box (empirické) modely jsou založeny pouze na základě známých vstupů a výstupů, bez znalosti zákonitostí. Jedná se o datově orientované modely s vysokou predikční, ale nízkou vysvětlovací schopností. Opakem jsou white-box modely, které jsou založeny na podrobných znalostech procesů. Jsou tedy modely teoretickými, vysvětlují vztahy systému fyzikálními rovnicemi. Grey-box (koncepční) modely jsou kombinací zmíněných přístupů. Při modelování jsou zahrnuty nejdůležitější fyzikální poznatky, ale zohledňují se i pozorovaná data.

Modely lze dělit dále například podle zahrnutí nejistot na deterministické a stochastické. Deterministické modely vykazují stále stejné chování, při simulacích jsou za stejných počátečních podmínek obdrženy vždy stejné výsledky, náhoda zde není brána v potaz. Stochastické modely jsou modely pravděpodobnostní, s přítomností náhody. Při opakovaných simulacích se stejnými počátečními podmínkami obdržíme různé výsledky. Dále lze dělit modely např. podle změn v čase (statické x dynamické), podle časové a prostorové diskretizace (diskrétní x kontinuální) nebo dle míry schematizace (distribuované x celistvé) (Reddy, 2011; Mulligan a Wainwright, 2004).

3.5.2 Kalibrace modelu, inverzní optimalizace, validace modelu

Hodnoty některých parametrů, které jsou vstupem do modelu, jsou často neznámé nebo známé pouze přibližně. Pro obdržení co nejlepších výsledků simulace (nejpodobnějšího modelu pozorované skutečnosti) jsou zapotřebí co nejpřesněji odpovídající hodnoty parametrů. Kalibrací se rozumí přibližování parametrů modelu tak, aby modelovaná data co nejvíce odpovídala pozorovaným datům. Může být prováděna manuálně nebo automaticky (Aral, 2010). Při automatické kalibraci (= optimalizaci) je shoda modelovaných a pozorovaných dat měřena hodnotou objektivní (cílové) funkce (Chin, 2013). Hodnoty parametrů jsou v průběhu iterací přibližovány k jejímu extrému, tedy minimu či maximu, dle povahy zvolené cílové funkce. Příkladem cílové funkce je metoda nejmenších čtverců. Sestavený model je následně ověřován při validaci, kdy je posouzena jeho predikční schopnost na jiné, nezávislé sadě pozorovaných dat, než na kterých proběhla kalibrace (Aral, 2010).

3.5.3 Proudění vody

Při řešení transportu látek je nejprve třeba vyřešit samotné proudění vody v půdě. Pro popis proudění vody v půdním prostředí je používána Richardsova rovnice, vycházející z Darcyho zákona a rovnice kontinuity. Pro jednorozměrné vertikální proudění má Richardsova rovnice následující tvar:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K(h) \frac{\partial H}{\partial z} \right) \quad (3.5.3-1)$$

$$H = h + z$$

kde θ je objemová vlhkost [-], $K(h)$ je nenasycená hydraulická vodivost [LT^{-1}], H značí celkový potenciál vody [L], h je tlaková výška [L], z je geodetická výška [L] (Kodešová, 2005).

3.5.4 Transport rozpuštěných látek

U transportu látek rozpuštěných ve vodě rozeznáváme dva typy – konzervativní a nekonzervativní transport. Při konzervativním transportu se němění koncentrace látky a při jejím pohybu prostředím se uplatňuje pouze advekce (rovnice 3.5.4-1) a hydrodynamická disperze (rovnice 3.5.4-2).

$$q_a = q \cdot c, \quad (3.5.4-1)$$

kde q_a je advekce [$ML^{-2}T^{-1}$], q je tok kapaliny [LT^{-1}], c je koncentrace roztoku [ML^{-3}];

$$q_d = -\theta D \frac{\partial c}{\partial z}, \quad (3.5.4-2)$$

kde q_d je hydrodynamická disperze [$ML^{-2}T^{-1}$], D je koeficient hydrodynamické disperze [L^2T^{-1}].

Při nekonzervativním transportu je zahrnut jak vliv advekce a hydrodynamické disperze, tak dalších chemických reakcí (sorpce, degradace apod.). Transport látek ve vertikálním směru (1D), které se sorbují na půdní částice, lze pak popsat následující rovnicí:

$$\frac{\partial(\theta c)}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_d s)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left(\theta D \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \frac{\partial(qc)}{\partial z} - R_w, \quad (3.5.4-3)$$

kde c je koncentrace roztoku [ML^{-3}], ρ_d je objemová hmotnost půdy [ML^{-3}], s je koncentrace látky na pevné fázi [-], D je koeficient hydrodynamické disperze koncentrace roztoku [L^2T^{-1}], q je tok kapaliny [LT^{-1}] a R_w je tzv. propadový člen, který vyjadřuje zdroj či propad látky v důsledku chemické reakce (Kodešová, 2005).

3.5.5 Modelování sorpce

Sorpce může být popisována ze dvou hledisek – rovnovážného stavu za stálých teplotních podmínek (sorpčními izotermami), kdy je stanovena maximální sorpční kapacita sorbentu, a kinetiky procesu, kde lze získat informace o průběhu reakce (mechanismu a řádu, resp. rychlosti).

3.5.5.1 Rovnovážná sorpce – sorpční izotermy

Sorpční izotermy vyjadřují vztah mezi rovnovážnou koncentrací (resp. aktivitou) látky sorbované na pevné fázi a její koncentrací v roztoku za konstantní teploty (Sparks, 2003). Jedná se o jednoduchý popis sorpce, který podává informaci o sorpční kapacitě sorbentu. Hlavní nevýhodou těchto modelů je fakt, že neposkytují informaci o typu reakce, vlivu pH či iontové síle (Alberti a kol., 2012). Jde o popis z makroskopického hlediska, reakční mechanismus sorpce je proto potřeba zjistit pomocí jiných metod, např. spektroskopických (Sparks, 2003).

Nejčastěji používanými adsorpčními modely pro rovnovážnou sorpci jsou Freundlichova a Langmuirova izoterma.

3.5.5.1.1 Freundlichova izoterma

Freundlichův empirický model je nejstarším popisem mechanismu sorpce. Používá se pro neideální sorpci na heterogenní povrch, tedy takový, kde mají adsorpční místa a energie exponenciální rozdělení (Pivokonský, 2017). Koncentrace látky adsorbované na pevné fázi (q) se spočítá jako:

$$q = K_F C^{\frac{1}{n}}$$

kde K_F je empirická konstanta udávající sorpční kapacitu, C je koncentrace látky zbývající v roztoku a n je empirický parametr značící intenzitu sorpce ($n > 0$). Lze ji na rozdíl od Langmuirovy izotermy použít pro vícevrstvou sorpci. (Alberti a kol., 2012). Tento model nemá žádnou limitní hodnotu při vysokých koncentracích, teoreticky může tedy povrch sorbovat neustále. Ani při nízkých koncentracích nemá izoterma lineární průběh (Pivokonský, 2017).

3.5.5.1.2 Langmuirova izoterma

Langmuirův teoretický model je odvozen za následujících předpokladů: i) vytváří se pouze jedna vrstva molekul; ii) na všech místech povrchu je stejná pravděpodobnost sorpce (povrch je homogenní z hlediska energie na adsorpčních místech); iii) chemická rovnováha má stechiometrii 1:1. Sorpce je popsána rovnicí:

$$q = \frac{q_{max} K_L C}{1 + K_L C} \quad (3.5.5.1.2-1)$$

kde q_{max} je maximální sorbovatelné množství za daného pH a K_L je tzv. Langmuirova adsorpční konstanta (Alberti a kol., 2012). Tento model tedy, na rozdíl od předchozího, uvažuje limitní hodnotu sorbovatelného množství za vysokých koncentrací. Při nízkých koncentracích má izoterma lineární průběh (Pivokonský, 2017).

3.5.5.2 Kinetická sorpce (sorpčně-reakční modely)

Při řešení výskytu chemických specií distribuovaných ve dvou fázích je potřeba stanovit čas, ve kterém je dosaženo termodynamické rovnováhy. Zatímco míra sorpce záleží jen na rozdílu mezi počátečním a konečným rovnovážným stavem, rychlost reakce závisí na způsobu, jakým tento proces celkově probíhá.

V případě kinetických (reakčních) modelů je popsána rychlost probíhající reakce. Celková rychlost sorpce je závislá na rychlosti dílčích procesů, které na sebe navazují. Těmito fázemi jsou:

1) transport rozptýlené látky z roztoku směrem k povrchu sorbentu (tzv. vnější difúze);

2) difúze skrze film (tenkou vrstvu nacházející se na povrchu sorbentu) v důsledku koncentračního gradientu (tzv. filmová difúze);

3) prostup látky skrze póry sorbentu vyplněné kapalinou (tzv. vnitřní difúze);

4) vlastní sorpce na vnitřní povrch sorbentu v důsledku chemické reakce funkčních skupin.

Rychlost sorpce pak řídí nejpomalejší proces, což většinou bývá vnitřní difúze (Pivokonský, 2017).

Kinetické modely sorpce lze rozdělit na (i) modely založené na reakčním mechanismu a (ii) modely založené na řádu reakce (Alberti a kol., 2012).

Vybrané modely jsou uvedeny v následujících podkapitolách.

3.5.5.2.1 Elovichova rovnice

Do první kategorie modelů patří například Elovichova rovnice chemisorpce, prvně použitá pro popis sorpce Co na MnO₂, kterou lze zapsat ve tvaru:

$$\frac{dq}{dt} = ae^{\alpha q}, \quad (3.5.5.2.1-1)$$

kde q je množství sorbovaného plynu v čase t , a je desorpční konstanta a α je počáteční sorpční rychlost. Tato rovnice je široce využívána pro popis sorpce plynů na pevnou fázi, také však pro sorpci polutantů z vodných roztoků (Qiu a kol., 2009).

3.5.5.2.2 Lagergrenova rovnice

Pro popis sorpce polutantů z roztoku na pevnou fázi podle řádu reakce byla jako první využita Lagergrenova rovnice pseudo-prvního řádu, která popisuje rychlost sorpce na základě sorpční kapacity. Lze ji zapsat následujícím způsobem:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_{p1}(q_e - q_t), \quad (3.5.5.2.2-1)$$

kde q_e je sorpční kapacita v rovnováze [mg·g⁻¹], q_t je sorpční kapacita v čase t [mg·g⁻¹] a k_{p1} značí rychlostní konstantu pseudo-prvního řádu [min⁻¹] (Qiu a kol., 2009).

3.5.5.2.3 Rovnice pseudo-druhého řádu

Jako model pseudo-druhého řádu je označován model podle *Ho (1995)*, kdy autor popsal sorpci dvojmocných iontů Cu^{2+} na rašelinu. Rychlost sorpce závisí na množství dvojmocných iontů kovu na povrchu pevné látky v určitém čase a na množství sorbovaném při rovnováze. Rovnici reakce lze zapsat jako:

$$\frac{d(P)_t}{dt} = k_{p2}[(P)_0 - (P)_t]^2, \quad (3.5.5.2.3-1)$$

respektive

$$\frac{d(HP)_t}{dt} = k_{p2}[(HP)_0 - (HP)_t]^2, \quad (3.5.5.2.3-2)$$

kde $(P)_0$, resp. $(HP)_0$ označují počet dostupných rovnovážných míst, $(P)_t$ resp. $(HP)_t$ značí počet obsazených aktivních míst povrchu a k_{p2} je rychlostní konstanta pseudo-druhého řádu sorpce [$g \cdot mg^{-1} \cdot min^{-1}$].

3.6 Hydrus-1D

Hydrus-1D je volně dostupný program pro modelování proudění vody a transportu tepla a rozpuštěných látek v proměnně nasyceném porézním prostředí. Numericky, metodou konečných prvků dle Galerkinova schématu, řeší Richardsovu rovnici (proudění vody) a konvekčně-disperzní rovnici (transport roztoku/tepla).

Hydraulické vlastnosti jsou popsány analytickými funkcemi dle van Genuchtena, Brookse & Coreyho a dále modifikovanou van Genuchtenovou funkcí pro lepší popis vlastností blízko plného nasycení. V modelu je implementována hystereze retenční křivky. Rovnice proudění zahrnuje tzv. propadový člen, vyjadřující ztrátu vody skrze kořeny rostlin. Rovnice přenosu tepla uvažuje kondukcii i konvekci.

Při transportu rozpuštěných látek je v kapalně fázi řešena advekčně-disperzní rovnice, v plynné fázi je počítána difúze; program tedy dovoluje počítat transport současně v obou fázích. Řeší nelineární i nerovnovážné reakce mezi pevnou a kapalnou fází, v případě reakce mezi kapalnou a plynnou fází počítá lineární rovnovážné reakce (*Šimůnek a kol., 2016*). Řídící rovnice transportu uvažuje produkci 0. řádu a dále degradaci 1. řádu ve dvou podobách: (i) reakci nezávislou na dalších rozpuštěných látkách a (ii) reakci řešící propojení s dalšími rozpuštěnými látkami skrze řetězový rozklad (PC-Progress ©2008).

Transport látek je popsán následující bilanční rovnicí:

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} + \frac{\partial \rho s_e}{\partial t} + \frac{\partial s_1}{\partial t} + \frac{\partial s_2}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\theta D_{ij}^w \frac{\partial c}{\partial x_j} \right) - \frac{\partial q_{ic}}{\partial x_i} - \mu_w \theta c - \mu_s \rho (s_e + s_1 + s_2), \quad (3.6-1)$$

kde c je koncentrace látky v roztoku [$N_c L^{-3}$], s je koncentrace na pevné fázi [$N_c L^{-3}$] (N_c je množství částic), indexy $e, 1$ a 2 označují rovnovážnou, resp. kinetickou sorpci, μ_w a μ_s značí degradační procesy v kapalně, resp. pevné fázi. Rovnovážná sorpce je popsána rovnicí pro obecnou sorpční izotermu jako:

$$s_k = \frac{k_{s,k} c_k^{\beta_k}}{1 + \eta_k c_k^{\beta_k}}, \quad (3.6-2)$$

kde $k_{s,k}$, β_k a η_k jsou empirické koeficienty.

Přenos látek mezi kapalnou a pevnou fází je počítán jako (vyjádření bez koeficientů 1 a 2):

$$\rho \frac{\partial s}{\partial t} = \theta k_a \psi c - k_d \rho s, \quad (3.6-3)$$

kde k_a je vazebný koeficient prvního řádu [T^{-1}], k_d je odlučovací koeficient prvního řádu [T^{-1}], ψ je bezrozměrná retenční funkce. Koeficienty k_a , k_d záleží na objemové vlhkosti (Šimůnek a kol., 2006).

Optimalizace hydraulických a transportních parametrů je v tomto programu realizována nelineární metodou nejmenších čtverců pomocí Levenberg-Marquardtova algoritmu (PC-Progress ©2008). Výhodou této metody je její rychlost. Problémem je vysoká citlivost modelu na počáteční odhady hledaných parametrů. Může být snadno nalezeno lokální minimum funkce, což vede k více možným řešením a špatným výsledkům.

3.7 DRUtES

Softwarový kód DRUtES (Dual Richards Unsaturated Equation Solver) je numerický řešič pro nelineární konvekčně-difúzně-reakční rovnici. Pro výpočet používá metodu konečných prvků. Původně byl vyvinut pouze pro řešení Richardsovy rovnice, v současné době jsou implementovány modely pro duální propustnost, vedení tepla, advekčně-disperzně-reakční rovnici s kinetickou sorpcí a Boussinesqovu rovnici. (DRUtES ©2019).

Optimalizačním algoritmem je modifikovaný genetický algoritmus GRADE (Ibrahimbegović a kol., 2004; Kučerová, 2007), který kombinuje genetický algoritmus

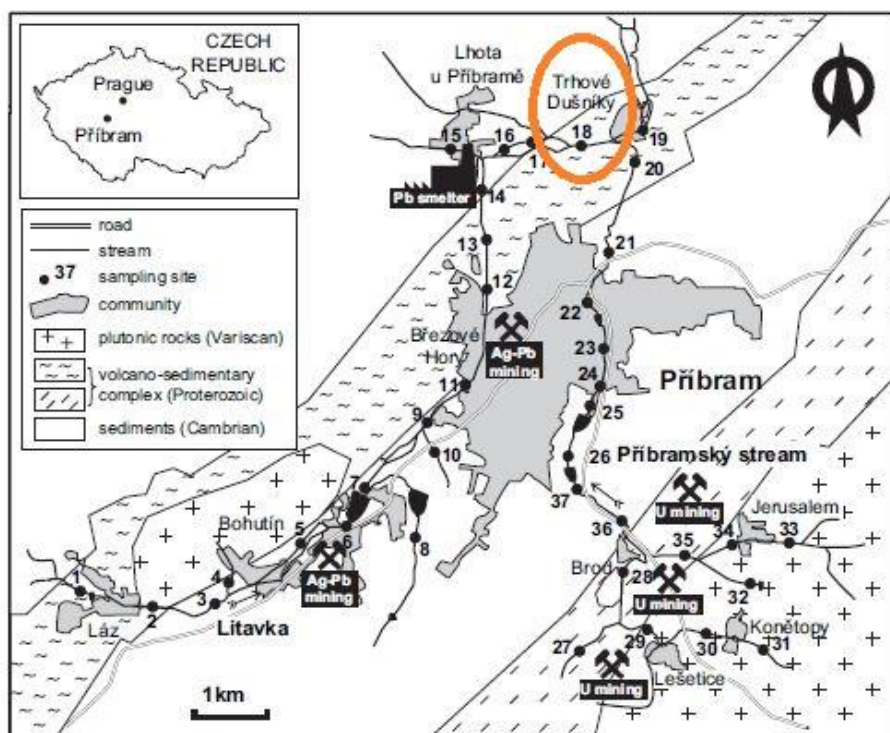
s diferenciální evolucí (*Kuráž a kol., nepublikováno*). Optimalizační výpočet trvá dlouhou dobu (~ dny), výpočtem je však nalezeno globální minimum funkce. Navíc není nutné mít počáteční odhady optimalizovaných parametrů.

4 Metodika

4.1 Příprava materiálů a jejich charakteristika

4.1.1 Půda

Experiment byl proveden na půdě odebrané v okolí řeky Litavky, protékající okresem Příbram, v blízkosti obce Trhové Dušňíky. Na Příbramsku probíhala již od středověku do roku 1978 těžba stříbrné a olovené rudy a jejich zpracování, v druhé polovině minulého století pak také těžba uranu.



Obr. 4.1.1-1: Lokalita odběru vzorků půdy (oranžově) na Příbramsku (upraveno z: Ettler a kol., 2006).

Lokalita je geologicky tvořena dvěma pásy proterozoických vulkano-sedimentárních hornin, nacházejícími se mezi geologickými jednotkami kambria a intruzemi plutonu. Mineralizace souvisí s přítomnými polymetalickými žilami rud (Pb, Ag, Zn) a ložisky uranu. Hlavní zdroj kontaminace oblasti představovala huť, zpracovávající v místě vytěžené olovo a stříbro, která zde fungovala od roku 1786 do 70. let minulého století. Při analýze byly ve vzorcích půdy zjištěny vysoké koncentrace těžkých kovů, které velmi výrazně převyšovaly rizikové hodnoty. Nejvyšší zjištěná koncentrace zinku představovala $26\ 039\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ (Ettler a kol., 2006).

Půda odebraná z orniční vrstvy (do 30 cm) byla nejprve sušena, po dosažení konstantní hmotnosti byla homogenizována prosetím na sítěch s oky o velikosti 2 mm. Takto připravená půda byla následně použita pro experimentální účely.

4.1.2 Biochar

Biochar použitý v experimentu byl vyroben pyrolýzou z třapin vinné révy. Ty byly nejprve homogenizovány a přes noc sušeny na vzduchu. Poté byla provedena pyrolýza při teplotě 600 °C v muflové peci, a to za konstantního přítoku dusíku (16,7 ml·min⁻¹) při atmosférickém tlaku po dobu 30 minut. Za stejného toku dusíku byl poté biochar přes noc schlazen. Poté byl rozmělněn, proset na sítu s velikostí ok 0,25 – 0,5 mm, promyt ultračistou vodou a sušen 24 hodin při teplotě 60 °C do konstantní hmotnosti (Trakal a kol., 2014). Naměřené charakteristiky a složení materiálu jsou uvedeny v tabulce 4.1.2-1.

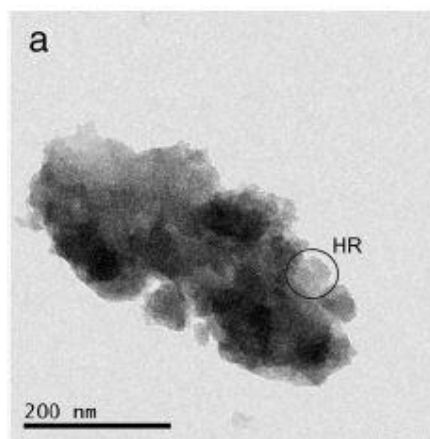
Tab. 4.1.2-1: Charakteristiky biocharu (upraveno z: Trakal a kol., 2014).

| Objemová hmotnost [g·cm ⁻³] | Specifický povrch [m ² ·g ⁻¹] | pH [-] | KVK [mmol·kg ⁻¹] |
|---|--|----------|------------------------------|
| 0,16 ± 0,004 | 72 | 10 ± 0,1 | 402 ± 3 |

4.1.3 Amorfni oxid manganu

AMO byl připraven upraveným postupem tzv. sol-gel procedury, používané při výrobě birnesitu. Do 0,5 litru 0,4 M roztoku KMnO₄ bylo při teplotě 22 °C pomalu vmícháváno 0,5 litru 1,4 M roztoku glukózy a tato suspenze byla v kádince míchána, dokud nevznikl gel. Následně se nechal usadit po dobu 30 minut, roztok byl přefiltrován a gel promyt dvěma litry vody pro odstranění přebytečných reaktantů. Výsledný gel byl poté sušen při pokojové teplotě. Z původního postupu podle Ching a kol. (1977) bylo vynecháno zahřátí gelu na 400 °C po vysušení, které způsobuje krystalizaci oxidu (Ettler a kol., 2014).

Na obrázku 4.1.3-1 je zachycena částice AMO pozorovaná transmisním elektronovým mikroskopem (TEM).



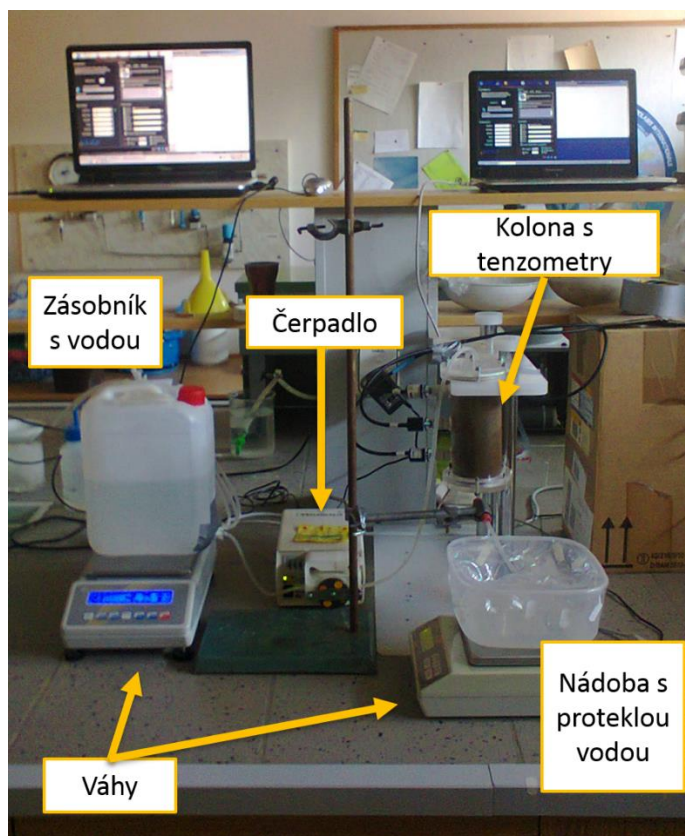
Obr. 4.1.3-1: Snímek AMO pořízený na TEM mikroskopu (převzato z: Ettlér a kol., 2014).

4.2 Kolonové experimenty

Z kolonových experimentů byly získány informace o proudění vody a transportu roztoku zinku (25 mM $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ v 0,01 mM NaNO_3) v jednotlivých typech půd, které sloužily jako vstupní parametry pro modelování.

4.2.1 Proudění vody

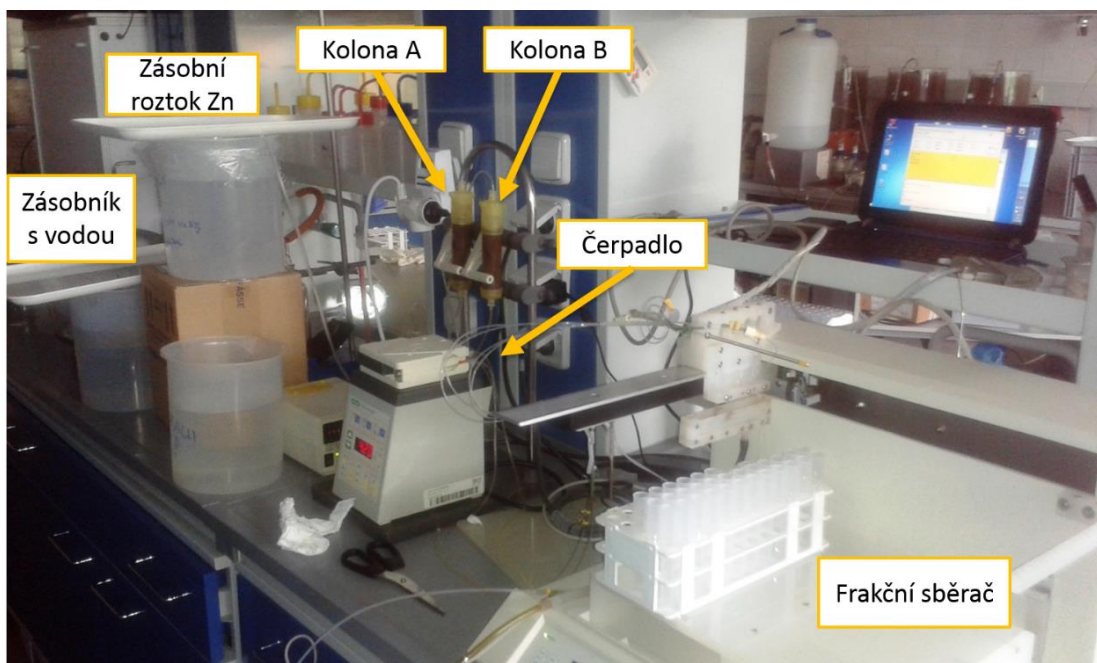
Tímto experimentem byla zjištěna bilance přitéklého a odtéklého množství vody v koloně, čímž byla ověřena nastavená hodnota průtoku; zároveň byl měřen půdní potenciál v pozorovacích bodech. Do dvou stejných válcových kolon (A a B; výška 15 cm, poloměr 6 cm), kde v koloně A byla pouze půda a v koloně B půda s 2% podílem biocharu, byla čerpadlem přiváděna čistá (demineralizovaná) voda ze zásobní nádrže. Na výtoku z kolony byl umístěn zásobník na proteklou vodu. Hodnota konstantního přítoku byla nastavena na $0,6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Kontinuálně byly měřeny změny v hmotnosti obou nádrží. V obou kolonách byly umístěny tři tenzometry T5X (UMS) ve vzdálenostech 3 cm, 7,5 cm a 12 cm od horního okraje, které taktéž kontinuálně měřily hodnoty půdních potenciálů. Změřené potenciály sloužily jako počáteční podmínka pro modelování, hodnota přítoku byla horní okrajovou podmínkou.



Obr. 4.2.1-1: Zapojení kolony a přístrojů při experimentu proudění vody (autorka).

4.2.2 Transport zinku

Při tomto experimentu byly použity také válcové kolony, ale menších rozměrů (výška 10 cm, průměr 2,5 cm), postupně se třemi typy půdy – kontrolní (bez sorbentu), s přidáním 2 % biocharu resp. AMO. Ze dvou zásobníků byly roztoky (čistá voda nebo roztok Zn, počáteční pH upraveno na hodnotu 5,0) čerpadlem dopravovány do horní části dvou kolon (A, B) se stejným typem půdy. Nejprve protékala kolonami čistá voda po dobu předpokládanou k dosažení nasycenosti půdy. Následně byl vyměněn zásobník a do kolon byl vpouštěn roztok zinku. Poté proběhl opět proplach čistou vodou. Celkem byly provedeny 4 výměny roztoků (4 pulzy). Kapaliny vytékající z kolon byla čerpadlem dopravována do frakčního sběrače, který ji v nastavených časových intervalech vzorkoval do zkumavek. Byly tedy vždy vytvořeny dva vzorky proteklé kapaliny (jeden z každé kolony). U vzorků byla změřena hodnota pH a dále byly rozředěny (v duplikátech). Koncentrace zinku byly následně analyzovány pomocí ICP-OES (Agilent Technologies 720 Series).



Obr.4.2.2-1: Zapojení přístrojů a kolon v sorpčním experimentu (autorka).

4.3 Modelování

Laboratorně stanovené charakteristiky byly použity při tvorbě 1D modelů v programech Hydrus-1D a DRUtES. Zatímco v programu Hydrus byl transport zinku řešen rovnovážným (equilibrium) modelem, v programu DRUtES byl sestavován kinetický model sorpce, u něhož je předpoklad značně lepších simulací.

4.3.1 Proudění vody

Na základě laboratorně naměřených hydraulických parametrů (K_s a parametrů retenční křivky α, n, θ_s) a naměřených tlakových výšek z tenzometrů s rovnoměrným rozložením -754 cm (horní okraj) až -920 cm (spodní okraj) byly sestaveny jednotlivé modely. Byly provedeny modely s nastavením jednoduché průvitosti. Nejprve byly provedeny přímé úlohy v programu Hydrus-1D. Dále byly v obou programech tyto parametry optimalizovány. Optimalizované parametry představovaly vstupy pro dvě sady modelů proudění vody v kolonách – v půdě bez sorbentu a se sorbentem-biocharem. Jelikož AMO neovlivňuje hydraulické parametry půdy, byly pro kolonu s ním uvažovány parametry jako pro půdu bez sorbentu. Ze simulací byly vybrány nejlepší modely pro každý typ (s/bez sorbentu) na základě porovnání podle koeficientu determinace (R^2) a kritérií MAE (mean absolute error) a RMSE (root mean square error) .

Statistické vyhodnocení

Statistické zpracování dat z výsledků experimentu proudění vody bylo provedeno v softwaru STATISTICA 10. Byly mezi sebou porovnány modelované hodnoty získané v obou programech. V prvním kroku bylo testováno, zda mají data normální rozdělení (Shapiro-Wilks test). Jelikož nebyla potvrzena normalita dat, byl dále použit neparametrický Mann-Whitney test na hladině významnosti $\alpha = 0,05$. Při dosažení nižší hladiny významnosti byla zamítnuta nulová hypotéza testu (H_0), že není statisticky významný rozdíl mezi modelovanými hodnotami z obou použitých programů, a přijata hypotéza alternativní (H_1), tedy že mezi nimi významný rozdíl existuje.

4.3.2 Transport zinku

Při prvotních neúspěšných pokusech o modelování transportu bylo zjištěno, že při experimentu muselo v kolonách dojít ke změnám v proudění. Odezvy na vstupní pulzy roztoku zinku byly totiž posunuté v čase, a to v každém případě o jiný časový úsek. Advekce v koloně tedy nebyla konstantní a rychlost proudění měla vyšší hodnotu, než bylo předpokládáno. Vysvětlením je, že v kolonách došlo ke snížení hodnoty pórovitosti, což se projevilo ve vyšší rychlosti proudění. Z tohoto důvodu byly pro účely modelování provedeny posuny (offsety) odezev od vstupů tak, aby byly u všech pulzů stejné. Kalibrace byla pak provedena s nižšími hodnotami pórovitosti.

Vstupy pro modely transportu zinku v laboratorní koloně byly optimalizované hydraulické parametry (K_s, θ_s, α, n), koncentrace roztoku zinku vpouštěného v pulzech na vstupu do kolony (časově proměnná okrajová podmínka) a koncentrace roztoku zjištěné na výstupu z kolony z odebraných vzorků (data pro inverzní modelování). Horní okrajovou podmínkou byl konstantní tok $0,6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, dolní okrajová podmínka byla definována jako seepage face, tedy začátek odtoku z kolony až při plném nasycení ($h=0$).

Při kalibrování úlohy v Hydrus-1D byly pro optimalizaci parametrů Freundlichovy izotermy K_d a β jako počáteční odhady použity hodnoty z výsledků práce *Ouředníčka (2015)*. Tyto hodnoty jsou uvedeny společně s výsledky v tabulce 5.2.2-1. Validace těchto modelů pak proběhla na datech sorpčního experimentu z téže práce.

Modelování v programu DRUtes se bohužel z důvodu komplikací a časové náročnosti výpočtů nepovedlo v rámci diplomové práce dokončit. Ve výsledcích je proto prezentována alespoň simulace s nastavením konstantní hodnoty advekce.

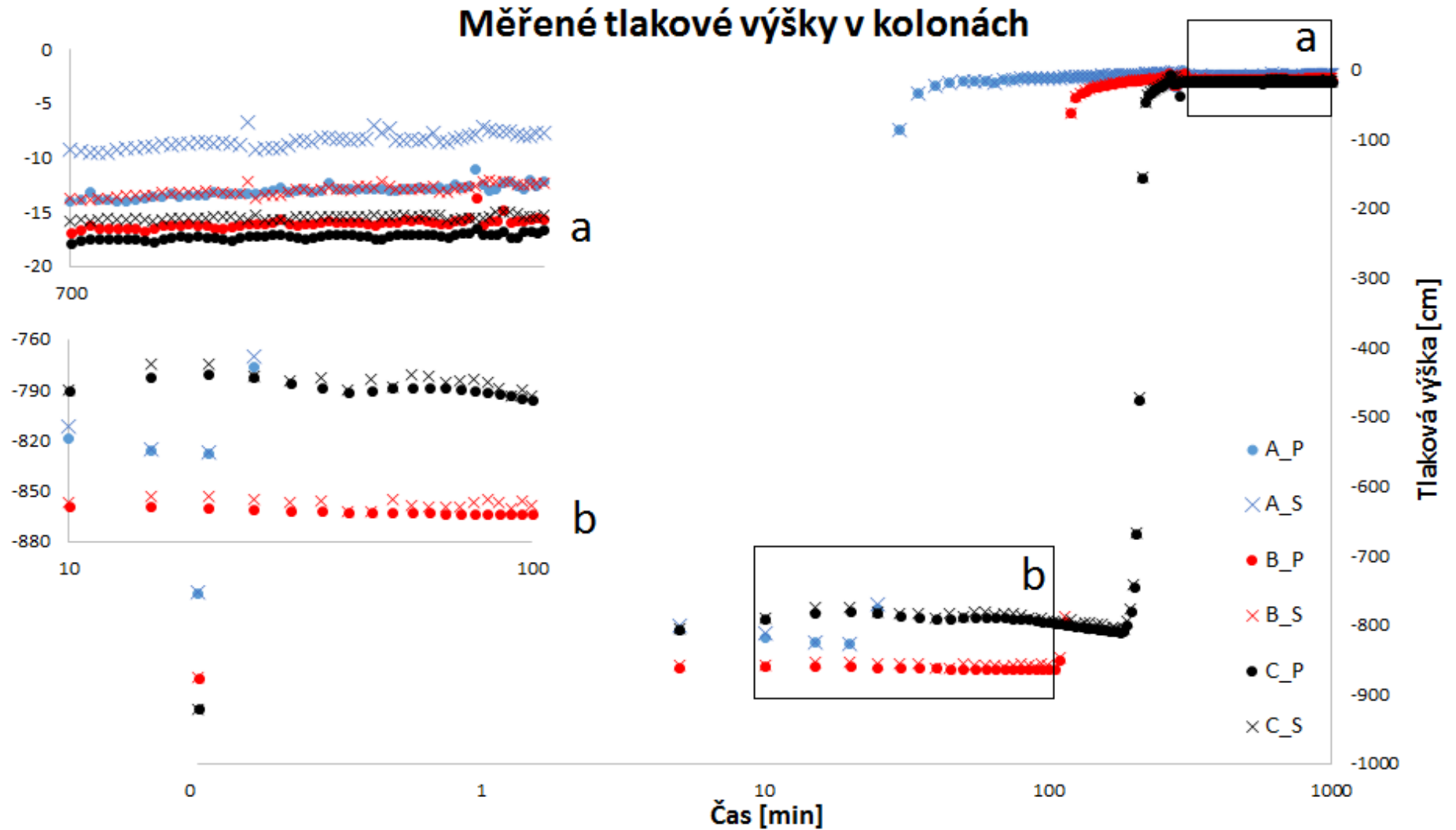
5 Výsledky

5.1 Proudění vody

5.1.1 Výsledky experimentu

Při porovnání měřených hodnot byly zjištěny rozdíly v tlakových výškách u jednotlivých tenzometrů mezi neošetřenou půdou a půdou se sorbentem. Nižší hodnoty (více záporné) byly naměřeny u neošetřené půdy, to znamená, že samotná půda byla o něco sušší než půda s biocharem. Průměrný rozdíl tlakových výšek představoval zhruba 5 až 8 cm, maximální hodnoty rozdílů dosahovaly cca 20 cm. V následujícím grafu (5.1.1-1) jsou zobrazena naměřená data z obou kolon. Je zde vidět, že půda nebyla na konci experimentu plně saturovaná. Samostatné průběhy tlakových výšek v kolonách jsou uvedeny v přílohách 11-3 a 11-4.

Ačkoliv byly naměřeny mnohdy značné rozdíly mezi jednotlivými pozorovacími body v koloně, na výtoku z ní byly rozdíly téměř nulové (< 1 cm). Rozdíly mezi tlakovými výškami byly pravděpodobně důsledkem bobtnání, které se ale neprojevalo na výrazném zadržení vody v půdě. Kumulativní odtok je uveden (společně s modely) v grafu 5.1.1-4.



Obr. 5.1.1-1: Průběhy tlakových výšek v pozorovacích bodech (hloubky) -A (3cm), B (7,5 cm), C (12cm) - pro oba typy půdy (_P- čistá půda, _S - půda se sorbentem (biocharem)).

5.1.2 Výsledky modelování

Z bilance množství vody proteklého kolonou bylo potvrzeno, že nastavený přítok měl opravdu průměrnou hodnotu $0,6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a bylo tak možné tuto okrajovou podmínku použít pro modelování. Na základě kritérií uvedených v kapitole 4.3.1 byly vybrány nejlepší simulace s optimalizovanými parametry z programu Hydrus-1D i DRUtES pro půdu se sorbentem a bez sorbentu. Tyto simulace byly porovnány s pozorovanými daty a s hodnotami z přímé úlohy, provedené v programu Hydrus-1D.

5.1.2.1 Půda bez sorbentu

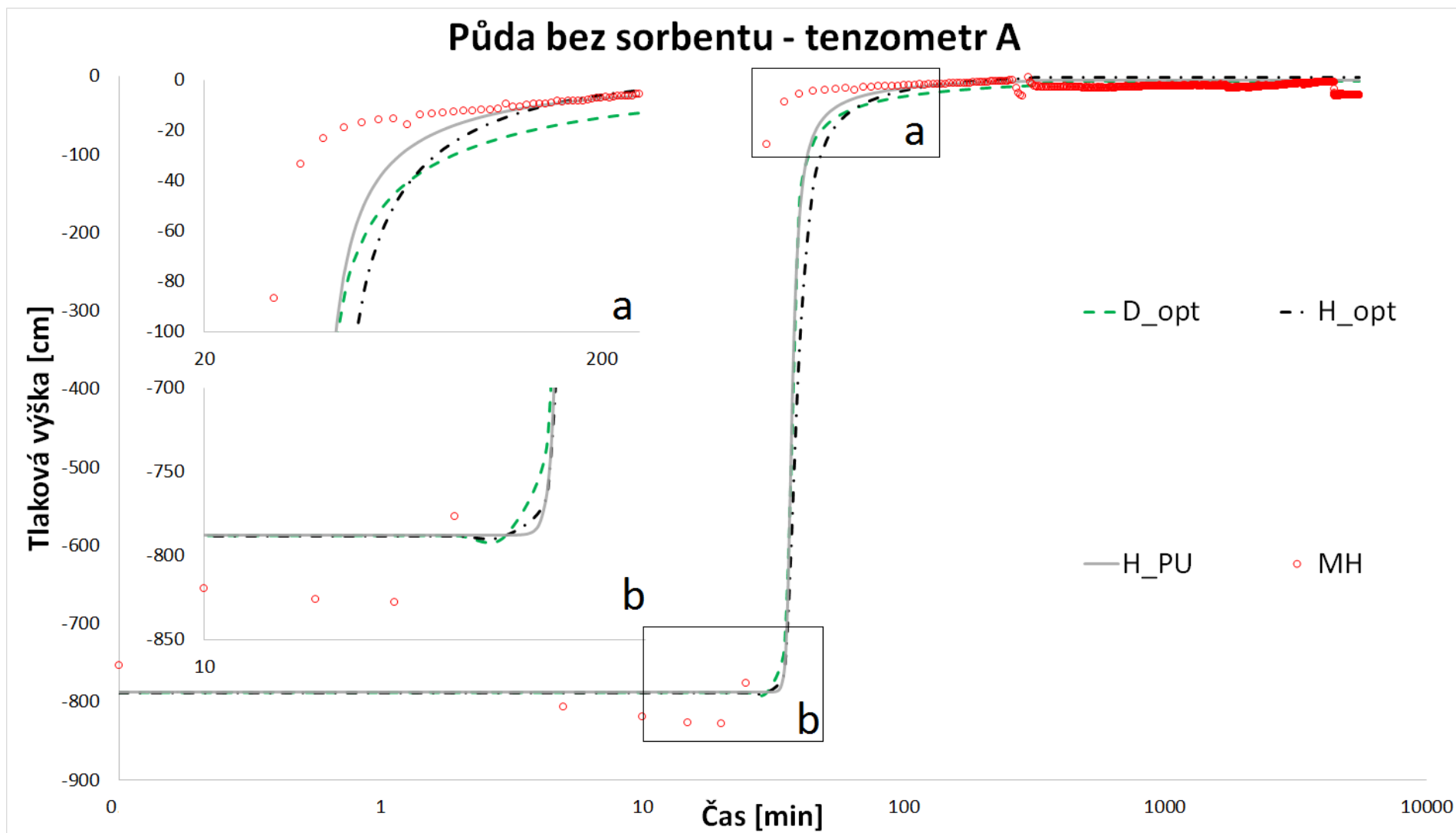
Tab. 5.1.1-1: Měřené a optimalizované parametry retenční křivky a hodnoty hydraulické vodivosti čisté půdy (autorka).

| Půda bez sorbentu | | | | |
|-------------------|-------------|----------------|--------------|-------|
| | Ks [cm/min] | Θ_s [-] | α [-] | n [-] |
| Měření | 0,034 | 0,560 | 0,039 | 1,334 |
| Hydrus | 0,055 | 0,678 | 0,038 | 1,356 |
| DRUtES | 0,096 | 0,576 | 0,046 | 1,643 |

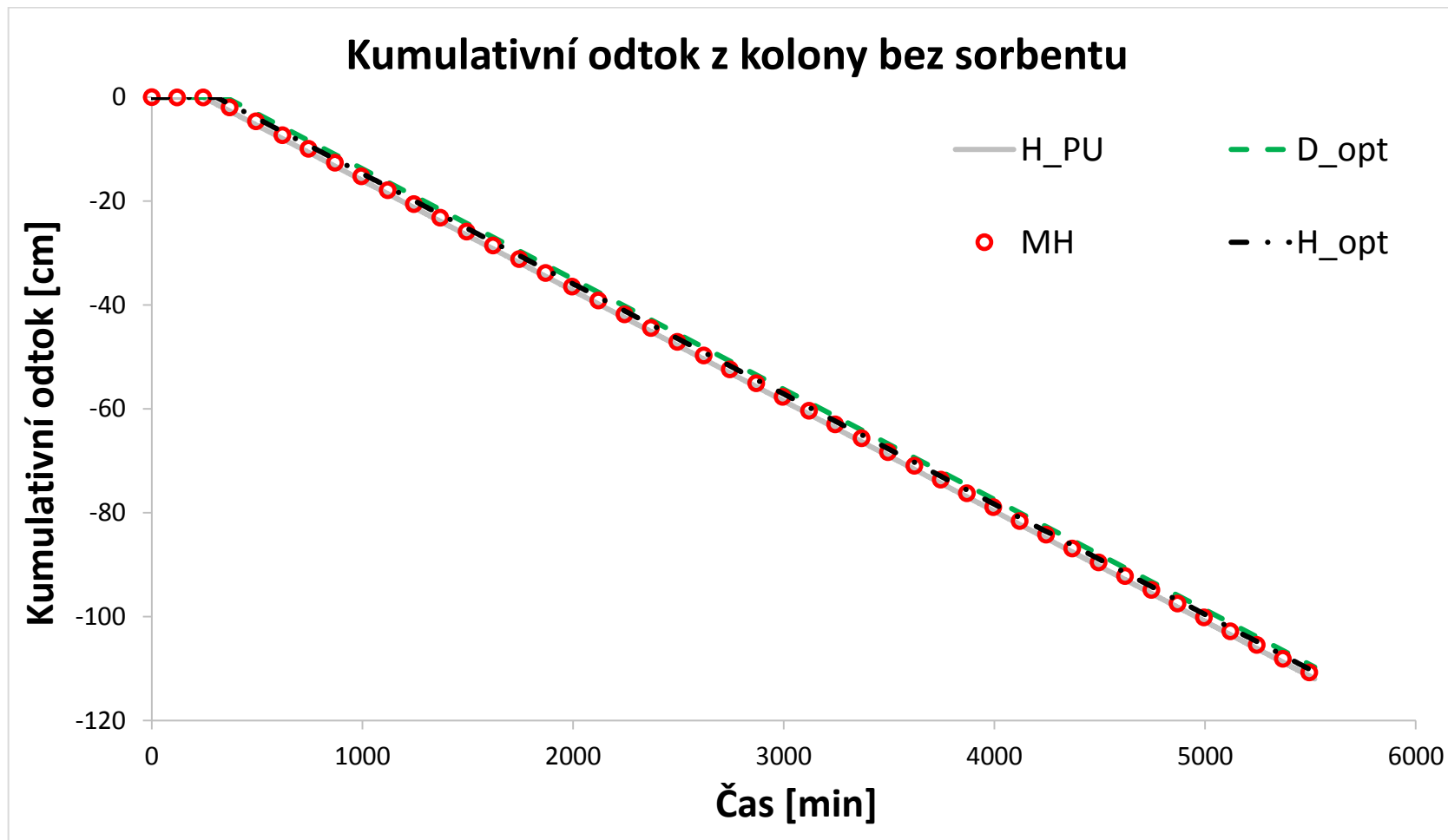
Tab. 5.1.1-2: Hodnoty kritérií R^2 , MAE a RMSE nejlepšího modelu s optimalizovanými parametry pro půdu bez biocharu (autorka).

| Hodnoty kritérií modelu po optimalizaci - půda bez sorbentu | | | |
|--|-------|--------|-------|
| | R^2 | MAE | RMSE |
| Hydrus | 0,968 | 12,792 | 9,687 |
| DRUtES | 0,963 | 11,069 | 8,074 |

V následujících grafech jsou pro ukázkou zobrazeny průběhy pozorovaných a modelovaných tlakových výšek v pozorovacím bodě A a kumulativního odtoku podle pozorovacího bodu vespod kolony, obojí pro neošetřenou půdu. V detailech (a,b) jsou zobrazeny nejvíce rozdílné části modelovaných křivek (H_{PU} – přímá úloha v Hydrus-1D; H_{opt} – model s optimalizovanými parametry v Hydrus-1D; D_{opt} – model s optimalizovanými parametry v DRUtESu) oproti měřeným hodnotám (MH).



Obr. 5.1.1-2: Průběhy pozorovaných a modelovaných tlakových výšek v koloně s půdou bez sorbentu – pozorovací bod A (**H_{PU}** – přímá úloha v Hydrus-1D; **H_{opt}** – model s optimalizovanými parametry v Hydrus-1D; **D_{opt}** – model s optimalizovanými parametry v DRUtESu, **MH** – měřené hodnoty) (autorka).



Obr. 5.1.1-3: Graf kumulativního odtoku z kolony s půdou bez sorbentu (H_{PU} – přímá úloha v Hydrus-1D; H_{opt} – model s optimalizovanými parametry v Hydrus-1D; D_{opt} – model s optimalizovanými parametry v DRUtESu, MH – měřené hodnoty) (autorka).

5.1.2.2 Půda se sorbentem

Tab. 5.1.2-1: Měřené a optimalizované parametry retenční křivky a hodnoty hydraulické vodivosti půdy se sorbentem (autorka).

| Půda se sorbentem | | | | |
|-------------------|----------------|----------------|--------------|---------|
| | K_s [cm/min] | Θ_s [-] | α [-] | n [-] |
| Měření | 0,152 | 0,580 | 0,070 | 1,400 |
| Hydrus | 0,157 | 0,593 | 0,067 | 1,421 |
| DRUtES | 0,097 | 0,572 | 0,047 | 1,710 |

Měřené hodnoty hydraulické vodivosti byly u těchto nejlépe hodnocených modelů vyšší u půdy s biocharem než u kontrolní půdy. Tento trend však nebyl pozorován u všech měřených vzorků, K_s se naopak pohybovala ve velkém rozmezí. Optimalizované hodnoty K_s byly bližší měřeným hodnotám u modelů z Hydrus-1D.

Tab. 5.1.2-2: Hodnoty kritérií R^2 , MAE a RMSE nejlepšího modelu s optimalizovanými parametry pro půdu s biocharem (autorka).

| Hodnoty kritérií modelu po optimalizaci - půda se sorbentem | | | |
|--|-------|-------|-------|
| | R^2 | MAE | RMSE |
| Hydrus | 0,967 | 6,174 | 3,185 |
| DRUtES | 0,966 | 6,406 | 2,709 |

U půdy samotné i ošetřené biocharem vychází koeficient R^2 velmi podobně pro modely obou programů. Modely z DRUtESu mají většinou nižší chyby MAE a RMSE.

Statistické vyhodnocení

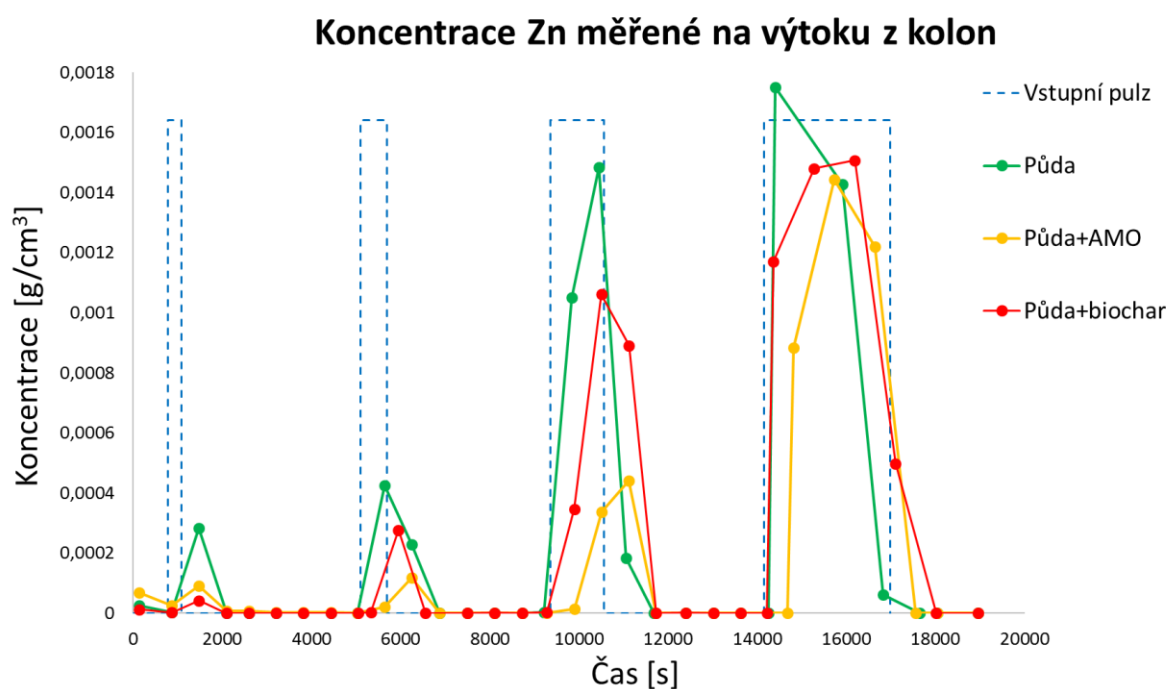
Při porovnání modelů sestavených se vstupními parametry optimalizovanými v programu Hydrus-1D oproti modelům s parametry z programu DRUtES bylo zjištěno, že při uvážení kolony jako celku, tzn. pouze na základě pozorovacího bodu na výtok z kolony, nejsou statisticky významné rozdíly mezi modely, což je vidět již v grafech odtoků, kde se průběhy v podstatě překrývají. Naopak při porovnání jednotlivých pozorovacích bodů byly mezi modely ve všech případech nalezeny statisticky významné

rozdíly. Tyto výsledky platily pro oba modelované typy půdy (čistá × se sorbentem). Za přesnější výsledky byly vzhledem k lepšímu optimalizačnímu algoritmu považovány hodnoty obdržené z programu DRU_tES.

5.2 Transport roztoku zinku

5.2.1 Měřené koncentrace

V grafu 5.2.1-1 jsou zobrazeny výstupní koncentrace Zn zjištěné z analýz vzorků roztoku proteklého kolonami pro jednotlivé typy půdy. Na začátku, kdy kolonami protékala pouze čistá voda (do prvního pulzu roztoku Zn), je pozorovatelná desorpce Zn přirozeně se vyskytujícího v odebrané půdě.



Obr. 5.2.1-1: Průběhy výstupních koncentrací Zn v jednotlivých typech půdy; přerušovanou čarou jsou naznačeny pulzy vpuštěného roztoku (autorka).

Naměřené koncentrace byly výrazně nižší u půdy se sorbenty než u neošetřené půdy, což dokazuje vliv biocharu a AMO na zvýšenou sorpci zinku. Ze sorbentů se jako účinnější ukázal AMO (snížení v průměru o 69,1 % oproti půdě) než biochar (snížení v průměru o 36,8 % oproti půdě).

Podle těchto naměřených průběhů koncentrací Zn proběhla kalibrace sorpčních parametrů.

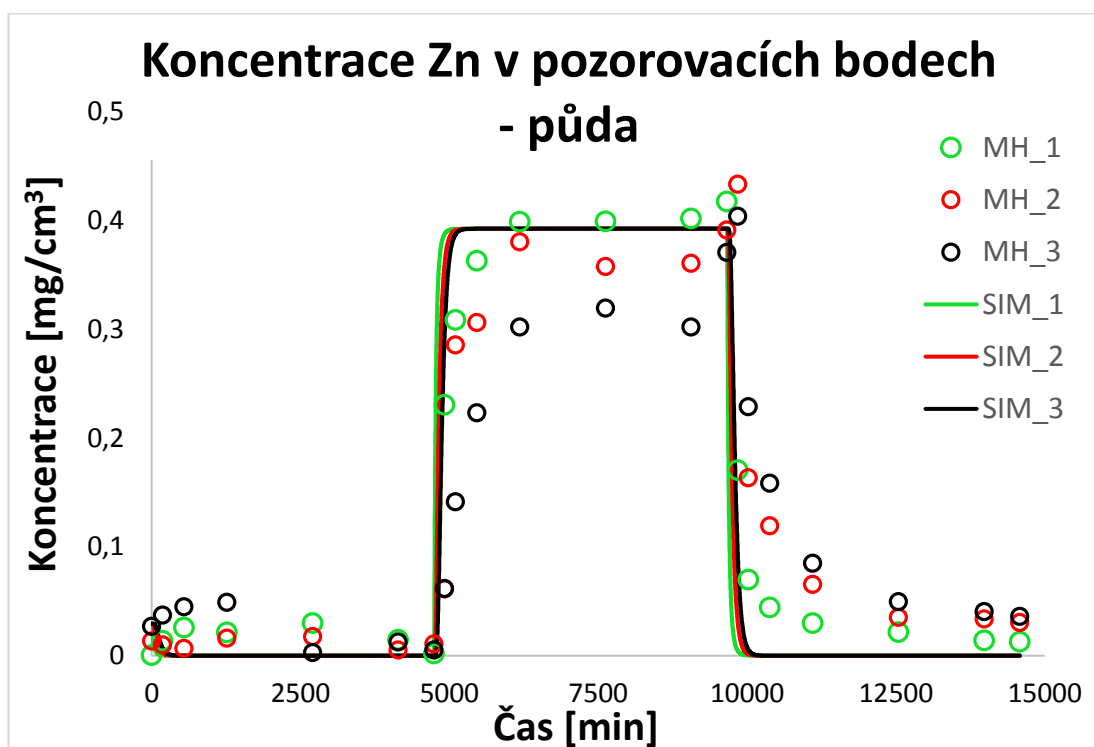
5.2.2 Model transportu– Hydrus-1D

Výsledkem kalibrace modelů byly optimalizované hodnoty sorpčních parametrů, které jsou uvedeny v následující tabulce. Kalibrované hodnoty se ve většině případů od počátečních odhadů značně liší.

Tab. 5.2.2-1: Výsledné parametry kalibrace v Hydrus-1D (K_d – Freundlichův distribuční koeficient, β - exponent, D - koeficient disperze) pro jednotlivé druhy půd v porovnání s počátečními odhady (autorka).

| | Půda | | | Půda + AMO | | | Půda + biochar | | |
|------------------|---------|---------|-----|------------|---------|-----|----------------|---------|-----|
| | K_d | β | D | K_d | β | D | K_d | β | D |
| Odhad | 0 | - | - | 3,34 | 0,729 | - | 6,73 | 0,458 | - |
| Kalibrace | 1,2E-06 | 0,18 | 1,6 | 0,1 | 0,732 | 1,7 | 1,8 | 1 | 1,7 |

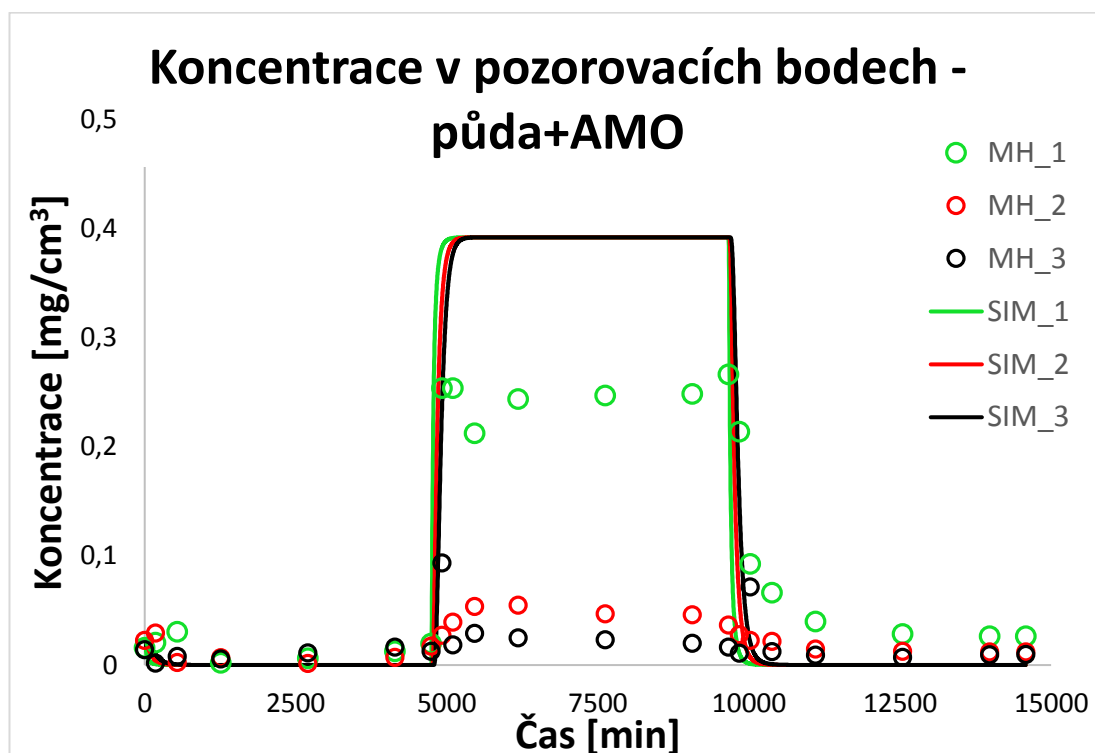
V následujících grafech jsou zobrazeny výsledky validací pro jednotlivé typy půdy.



Obr. 5.2.2-1: Modelované (SIM) průběhy koncentrací Zn v půdě bez sorbentu v jednotlivých pozorovacích bodech (hloubky: 3 cm (1), 7,5 cm (2), 12 cm (3)) porovnané s měřenými hodnotami (MH) při validaci (autorka).

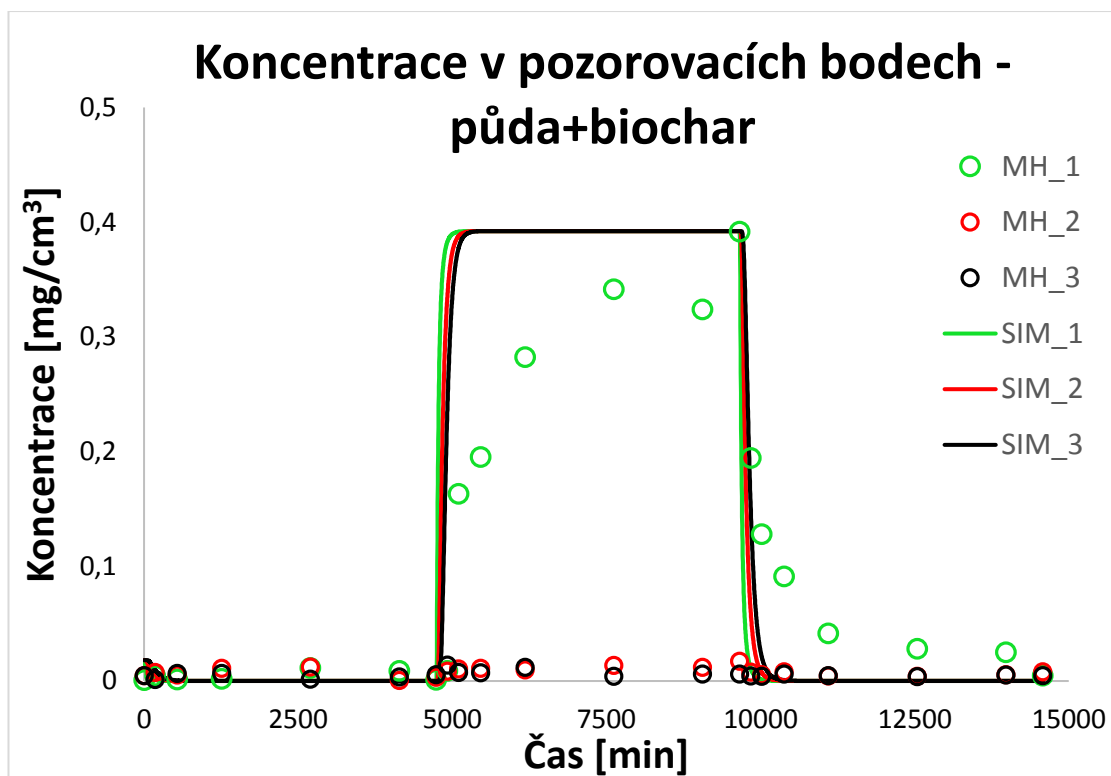
Pro simulaci transportu v samotné půdě vycházela validace nejlépe. Je zde oproti půdě se sorbenty poměrně malý rozdíl v koncentracích v jednotlivých pozorovacích bodech, neboť zde nedochází k výrazné sorpci, a je proto jednodušší proložit měřené hodnoty. Kritérium R^2 pro tuto validační simulaci mělo hodnotu 0,64.

Zatímco model transportu v samotné půdě se podařilo relativně dobře validovat, u modelů půdy se sorbenty se validace neprokázala. Rovnovážným modelem zde sorpci simulovat nelze, neboť podle něj všechny vrstvy půdy reagují stejným způsobem.



Obr. 5.2.2-2: Modelované (SIM) průběhy koncentrací Zn v půdě s AMO v jednotlivých pozorovacích bodech (hloubky: 3 cm (1), 7,5 cm (2), 12 cm (3)) porovnané s měřenými hodnotami (MH) při validaci (autorka).

V případě půdy s AMO byl průběh modelu v postatě totožný s výsledky modelu pro samotnou půdu. Jednotlivé průběhy se pro všechny pozorovací body překrývají a vysoce přesahují již hodnoty koncentrací v prvním pozorovacím bodě.



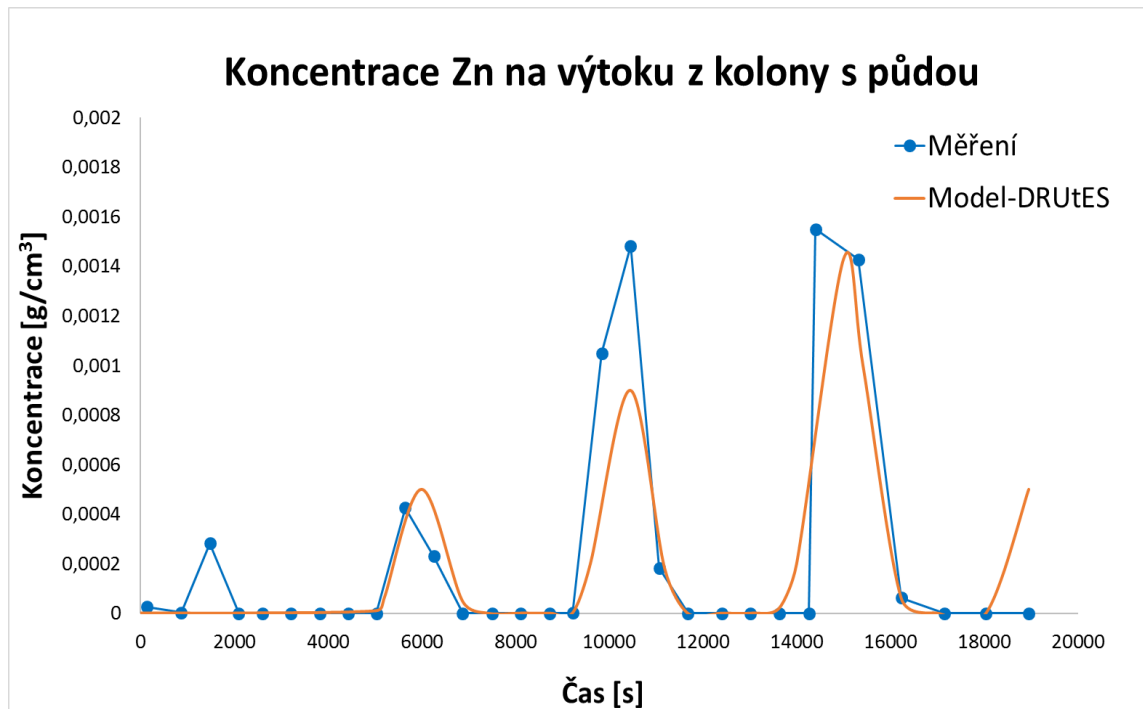
Obr. 5.2.2-3: Modelované (SIM) průběhy koncentrací Zn v půdě s biocharem v jednotlivých pozorovacích bodech (hloubky: 3 cm (1), 7,5 cm (2), 12 cm (3)) porovnané s měřenými hodnotami (MH) při validaci (autorka).

Model půdy s biocharem se opět velice podobá předcházejícím případům. Dosahuje podobných hodnot koncentrací ve všech bodech, přestože je zde zjištěná sorpce tak výrazná, že v druhém pozorovacím bodě měly koncentrace Zn téměř nulové hodnoty.

Ani při dalších kalibračních pokusech se nepodařilo dosáhnout lepších výsledků. Pro půdu se sorbenty tedy rovnovážný model dle předpokladů nelze za těchto podmínek vůbec použít a bylo by nutné sestavit model kinetický.

5.2.3 Model transportu – DRUtes

Jak již bylo zmíněno, bylo potřeba vyřešit problém s nekonstantní advekcí při proudění v koloně v experimentální části. V grafu 5.2.3-1 je zobrazen průběh první simulace v případě transportu v samotné půdě. Je zde vidět posun v modelovaných vrcholech, kdy odezva na první pulz roztoku Zn se projevila déle, až u druhé pozorované odezvy; v poslední části modelu je pak vidět náběh na čtvrtou modelovanou odezvu.

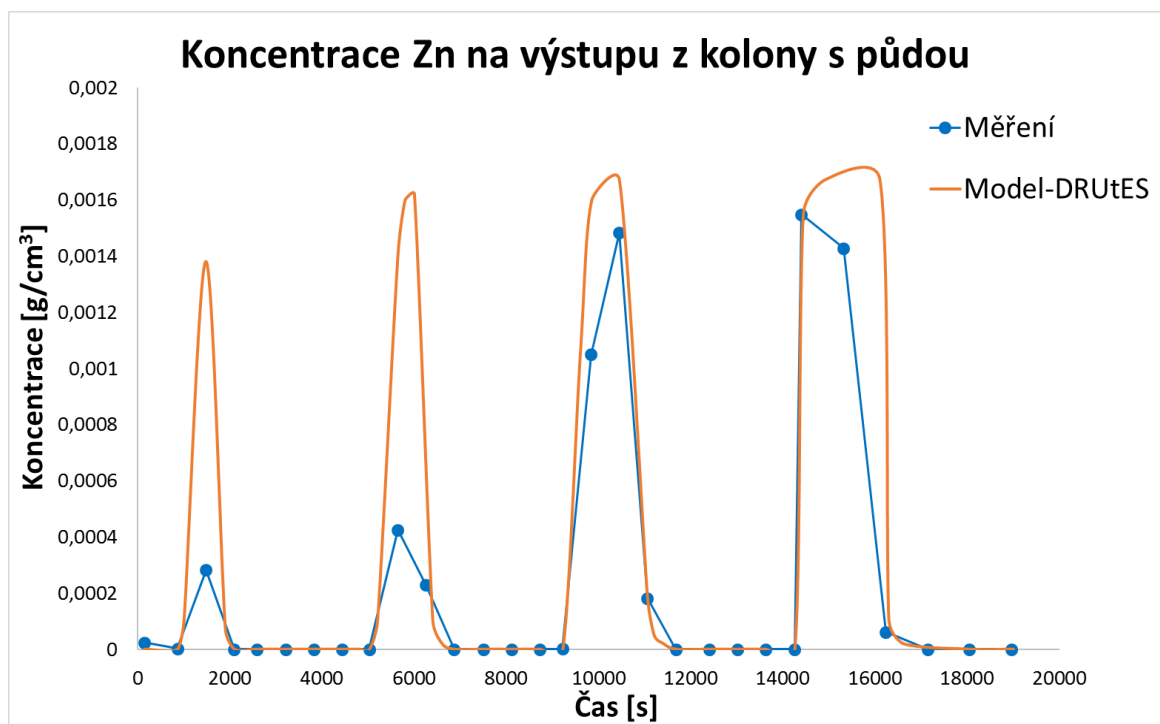


Obr. 5.2.3-1: Průběhy měřených a modelovaných koncentrací Zn v půdě před nastavením konstantní hodnoty advekce (autorka).

V dalším postupu byly pro model s čistou půdou možné následující scénáře (s nastavením konstantní advekce):

- i) předpokládat, že samotná půda nic nesorbuje,
- ii) uvažovat v půdě ustálenou sorpci,
- iii) uvažovat v půdě neustálenou sorpci.

Následující graf (5.2.3-2) zobrazuje výsledek první možnosti, kdy nebyla uvažována žádná sorpční schopnost samotné půdy a k optimalizaci byl ponechán pouze parametr disperze.



Obr. 5.2.3-2: Průběhy měřených a modelovaných koncentrací Zn v půdě s nastavenou konstantní hodnotou advekce (autorka).

S konstantní advekcí již nedocházelo k posunům odezev. U modelu (zejména u první a druhé odezvy) jsou však výrazně vyšší vrcholy koncentrací oproti pozorování.

6 Diskuze

Při statistickém vyhodnocení experimentu proudění vody bylo zjištěno, že existuje významný rozdíl mezi kontrolní půdou a půdou ošetřenou biocharem. Sorbent měl však vliv pouze na rozdělení hodnot tlakových výšek v koloně, nijak se neprojevil na odtoku. Změny tlaku v koloně jsou přisuzovány bobtnání půdy. Dle naměřených dat z tenzometrů bylo vidět, že biocharem ošetřená půda měla o něco vyšší vlhkost než půda samotná. Odtok z obou kolon byl však srovnatelný. Pravděpodobně zde po vyplnění kapilárních pórů došlo k pístovému toku, který způsobil rychlejší odtok vody. Určitým zdůvodněním by mohlo být i to, že obsah biocharu představoval „pouze“ 2 % (ačkoliv nanejvýše toto množství by se pravděpodobně použilo při reálné aplikaci). Významnějšího efektu na zadržení vody v půdě by pak mohlo být dosaženo při použití většího množství biocharu. Tyto výsledky uvádí např. *Jačka a kol. (2018)*. Ve zmíněné práci byla porovnána neošetřená půda s půdou s 2 % resp. 5 % biocharu. V případě půdy s 2 % biocharu bylo bobtnání zanedbatelné (max. 4,6 % v porovnání s kontrolou), u půdy s 5 % biocharu již však bylo pozorované bobtnání významné (max. 13,6 % v porovnání s kontrolou). Vyšší podíl biocharu se projevil i na vyšším množství zadržené vody (až 5 % oproti neošetřené půdě).

Ačkoliv ve výsledcích prezentované měřené hodnoty hydraulických parametrů (*Tab. 5.1.1-1 a 5.1.2-1*) mohou vyvolat dojem, že u půdy s biocharem byly změřeny výrazně vyšší hodnoty K_s , nebylo tomu zcela tak. Laboratorně naměřené hodnoty K_s , které byly k dispozici pro následnou optimalizaci, nejsou úplně jednoznačně porovnatelné, a to zaprvé z důvodu malého množství hodnot (4 pro každý typ půdy), zadruhé kvůli překryvu naměřených hodnot. Rozsah hodnot K_s pro samotnou půdu byl 0,008-0,034 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$, hodnoty pro půdu s biocharem byly v rozmezí 0,005-0,152 $\text{cm}\cdot\text{min}^{-1}$. Není zde tedy vidět jednoznačný výsledek, např. zda má půda s biocharem vždy výrazně nižší hodnoty K_s , neboť u ní byly zjištěny nižší i vyšší hodnoty. Pokud uvažujeme průměr a medián z hodnot, pak vyšší hodnoty K_s byly zjištěny u půdy s biocharem. Tento výsledek se však moc neshoduje s dříve obdrženými výsledky pro tuto půdu, kdy byly naopak zjištěny spíše poklesy K_s půdy po aplikaci biocharu (až o 82,6 % (*Jačka a kol., 2018*) resp. 76,6 % (*Kubíková, 2017*)). Důvodem vyšší hodnoty K_s vzorku s biocharem mohly být preferenční cesty (*Kanwar et al., 1989*).

Část modelování týkající se proudění vody proběhla bez obtíží. Byly optimalizovány parametry v obou použitých softwarech. Obecně byly u obou programů výsledné optimalizované hodnoty vyšší než měřené. Hodnocení optimalizovaných hodnot mezi jednotlivými modely nebylo taktéž jednoznačné kvůli jejich rozsahu. Průměrně byly blíže pozorovaným hodnotám u čisté půdy hodnoty z Hydrus-1D, u sorbentu však hodnoty optimalizované v programu DRUtES. Je však třeba brát v potaz, že pro optimalizaci v Hydrus-1D byly jako počáteční odhady použity právě měřené hodnoty, výsledky optimalizace se tak mohou více blížit měření z toho důvodu. Modely z DRUtESu měly však obecně o něco vyšší hodnoty kritéria R^2 a nižší hodnoty MAE (poukazující na systematickou chybu modelu) a RMSE, tudíž zde byla vyhodnocena lepší shoda s měřenými daty.

Statistické vyhodnocení modelů odpovídalo výsledkům experimentu; byly nalezeny významné rozdíly mezi hodnotami tlakových výšek v pozorovacích bodech uvnitř kolony, naopak nebyly pozorovány rozdíly v pozorovacím bodě na výtoku. Jelikož DRUtES disponuje lepším optimalizačním algoritmem, byly za přesnější hodnoty parametrů (a tedy lepší modelované průběhy) považovány výsledky tohoto programu.

Z kolonového sorpčního experimentu byla pozorovatelná značně vyšší schopnost sorpce vůči zinku u půdy ošetřené sorbenty oproti půdě samotné. Koncentrace měřené na výstupu z kolon byly v případě biocharu nižší o 36,8 % oproti půdě, v případě AMO o 69,1 %. Biochar a AMO se tedy projeví jako potenciálně vhodné materiály pro imobilizaci zinku v kontaminované půdě. Sorpční schopnosti AMO, přidaného do stejné půdy, která byla použita v této práci, byly podrobně zkoumány v práci *Ouředníčka (2015)*. Z výsledků zmíněné studie, ve které byly provedeny vsádkové i kolonové experimenty, vyplývá, že použití AMO významně snižuje množství extrahovaného zinku z půdy. V rámci práce byl sestavován taktéž rovnovážný transportní model v Hydrus-1D, který (přes některé podobné komplikace při jeho sestavování, které se projeví i v této diplomové práci) prokázal při predikci na 1 rok pozitivní vliv AMO na sorpci zinku.

Před experimentem byly hodnoty pH vody a roztoku Zn upraveny na hodnotu 5,0. Ze vzorků odebraných po průtoku kolonami byly následně zjištěny tyto hodnoty pH: půda 4,86; půda+biochar 6,0; půda+AMO 5,65. Průměrná hodnota pH vzorků

odebíraných v průběhu experimentu byla taktéž vyšší u půd se sorbenty než u kontrolní půdy (půda 5,23; půda+biochar 6,90, půda+AMO 5,60); u samotné půdy navíc docházelo k většímu kolísání hodnot pH v průběhu experimentu než v případě půdy se sorbenty. Jelikož rozpustnost zinku obecně klesá s rostoucím pH prostředí (*Raclavská a kol., 2008*), je zde vidět vliv vyššího pH na jeho imobilizaci. Jako hlavní důvod imobilizace Zn uvádí vyšší pH po aplikaci biocharu do půdy např. *Beesley a Marmiroli (2011)*, kteří pozorovali až 45krát nižší koncentrace Zn oproti kontrolní půdě při kolonovém experimentu.

Zjištěné sorpční vlastnosti byly pozorovány při laboratorních experimentech. Bylo by vhodné ověřit je při polním experimentu, kde by byly pozorovány vlivy reálných podmínek, a to i v dlouhodobém horizontu. Vzhledem k opačným účinkům vody a půdy na stabilitu sorbentů (AMO je stabilnější ve vodě (*Della Puppa a kol., 2013*), biochar je více stabilní v půdě (*Lehmann a kol., 2008; Kuzyakov a kol., 2014*), je bez dlouhodobého sledování těžko posouditelný účinek obou sorbentů po určitém období. Biochar v půdě sice obecně degraduje pomaleji, ale úbytek závisí na vlhkostních podmínkách dané lokality; nenasycené nebo vlhkostně více proměnlivé prostředí urychluje degradaci (*Nguyen a Lehmann, 2009*). Další vliv na stabilitu má míra mineralizace, eroze půdy nebo působení mikroorganismů (*Lehmann a kol., 2009*).

Tvorbu transportních modelů provázela řada komplikací. Při modelování v programu DRUtES bylo po zavedení konstantní hodnoty advekce v půdě sice docíleno stavu, kdy již odpovídaly modelované odezvy z hlediska časové osy pozorovaným hodnotám, avšak maximální koncentrace (vrcholy) byly značně vyšší. Výsledný model byl vyhodnocen jako nejlepší na základě nízké hodnoty řešené objektivní funkce, kterou je kritérium RMSE. Pokud je však definována chyba pouze pomocí tohoto kritéria, je výpočet špatně podmíněný a samotné použití RMSE nestačí na správnou optimalizaci. Funkce, pro kterou hledáme minimum, není v tomto případě monotónní ani konvexní, a proto je nalezení optimálních parametrů problematické, neboť existuje větší pravděpodobnost nalezení lokálního, nikoliv globálního minima. Řešením by bylo zavedení dalšího kritéria, které by zlepšilo podmíněnost úlohy (*Michal Kuráž, 2019, in verb.*).

Jak již bylo naznačeno u výsledků, dalšími možnostmi výpočtu transportu pro DRUtES by bylo uvažovat v samotné půdě ustálenou sorpci, v nejsložitějším případě pak sorpci neustálenou. Výchozí advekčně-disperzní rovnice má tvar

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} = \nabla \cdot D \theta c - \nabla \cdot \vec{q} c .$$

V případě výpočtu ustálené sorpce by byla výchozí rovnice upravena retardačním koeficientem R_d následujícím způsobem:

$$R_d \frac{\partial \theta c}{\partial t} = \nabla \cdot D \theta c - \nabla \cdot \vec{q} c$$

a po vydělení:

$$\frac{\partial \theta c}{\partial t} = \nabla \cdot \frac{D}{R_d} \theta c - \nabla \cdot \frac{\vec{q}}{R_d} c .$$

To tedy znamená zjištění dalšího parametru, R_d .

Neustálená sorpce by byla počítána dle následujícího vztahu:

$$(1 - \theta_s) \frac{\partial c_s}{\partial t} + \frac{\partial \theta c_l}{\partial t} = \nabla \cdot D \theta c_l - \nabla \cdot \vec{q} c_l$$

kde c_l je koncentrace v roztoku a c_s koncentrace v půdě, přičemž z Freundlichovy rovnice je změna c_s počítána jako

$$\frac{\partial c_s}{\partial t} = k_a c_l - k_d c_s$$

kde k_a a k_d jsou rychlostní konstanty adsorpce, resp. desorpce. V tom případě by se optimalizovaly celkem 4 neznámé parametry. Není však jasné, zda naměřená data obsahují dostatek informací, které by vedly k identifikaci všech těchto parametrů (*Michal Kuráž, 2019, in verb.*).

Uvedenými způsoby by tedy byl vyřešen pouze systém půda-voda. Pro výpočet sorpce půdy obohacené o biochar (resp. AMO) by byl počítán nekonzervativní transport. Koncept výpočtu sestává z rozdělení koncentrace na tři složky:

- a) koncentrace v roztoku c_l , kde objemový podíl je θ ;
- b) koncentraci na pevné fázi-biocharu c_{sb} , objemový podíl je ε_b ,
- c) koncentrace na pevné fázi-v půdě c_{sp} , objemový podíl je vyjádřen jako

$$\varepsilon_s = 1 - \theta_s - \varepsilon_b.$$

Rovnice poté přechází do tvaru:

$$\varepsilon_s \frac{\partial c_{sp}}{\partial t} + \varepsilon_b \frac{\partial c_{sb}}{\partial t} + \frac{\partial \theta c_l}{\partial t} = \nabla \cdot D \theta c_l - \nabla \cdot \vec{q} c_l$$

$$\text{kde} \quad \frac{\partial c_{sp}}{\partial t} = k_a c_l - k_d c_s,$$

$$\text{a} \quad \frac{\partial c_{sb}}{\partial t} = k_a c_l (c_{sb_{max}} - c_{sb}) - k_d c_{sb},$$

přičemž k_d musí být roven 0 (*Michal Kuráž, 2019, in verb.*).

U modelů sestavovaných v Hydrus-1D se nepodařilo lépe zkalibrovat parametry sorpce v případě půdy se sorbenty, validace modelů tak byla velice nízká a nemohly být použity pro predikci. Jedním z důvodů byla skutečnost, že experimenty proudění a sorpce byly prováděny na dvou různých velikostech laboratorních kolon. Navíc byly parametry odhadovány na půdě smíchané se sorbenty, ne přímo na samotných sorbentech. Při novém experimentu by se tedy mohlo postupovat následovně: provést totožné experimenty, jaké byly popsány v této práci, ovšem ve stejně velkých kolonách, a to pro samotnou půdu a samotné sorbenty. Následně by bylo provedeno modelování, kdy by v koloně byly půda i sorbent současně, avšak ve vrstvách. Na základě těchto postupů by tedy byly snáze stanoveny hledané sorpční parametry, neboť by byly řešeny pro každý materiál zvlášť.

Největším úskalím však bylo použití rovnovážného modelu pro popis nerovnovážného sorpčního procesu, proto už z principu je zde správné stanovení parametrů sorpce komplikované. Pro počáteční odhad byly použity parametry, jejichž hodnoty byly stanoveny na základě sorpčních izoterem. Ty však popisují sorpci za neměnných podmínek prostředí (*Sparks, 2003*). Pokud bychom chtěli sestavit přesný kinetický model, vystihující reálné, měnící se podmínky v půdě, bylo by nutné zahrnout další faktory ovlivňující sorpci. Zejména se jedná o změny hodnot pH, ovlivňující chemické reakce a tím přítomnost jednotlivých forem zinku (*Noulas a kol., 2018*). K takovým simulacím se využívají geochemické speciální modely. Mezi ně patří například PHREEQC (*Parkhurst a Appelo, 1999*). Tento geochemický modelovací program umožňuje počítat speciace v roztoku, komplexaci, sorpci, iontovou výměnu, dále 1D transportní modelování a inverzní modelování (*USGS ©2019*). V ideálním případě by

byl použit komplexní hydrogeochemický model HP1, který spojuje Hydrus-1D a PHREEQC (*PC-Progress* ©2008). Propojení těchto dvou programů umožňuje navíc, kromě jiného, simulovat i kinetické nebo smíšené rovnovážně-kinetické reakce.

Pokud by se tedy podařilo na základě uvedených doporučení a konceptů sestavit a validovat komplexní transportní model, bylo by následně možné jeho využití k řešení reálné situace. Jeho pomocí by mohly být prováděny věrohodné predikce i na velmi dlouhá období, které by pomohly najít nejlepší řešení pro sanaci kontaminované oblasti.

7 Závěr

V experimentální části byly pozorovány rozdíly mezi neošetřenou půdou a půdou se sorbenty. Při kolonovém experimentu proudění vody byl zjištěn vliv přidaného biocharu na zvýšení vlhkosti v půdě. Nebyl však naměřen rozdíl v množství vody odtékající z kolony. Tyto výsledky byly odůvodněny výskytem pístového toku po zaplnění kapilárních pórů. Při experimentu transportu zinku byly na výstupu z kolon pozorovány výrazně snížené koncentrace v případě půdy se sorbenty (biochar resp. AMO) oproti sorpční schopnosti samotné půdy. Jako účinnější sorbent se projevil AMO, u něhož byly pozorovány nižší koncentrace na výstupu z kolon (o 69,1 % oproti půdě).

Hlavní cíl práce, sestavení transportních modelů v programech Hydrus-1D a DRUtES, se podařilo splnit pouze částečně. Bylo úspěšně modelováno proudění vody po optimalizaci parametrů v obou programech, s následným vyhodnocením modelů z programu DRUtES jako přesnějších díky lepšímu optimalizačnímu algoritmu.

U kinetického modelu transportu v programu DRUtES se v rámci této práce podařilo provést pouze jednoduché simulace pro transport v samotné půdě, při nichž bylo zjištěno, že při experimentech muselo dojít ke změně v proudění, zapříčiňující nekonstantní advekci. Byla tedy provedena simulace s nastavením konstantní hodnoty advekce, ze které vyplynulo, že optimalizace parametrů, využívající kritérium RMSE, je nedostatečně podmíněna. Pro budoucí použití programu je nutné doplnit optimalizační algoritmus o další objektivní funkci. Z důvodu časové náročnosti výpočtů tohoto programu nebyly provedeny další simulace. Byly proto alespoň naznačeny koncepty dalších postupů při budoucím sestavování modelů.

V programu Hydrus-1D byl sestavován pouze rovnovážný model. V tomto případě se po zjištěných úpravách podařilo optimalizovat parametry sorpce pro všechny tři typy půdy. Přes poměrně dobrou kalibraci se však zdařilo relativně úspěšně validovat pouze model pro samotnou půdu; pro popis sorpce Zn na AMO ani biochar se modely nedaly použít. Rovnovážným modelem tedy nebylo možné popsat proces sorpce v případě půdy se sorbenty a bylo by nutné sestavit kinetický model, lépe vystihující dynamické nerovnovážné procesy v půdním prostředí.

8 Přehled literatury a použitých zdrojů

Odborné publikace

Adriano D. C., 2001: Trace Elements in the Terrestrial Environment, Second Edition. Springer-Verlag, New York, 867 s.

Alberti G., Amendola V., Pesavento M., Biesuz R., 2012: Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena. *Coordination Chemistry Reviews* 256. P. 28-45.

Alloway B. J. [ed.], 2013: Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, *Third Edition*. Springer, Dordrecht , 614 s.

Aral M. M., 2010: Environmental Modeling and Health Risk Analysis (Acts/Risk). Springer, Dordrecht, 470 s.

Beesley L., Marmiroli M., 2011: The immobilisation and retention of soluble arsenic, cadmium and zinc by biochar. *Environmental Pollution* 159. P. 474-480.

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

Della Puppa L., Komárek M., Bordas F., Bollinger J-C., Joussein E., 2013: Adsorption of copper, cadmium, lead and zinc onto a synthetic manganese oxide. *Journal of Colloid and Interface Science* 399. P. 99-106.

Draszawka-Bołzan B., 2017: Effect of pH and soil environment. *World News of Natural Sciences* 8. P. 50-60.

Ettler V., Mihaljevič M., Šebek O., Molek M., Grygar T., Zeman J., 2006: Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environmental Pollution*. P. 409-417.

Ettler V., Knytl V., Komárek M., Della Puppa L., Bordas F., Mihaljevič M., Klementová M., Šebek O., 2014: Stability of a novel synthetic amorphous manganese oxide in contrasting soils. *Geoderma* 214-215. P. 2-9.

Gong Y., Zhao D., Wang Q., 2018: An overview of field-scale studies on remediation of soil contaminated with heavy metals and metalloids: Technical progress over the last decade. *Water Research* 147. P. 440-460.

Hammes K., Torn M., Lapenas A.P., Schmidt W. M I., 2008: Centennial black carbon turnover in a Russian steppe soil. *Biogeosciences* 5. P. 1339-1350.

Hillel D., 1998: *Environmental Soil Physics*. Academic Press, San Diego, 771 s.

Ho Y.-S., 2006: Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of Hazardous Materials B* 136. P. 681-689.

Honsa I., 2008: Bulletin Národní referenční laboratoře XII 2008/3. Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský. Národní referenční laboratoř, Brno, 55 s.

Chin D. A., 2013: *Water-Quality Engineering in Natural Systems: Fate and Transport Processes in the Water Environment*. Wiley, New York, 472 s.

Ching S., Petrovay D.J., Jorgensen M.L., 1997: Sol-gel synthesis of layered birnessite-type manganese oxides. *Inorg. Chem.* 36. P. 883-890.

Ibrahimbegović A., Knopf-Lenoir C., Kučerová A., Villon P., 2004: Optimal design and optimal control of structures undergoing finite rotations and elastic deformations. *Int. J. for Numer. Methods Eng.*, 61. P. 2428-2460

Jačka L., Trakal L., Ouředníček P., Pohořelý M., Šípek V., 2018: Biochar presence in soil significantly decreased saturated hydraulic conductivity due to swelling. *Soil & Tillage Research* 184. P. 181-185.

Jindo K., Mizumoto H., Sawada Y., Sanchez-Monedero M. A., Sonoki T., 2014: Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences* 11. P. 6613-6621.

Joseph S.D., Downie A., Crosky A., Lehmann J., Munroe P., 2007: Biochar for carbon sequestration, reduction of greenhouse gas emissions and enhancement of soil fertility; a review of the materials science. *Rend. Circ. Mat. Palermo Suppl.* 48. P. 101-106.

Kafka Z., Punčochářová J., 2002: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. *Chemické listy* 96. S. 611-617.

Kanwar, R. S., Rizvi, H. A., Ahmed, M., Horton, R., Marley, S. J., 1989. Measurement of field-saturated hydraulic conductivity by using Guelph and Velocity Permeameters. *Trans. ASAE* 32(6). P. 1885-1890.

Kiekens L., 1995: Zinc. In: Alloway, B. J. [ed.], 2013: *Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, Third Edition*. Springer, Dordrecht, s. 465-483.

Kodešová R., 2005: *Modelování v pedologii*. Česká zemědělská univerzita, Praha, 150 s.

Kuzyakov Y., Bogomolova I., Glaser B., 2014: Biochar stability in soil: Decomposition during eight years and transformation as assessed by compound-specific ¹⁴C analysis. *Soil Biology & Biochemistry* 70. P. 229-236.

Lehmann, J., Skjemstad J.O., Sohi S., Carter J., Barson M., Falloon P., Coleman K., Woodbury P., Krull E., 2008: Australian climate-carbon cycle feedback reduced by soil black carbon. *Nature Geoscience* 1. P. 832-835.

Lehmann J., Joseph S. [eds], 2009: *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. Earthscan Publications Ltd., London, 450 s.

Li H., Dong X., da Silva E.B., de Oliveria L. M., Chen Y., Ma L. Q., 2017: Mechanisms of metal sorption by biochars: Biochar characteristics and modifications. *Chemosphere* 178. P. 466-478.

Liu L., Li W., Song W., Guo M., 2018: Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability. *Science of the Total Environment* 633. P. 206-219.

Nguyen B. T. et Lehmann J., 2009: Black carbon decomposition under varying water regimes. *Organic Chemistry* 40. P. 846-853.

Noulas C., Tziouvalekas M., Karyotis T., 2018: Zinc in soils, water and food crops. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* 49. P. 252-260.

Parkhurst, D.L. and Appelo, C.A.J. (1999) *User's Guide to PHREEQC (Version 2) - A Computer Program for Speciation, Batch-Reaction, One-Dimensional Transport, and Inverse Geochemical Calculations*. U.S. Geological Survey, Water Resources Investigations Report 99-4259, Washington DC.

Poláková Š., Florián M., 2006: Bilance formy zinku v půdě a jeho vstup do rostlin. In: *Sborník Mendelovy zemědělské a lesnické univerzity v Brně. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně*. Brno: 59-70.

Post J. E., 1999: Manganese oxide minerals: Crystal structures and economic and environmental significance. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 96(7). P. 3447-3454.

Qiu H., Lv L., Pan B., Zhang Q., Zhang W., Zhang Q., 2009: Critical review in adsorption kinetic models*. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A* 10. p. 716-724.

Raclavská H., Kuchařová J., Plachá D., 2008: *Podklady k Protokolu o PRTR, Přehled metod a identifikace látek sledovaných podle Protokolu o registrech úniků a přenosů znečišťujících látek v únicích do půd*. Praha: MŽP, VŠB.

Sparks D. I., 2003: *Environmental Soil Chemistry*. Second Edition. Academic Press, San Diego, 352 s.

Šarapatka B., 2014: *Pedologie a ochrana půdy*. Univerzita Palackého v Olomouci, Olomouc, 232 s.

Šimůnek J., van Genuchten M. Th., Šejna M., 2006c. The HYDRUS software package for simulating two- and three-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media: Technical manual. Version 1.0. PC-Progress, Prague, 213 s.

Šimůnek J., van Genuchten M. Th., Šejna M., 2016: Recent Developments and Applications of the HYDRUS Computer Software Packages. *Vadose Zone Journal* 15 (7).

Tipping E., Lofts S., Sonke J. E., 2011: Humic Ion-Binding Model VII: a revised parameterisation of cation-binding by humic substances. *Environ. Chem.* 8. P. 225–235

Trakal L., Bingöl D., Pohořelý M., Hruška M., Komárek M., 2014: Geochemical and spectroscopic investigations of Cd and Pb sorption mechanisms on contrasting biochars: Engineering implications. *Bioresourc Technology* 171. P. 442-461.

Verheijen F., Jeffery S., Bastos A. C., van der Velde M., Dafas I., 2010: *Biochar Application to Soils*. JRC-IES, Luxembourg, 166 s.

Internetové zdroje

Batista E. M. C. C., Shultz J., Matos T. T. S., Fornari M. R., Ferreira T. M., Szpoganicz B., de Freitas R. A., Mangrich A. S., 2018: Effect of surface and porosity of biochar on water holding capacity aiming indirectly at preservation of the Amazon biome. *Scientific Reports* 8. Article number: 10677 (online) [cit. 15. 1. 2019], dostupné z:

<https://www.nature.com/articles/s41598-018-28794-z>

DRUtES, ©2019: DRUtES (Dual Richards Unsaturated Equation Solver) (online) [cit. 3.3.2019], dostupné z: <http://drutes.org/public/?core=account&>

USGS © 2019: PHREEQC Version 3 (online) [cit. 18.1.2019], dostupné z <https://www.usgs.gov/software/phreeqc-version-3>

PC-Progress © 2008: Programs (online) [cit. 17.1.2019], dostupné z <https://www.pc-progress.com/en/Default.aspx?programs>

SWAP © 2019: SWAP. *Soil Water Atmosphere Plant (online)* [cit. 20.1.2019], dostupn z: <http://www.swap.alterra.nl/>

DHI © 2019: MIKE SHE (online) [cit. 20.1.2019], dostupné z <https://www.mikepoweredbydhi.com/products/mike-she>

SWAT © 2019: SWAT. *Soil & Water Assessment Tool. Documentation* (online) [cit. 20.1.2019], dostupné z <https://swat.tamu.edu/docs/>

Waterloo Hydrogeologic © 2019: MODFLOW-SURFACT (online) [cit. 20.1.2019], dostupné z <https://www.waterloohydrogeologic.com/modflow-surfact-flow/>

PIK © 2019: SWIM-Soil and Water Integrated Model (online) [cit. 20.1.2019], dostupné z

<https://www.pik-potsdam.de/research/climate-resilience/models/swim>

USGS © 2019: VS2DI Version 1.3 (online) [cit. 20.1.2019], dostupné z <https://www.usgs.gov/software/vs2di-version-13>

USGS © 2019: SUTRA: A Model for 2D or 3D Saturated-Unsaturated, Variable-Density Ground-Water Flow With Solute or Energy Transport (online) [cit. 21.1.2019], dostupné z <https://www.usgs.gov/software/sutra-a-model-2d-or-3d-saturated-unsaturated-variable-density-ground-water-flow-solute-or>

DHI © 2019: FEFLOW (online) [cit. 21.1.2019], dostupné z: <https://www.mikepoweredbydhi.com/products/feflow>

Pivokonský M., 2017: Adsorpce při úpravě vody: aktivní uhlí, zeolity, ionexy a neiontové adsorbenty (online) [cit. 10.3.2019], dostupné z http://www.pivokonsky.wz.cz/UV16-17/uprava_vod_8.pdf

Richter R., 2004: Zinek (online) [cit. 5.3.2019], dostupné z http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/html/biogenni_prvky/zn.htm

Wainwright J., Mulligan M. [eds], 2004: Environmental Modelling. Finding Simplicity in Complexity. Wiley, London, 430 s.

Weber K., Quicker P.: Properties of biochar. Fuel 217. P. 240-261.

Legislativní zdroje

Vyhláška č. 13/1994 Sb. Ministerstva životního prostředí, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu

Ostatní zdroje

Kubíková J., 2017: Vliv kontrastní zrnitosti biocharu na nasycenou hydraulickou vodivost laboratorně připravených půdních vzorků. Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Praha. 103 s. (diplomová práce). „nepublikováno“. Dep. SIC ČZU v Praze.

Kučerová, 2007: Identification of nonlinear mechanical model parameters based on softcomputing methods. Ecole Normale Supérieure de Cachan, Laboratoire de Mécanique et Technologie, Cachan. 140 s. (disertační práce).

Ouředníček P., 2015: Simulace transportu Pb a Zn půdním profilem po aplikaci syntetického oxidu manganu (AMO). Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Praha. 103 s. (diplomová práce). „nepublikováno“. Dep. SIC ČZU v Praze.

Reddy C. M., 2011: Mathematical modeling in biological sciences a study. Jawaharlal Nehru Technological University, Department of Mathematics, Anantapur. 101 s. (disertační práce).

9 Seznam obrázků

Obr. 4.1.1-1: Lokalita odběru vzorků půdy (oranžově) na Příbramsku (upraveno z: Ettlér a kol., 2006).

Obr. 4.1.3-1: Snímek AMO pořízený na TEM mikroskopu (převzato z: Ettlér a kol., 2014).

Obr. 4.2.1-1: Zapojení kolony a přístrojů při experimentu proudění vody (autorka)

Obr.4.2.2-1: Zapojení přístrojů a kolon v sorpčním experimentu (autorka).

Obr. 5.1.1-1: Průběhy tlakových výšek v pozorovacích bodech (hloubky) -A (3cm), B (7,5 cm), C (12cm) - pro oba typy půdy (_P- čistá půda, _S - půda se sorbentem (biocharem)).

Obr. 5.1.1-2: Průběhy pozorovaných a modelovaných tlakových výšek v koloně s půdou bez sorbentu – pozorovací bod A (**H_PU** – přímá úloha v Hydrus-1D; **H_opt** – model s optimalizovanými parametry v Hydrus-1D; **D_opt** – model s optimalizovanými parametry v DRU_tESu, **MH** – měřené hodnoty) (autorka).

Obr. 5.1.1-3: Graf kumulativního odtoku z kolony s půdou bez sorbentu (**H_PU** – přímá úloha v Hydrus-1D; **H_opt** – model s optimalizovanými parametry v Hydrus-1D; **D_opt** – model s optimalizovanými parametry v DRU_tESu, **MH** – měřené hodnoty) (autorka).

Obr. 5.2.1-1: Průběhy výstupních koncentrací Zn v jednotlivých typech půd; přerušovanou čarou jsou naznačeny pulzy vpouštěného roztoku (autorka).

Obr. 5.2.2-1: Modelované (SIM) průběhy koncentrací Zn v půdě bez sorbentu v jednotlivých pozorovacích bodech (hloubky: 3 cm (1), 7,5 cm (2), 12 cm (3)) porovnané s měřenými hodnotami (MH) při validaci (autorka).

Obr. 5.2.2-2: Modelované (SIM) průběhy koncentrací Zn v půdě s AMO v jednotlivých pozorovacích bodech (hloubky: 3 cm (1), 7,5 cm (2), 12 cm (3)) porovnané s měřenými hodnotami (MH) při validaci (autorka).

Obr. 5.2.2-3: Modelované (SIM) průběhy koncentrací Zn v půdě s biocharem v jednotlivých pozorovacích bodech (hloubky: 3 cm (1), 7,5 cm (2), 12 cm (3)) porovnané s měřenými hodnotami (MH) při validaci (autorka).

Obr. 5.2.3-1: Průběhy měřených a modelovaných koncentrací Zn v půdě před nastavením konstantní hodnoty advekce (autorka).

Obr. 5.2.3-2: Průběhy měřených a modelovaných koncentrací Zn v půdě s nastavenou konstantní hodnotou advekce (autorka).

10 Seznam tabulek

Tab. 3.2-1: Přehled metod odstraňování rizikových kovů z půdy (zdroj: Gong a kol., 2018; Sparks, 2003)

Tab. 3.2.3-1: Přehled používaných sorbentů pro imobilizaci (zdroj: Gong a kol., 2018; Bolan a kol., 2014).

Tab. 3.5-1: Příklady programů používaných pro modelování proudění vody a transportu látek v půdě (autorka).

Tab. 4.1.2-1: Charakteristiky biocharu (upraveno z: Trakal a kol., 2014).

Tab. 5.1.1-1: Měřené a optimalizované parametry retenční křivky a hodnoty hydraulické vodivosti čisté půdy (autorka).

Tab. 5.1.1-2: Hodnoty kritérií R^2 , MAE a RMSE nejlepšího modelu s optimalizovanými parametry pro půdu bez biocharu (autorka).

Tab. 5.1.2-1: Měřené a optimalizované parametry retenční křivky a hodnoty hydraulické vodivosti půdy se sorbentem (autorka).

Tab. 5.1.2-2: Hodnoty kritérií R^2 , MAE a RMSE nejlepšího modelu s optimalizovanými parametry pro půdu s biocharem (autorka).

Tab. 5.2.2-1: Výsledné parametry kalibrace v Hydrus-1D pro jednotlivé druhy půd v porovnání s počátečními odhady (autorka).

11 Přílohy

Příloha 11-1: Hodnoty objektivních kritérií 4 nejlepších modelů z programu Hydrus-1D a DRUtes pro půdu bez sorbentu.

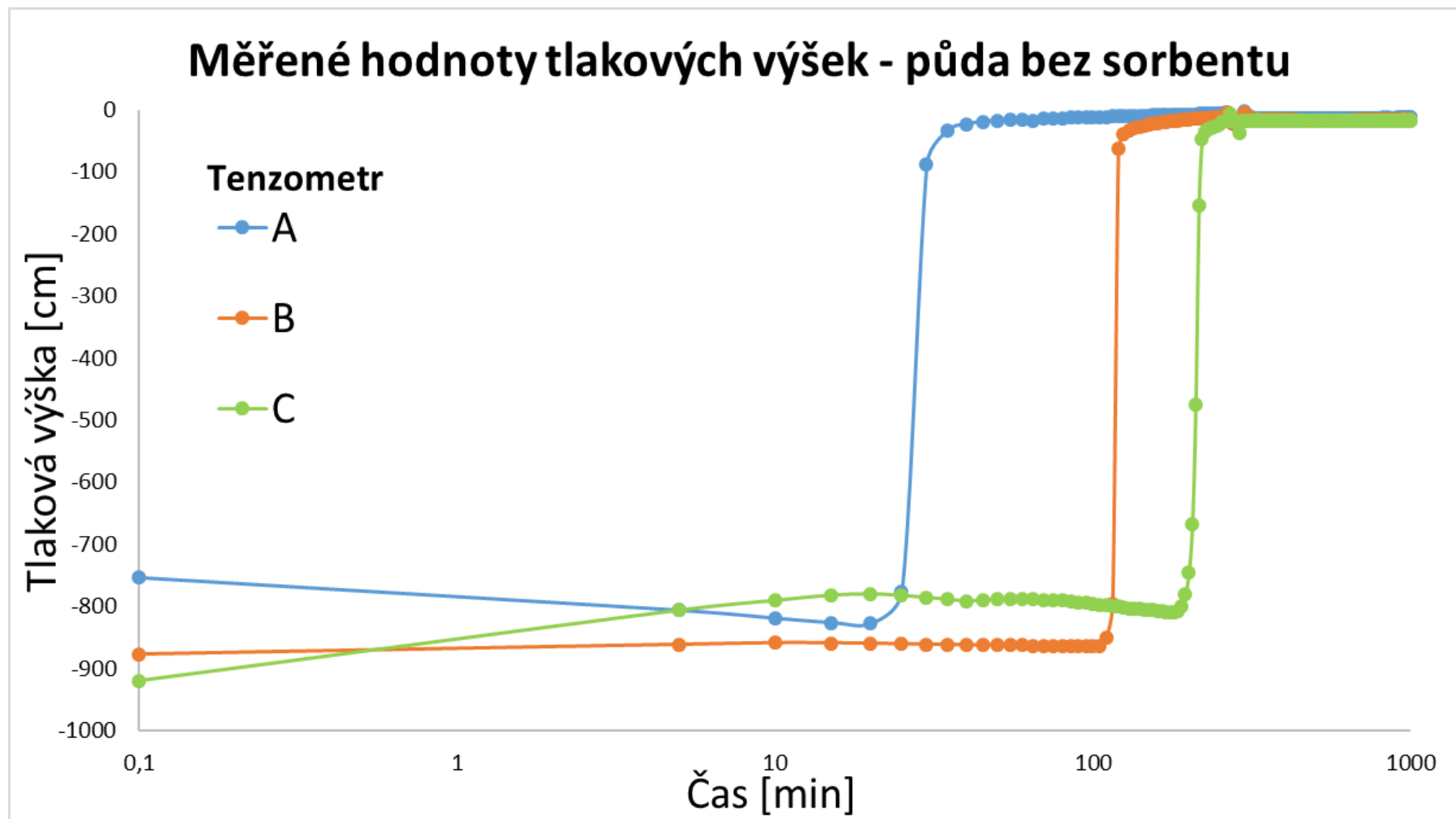
| Půda bez sorbentu - DRUtes | | | | |
|----------------------------|----------------|----------|----------|-----------|
| Model | R ² | MAE | RMSE | Pořadí |
| no_sorb_8 | 0,96284 | 11,06857 | 8,07397 | 1. |
| no_sorb_5 | 0,96241 | 13,04472 | 10,09835 | 2. |
| no_sorb_2 | 0,96165 | 12,22520 | 9,289122 | 3. |
| no_sorb_9 | 0,9612 | 13,99639 | 11,03617 | 4. |

| Půda bez sorbentu - Hydrus | | | | |
|----------------------------|----------------|----------|----------|-----------|
| Model | R ² | MAE | RMSE | Pořadí |
| no_sorb_FIELD_1 | 0,96760 | 12,79237 | 9,68662 | 1. |
| no_sorb_FIELD_3 | 0,93631 | 13,95231 | 11,48394 | 2. |
| no_sorb_LAB | 0,81826 | 16,49798 | 13,78020 | 3. |
| no_sorb_FIELD_4 | 0,74980 | 17,68238 | 15,20645 | 4. |

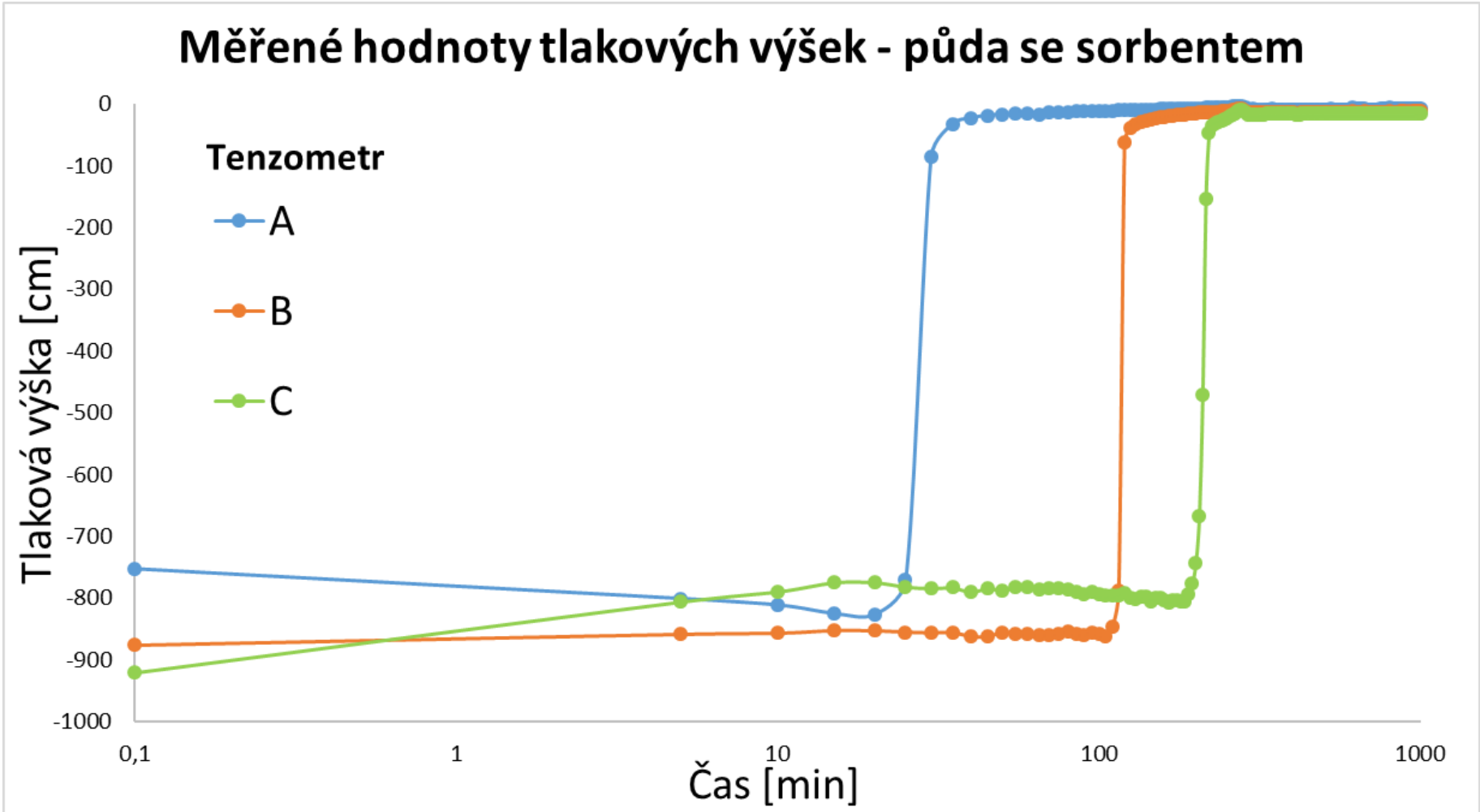
Příloha 11-2: Hodnoty objektivních kritérií 4 nejlepších modelů z programu Hydrus-1D a DRUtes pro půdu se sorbentem.

| Půda se sorbentem - DRUtes | | | | |
|----------------------------|----------------|---------|----------|-----------|
| Model | R ² | MAE | RMSE | Pořadí |
| sorb_3 | 0,96413 | 6,43798 | 2,63118 | 1. |
| sorb_8 | 0,96612 | 6,40619 | 2,70934 | 2. |
| sorb_2 | 0,96628 | 6,89857 | 3,92839 | 3. |
| sorb_5 | 0,9677 | 7,62857 | 4,733715 | 4. |

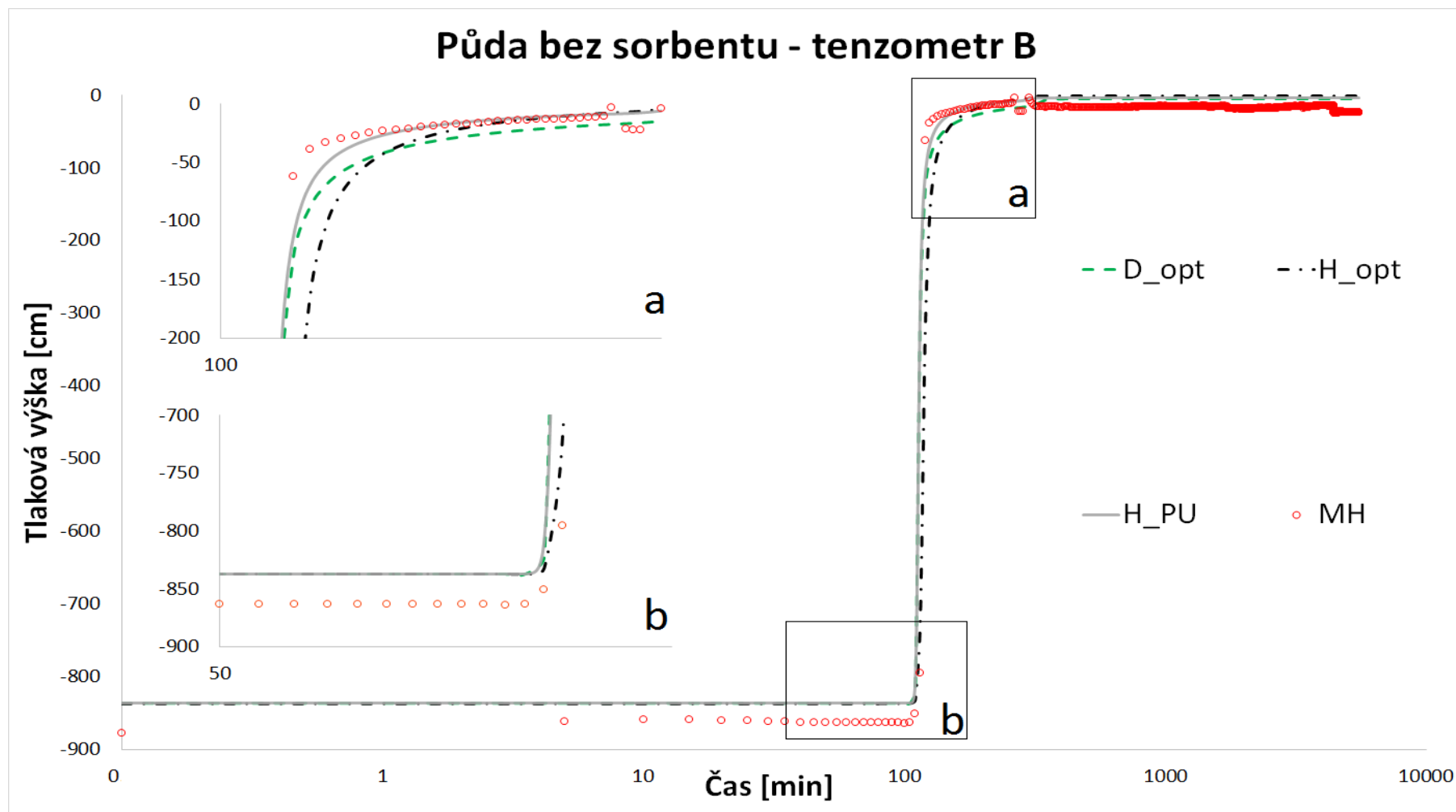
| Půda se sorbentem - Hydrus | | | | |
|----------------------------|----------------|----------|----------|-----------|
| Model | R ² | MAE | RMSE | Pořadí |
| sorb_LAB_2 | 0,96652 | 6,173687 | 3,184677 | 1. |
| sorb_LAB_1 | 0,96667 | 6,309316 | 3,587856 | 2. |
| sorb_LAB_3 | 0,79774 | 11,9884 | 1,463078 | 3. |
| sorb_LAB_4 | 0,72821 | 14,34842 | 0,064513 | 4. |



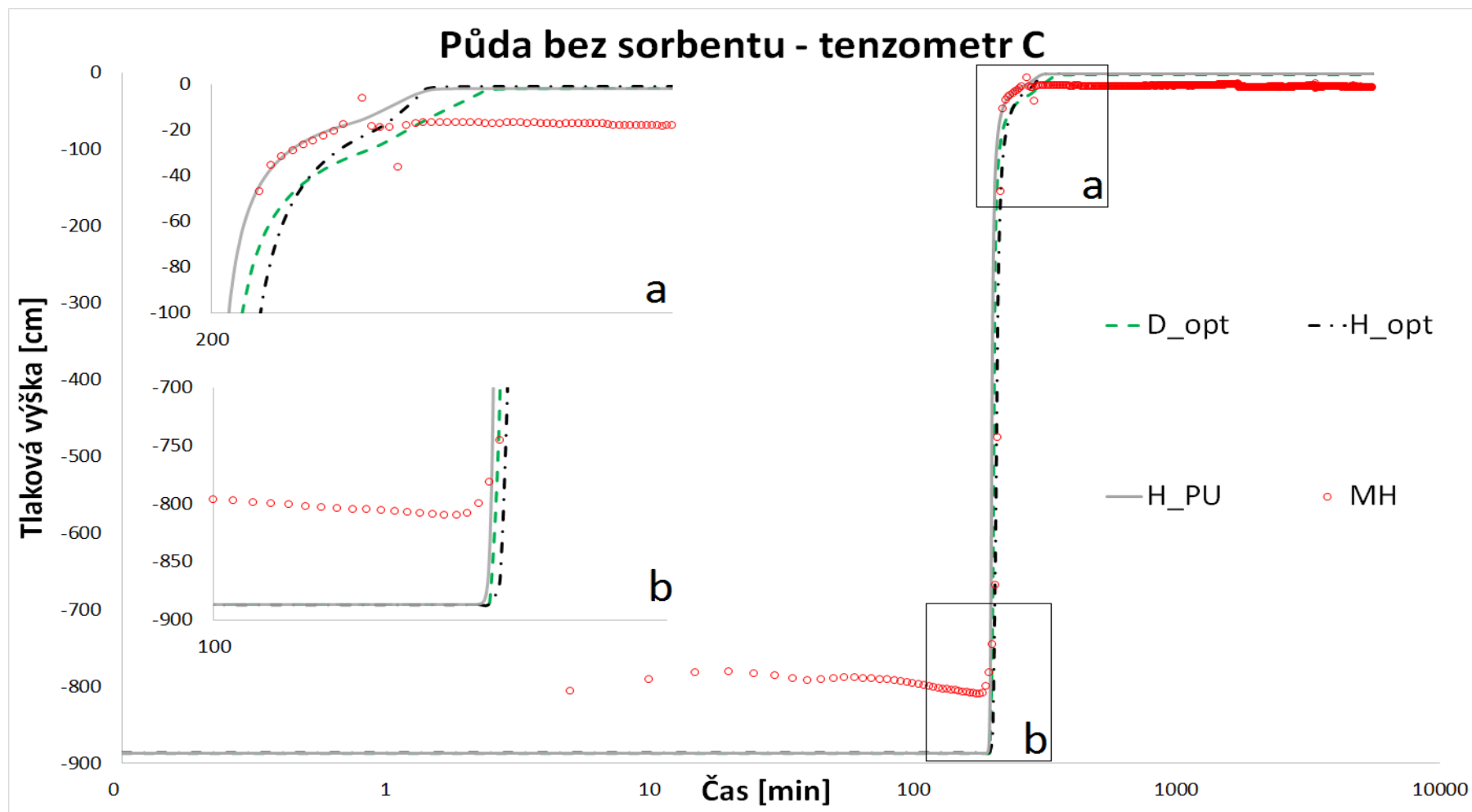
Příloha 11-3: Hodnoty tlakových výšek v koloně s půdou bez sorbentu (biocharu).



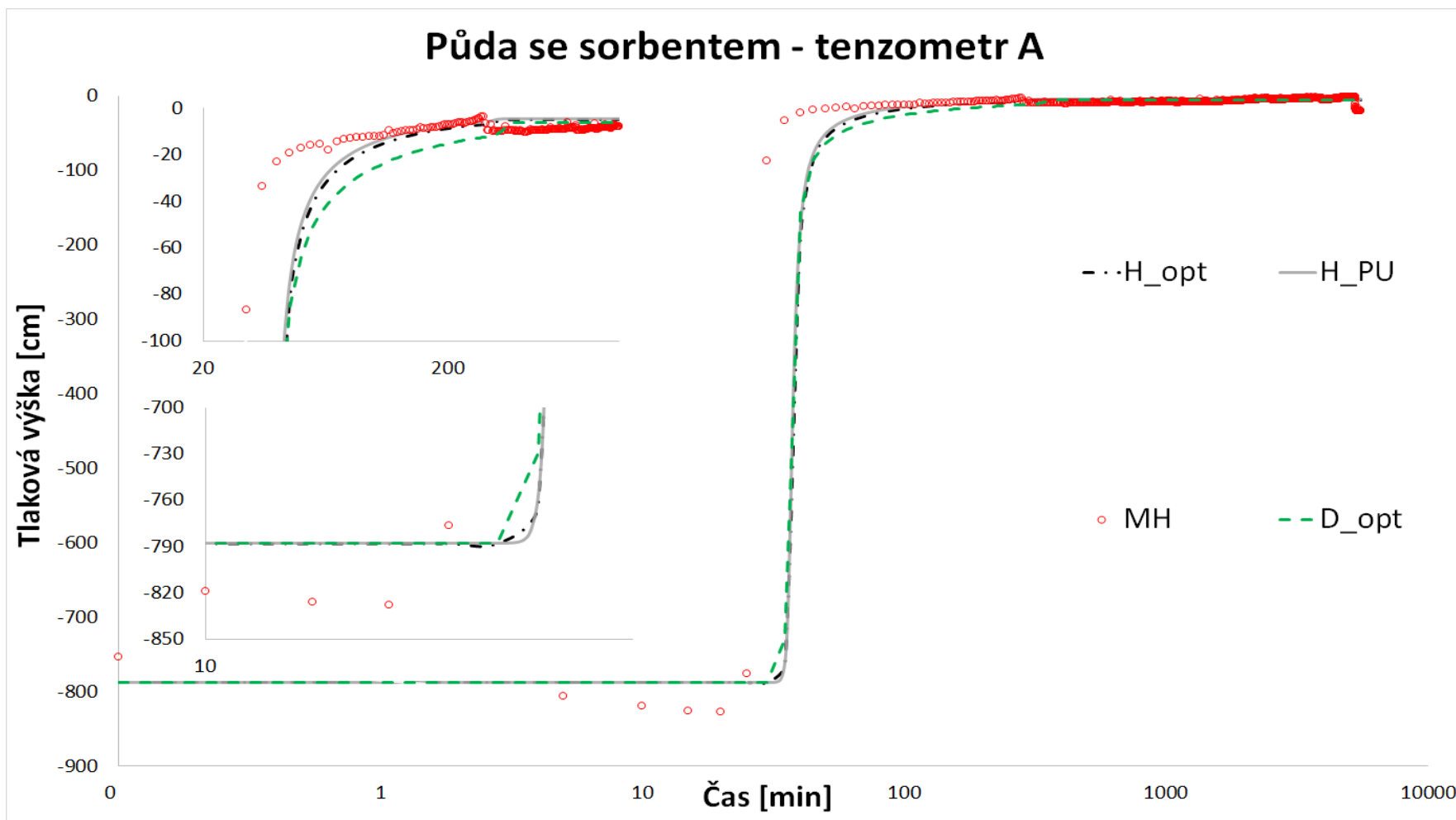
Příloha 11-4: Hodnoty tlakových výšek v koloně s půdou a sorbentem (biocharém).



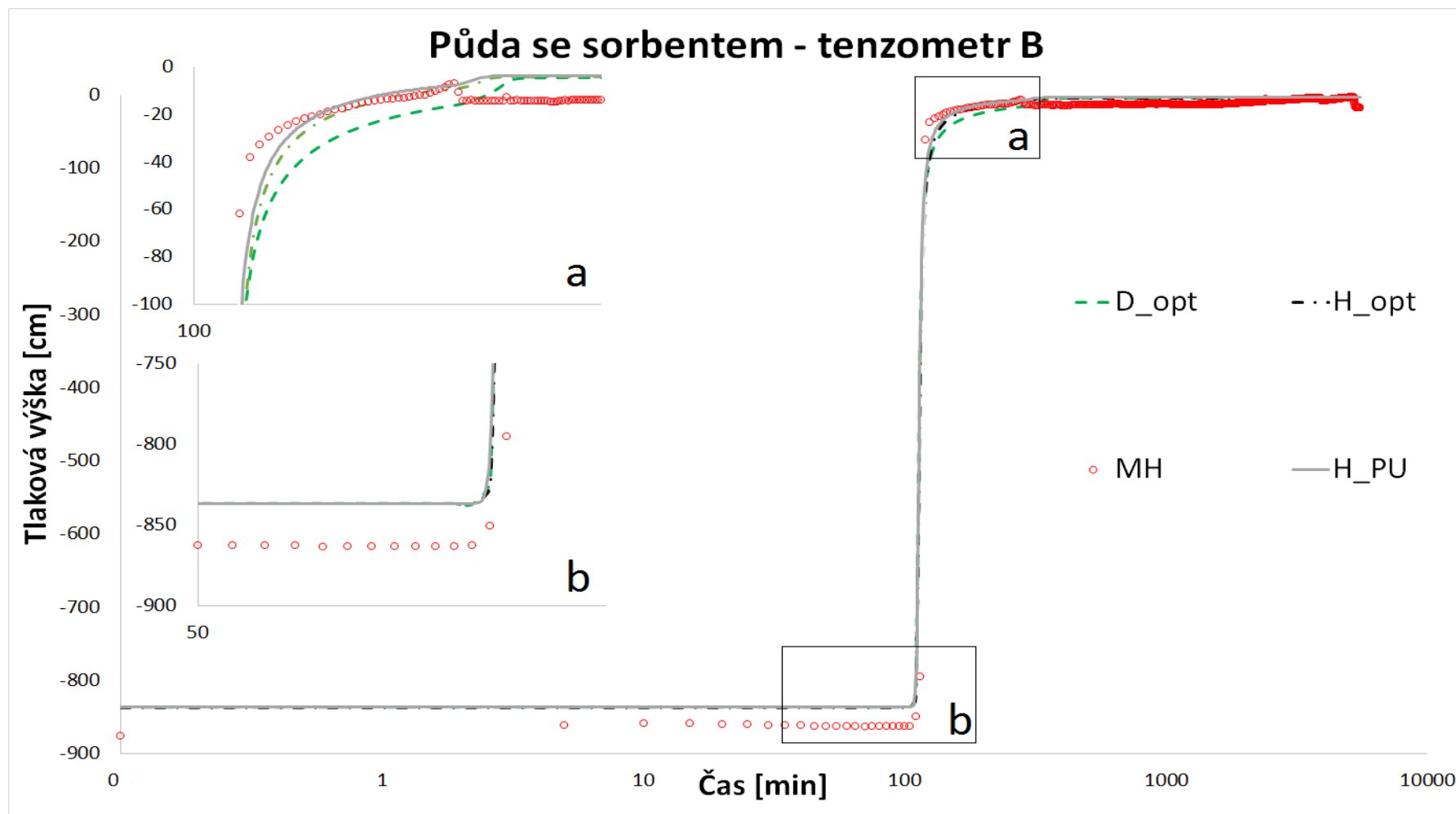
Příloha 11-5: Průběhy pozorovaných a modelovaných tlakových výšek v koloně s půdou bez sorbentu – pozorovací bod B (H_{PU} – přímá úloha v Hydrus-1D; H_{opt} – model s optimalizovanými parametry v Hydrus-1D; D_{opt} – model s optimalizovanými parametry v DRU_tESu, MH – měřené hodnoty) (autorka).



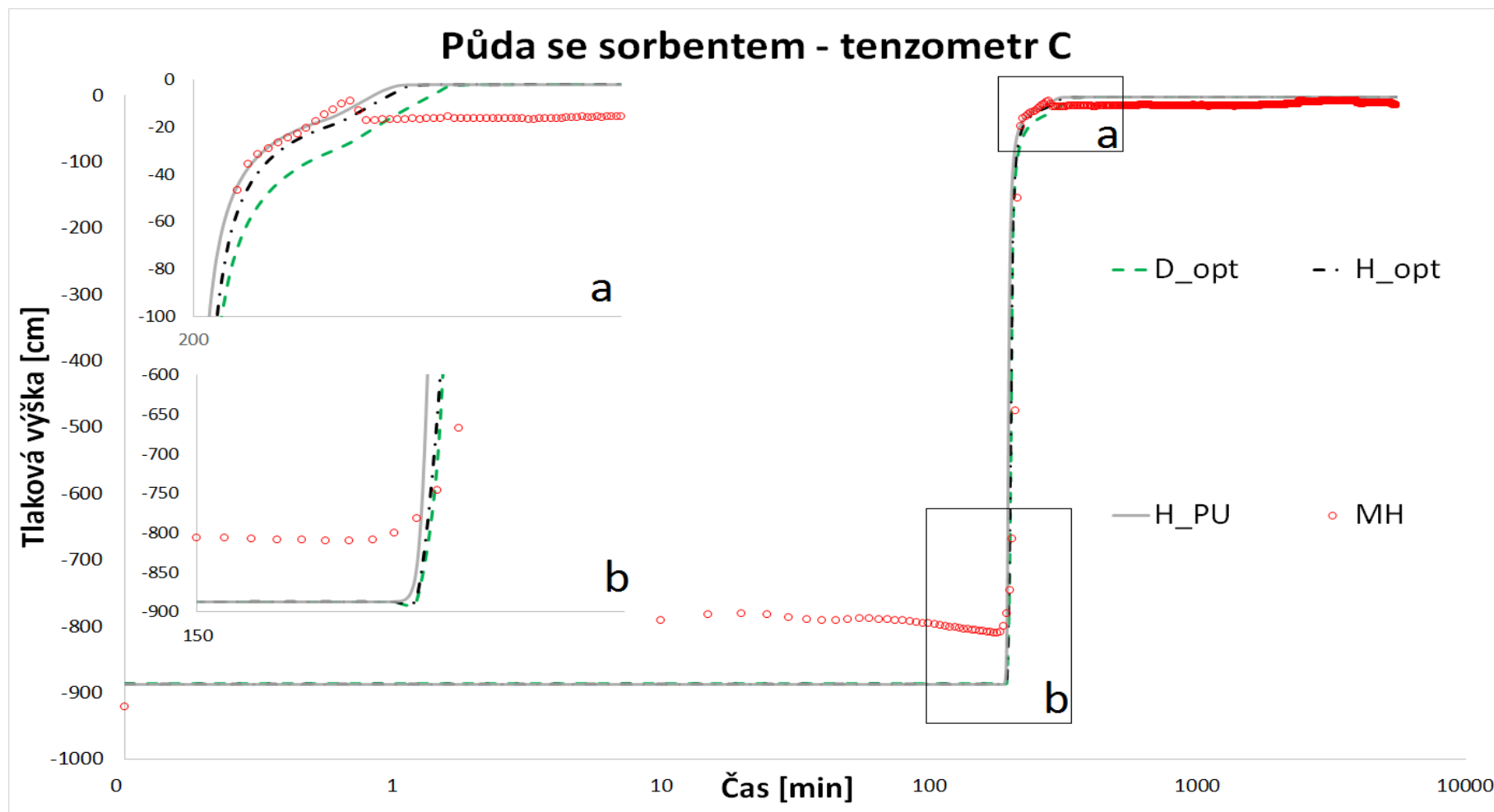
Príloha 11-6: Průběhy pozorovaných a modelovaných tlakových výšek v koloně s půdou bez sorbentu – pozorovací bod C (H_{PU} – přímá úloha v Hydrus-1D; H_{opt} – model s optimalizovanými parametry v Hydrus-1D; D_{opt} – model s optimalizovanými parametry v DRU_tESu, MH – měřené hodnoty) (autorka).



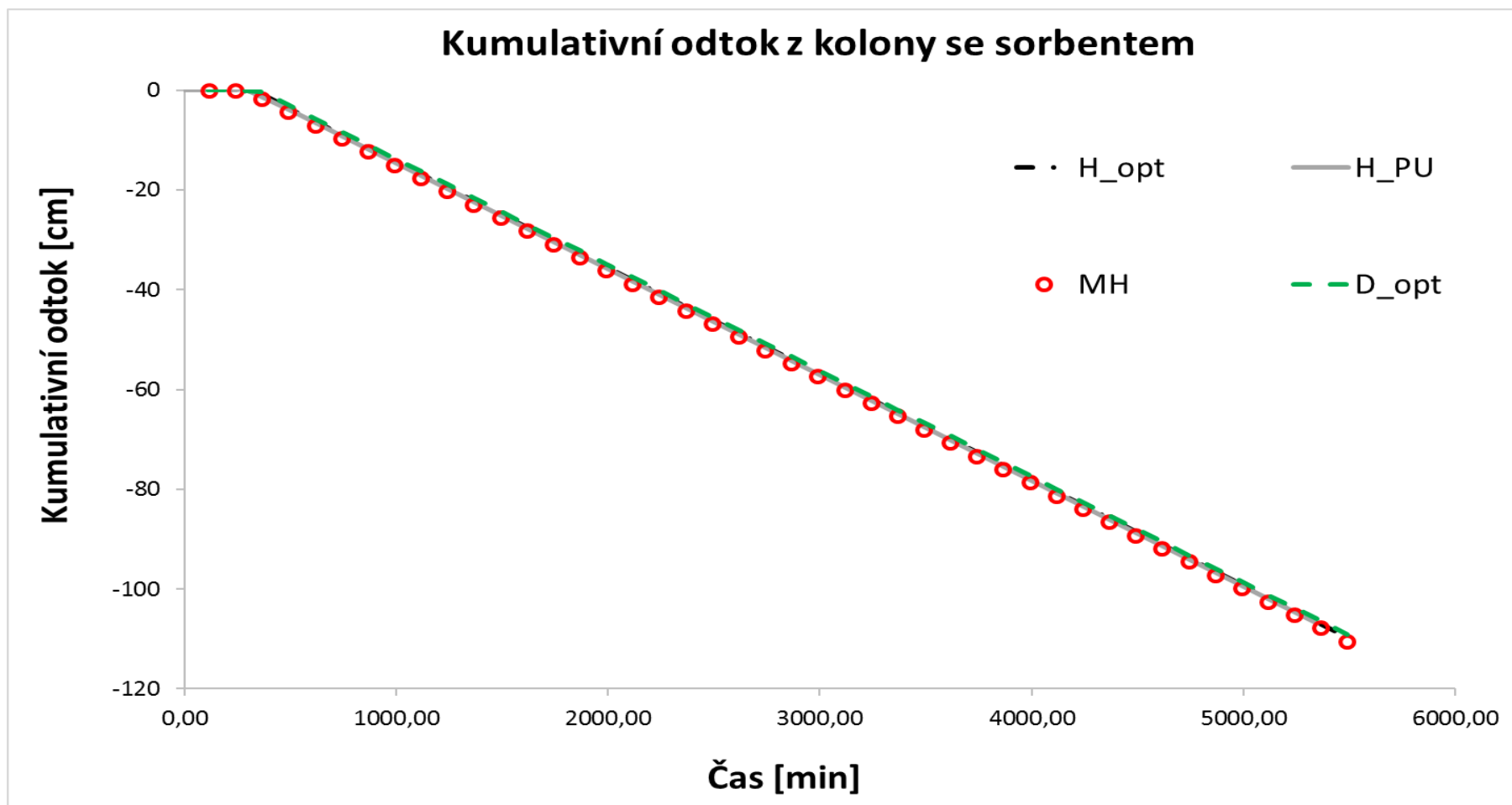
*Príloha 11-7: Průběhy pozorovaných a modelovaných tlakových výšek v koloně s půdou a sorbentem – pozorovací bod A (**H_PU** – přímá úloha v Hydrus-1D; **H_opt** – model s optimalizovanými parametry v Hydrus-1D; **D_opt** – model s optimalizovanými parametry v DRUitESu, **MH** – měřené hodnoty) (autorka).*



Příloha 11-8: Průběhy pozorovaných a modelovaných tlakových výšek v koloně s půdou a sorbentem – pozorovací bod B (H_{PU} – přímá úloha v Hydrus-1D; H_{opt} – model s optimalizovanými parametry v Hydrus-1D; D_{opt} – model s optimalizovanými parametry v DRUtESu, MH – měřené hodnoty) (autorka).



*Príloha 11-9: Průběhy pozorovaných a modelovaných tlakových výšek v koloně s půdou a sorbentem – pozorovací bod C (**H_{PU}** – přímá úloha v Hydrus-1D; **H_{opt}** – model s optimalizovanými parametry v Hydrus-1D; **D_{opt}** – model s optimalizovanými parametry v DRU_tESu, **MH** – měřené hodnoty) (autorka).*



*Příloha 11-10: Graf kumulativního odtoku z kolony s půdou a sorbentem (**H_{PU}** – přímá úloha v Hydrus-1D; **H_{opt}** – model s optimalizovanými parametry v Hydrus-1D; **D_{opt}** – model s optimalizovanými parametry v DRU_tESu, **MH** – měřené hodnoty) (autorka).*

Priloha 11-11: Validační data pro model v Hydrus-1D.

a) Půda

| Čas [min] | Pozorovací body - koncentrace [mg/cm ³] | | | Koncentrace roztoku [mg/cm ³] |
|-----------|---|-------------|-------------|---|
| | A | B | C | |
| 180 | 0,000402761 | 0,013375853 | 0,026912010 | 0 |
| 360 | 0,013784248 | 0,009729484 | 0,037176260 | |
| 720 | 0,025732340 | 0,006534987 | 0,044928789 | |
| 1440 | 0,021347411 | 0,015956404 | 0,049080348 | |
| 2880 | 0,029799750 | 0,017426625 | 0,002743524 | |
| 4320 | 0,014494032 | 0,005241411 | 0,012605947 | |
| 4920 | 0,001863656 | 0,010716761 | 0,005014835 | |
| 5100 | 0,230505180 | 0,061402243 | 0,061614668 | |
| 5280 | 0,308278406 | 0,285518384 | 0,141238590 | |
| 5640 | 0,362904322 | 0,305962026 | 0,223237940 | |
| 6360 | 0,398841202 | 0,380119360 | 0,301947490 | |
| 7800 | 0,398905218 | 0,357545126 | 0,319382600 | |
| 9240 | 0,401761413 | 0,360507453 | 0,302039580 | |
| 9840 | 0,417338133 | 0,391088235 | 0,370471000 | |
| 10020 | 0,170493183 | 0,433053207 | 0,403732490 | 0 |
| 10200 | 0,069741137 | 0,163438587 | 0,228614120 | |
| 10560 | 0,044368689 | 0,119255076 | 0,158485130 | |
| 11280 | 0,029923605 | 0,065511262 | 0,084838591 | |
| 12720 | 0,021539177 | 0,035089277 | 0,049650383 | |
| 14160 | 0,013980615 | 0,033754565 | 0,040346770 | |
| 14760 | 0,012747079 | 0,030353260 | 0,036140242 | |

b) Půda + AMO

| Čas [min] | Pozorovací body - koncentrace [mg/cm ³] | | | Koncentrace roztoku [mg/cm ³] |
|-----------|---|-------------|-------------|---|
| | A | B | C | |
| 180 | 0,016057408 | 0,022714339 | 0,014159837 | 0 |
| 360 | 0,020827250 | 0,029499140 | 0,001862816 | |
| 720 | 0,030777379 | 0,002510805 | 0,008009224 | |
| 1440 | 0,002216077 | 0,006766167 | 0,005712943 | |
| 2880 | 0,006297412 | 0,001677425 | 0,011388257 | |
| 4320 | 0,012641830 | 0,007280109 | 0,016488769 | |
| 4920 | 0,019671574 | 0,017319563 | 0,012825457 | |
| 5100 | 0,254159296 | 0,027322765 | 0,093724912 | |
| 5280 | 0,254085004 | 0,039381945 | 0,018736801 | |
| 5640 | 0,212580419 | 0,053798506 | 0,029180650 | |
| 6360 | 0,244194615 | 0,055143496 | 0,025100466 | |
| 7800 | 0,247162581 | 0,047239380 | 0,023401779 | |
| 9240 | 0,248736084 | 0,046082793 | 0,019992620 | |
| 9840 | 0,266619182 | 0,036840737 | 0,016445293 | |
| 10020 | 0,214171295 | 0,028116378 | 0,010890679 | 0 |
| 10200 | 0,092959371 | 0,022841872 | 0,071720562 | |
| 10560 | 0,066585331 | 0,021913253 | 0,012518330 | |
| 11280 | 0,039919672 | 0,014828280 | 0,009369726 | |
| 12720 | 0,028738701 | 0,012773621 | 0,007137845 | |
| 14160 | 0,026450986 | 0,012156173 | 0,009551059 | |
| 14760 | 0,026559752 | 0,012316711 | 0,009798984 | |

c) Půda + biochar

| Čas [min] | Pozorovací body - koncentrace [mg/cm ³] | | | Koncentrace roztoku [mg/cm ³] |
|-----------|---|-------------|-------------|---|
| | A | B | C | |
| 180 | 0,000859935 | 0,004738272 | 0,004755579 | 0 |
| 360 | 0,004598686 | 0,007559902 | 0,001413299 | |
| 720 | 0,001245469 | 0,005266829 | 0,006506147 | |
| 1440 | 0,001805594 | 0,011060363 | 0,006741196 | |
| 2880 | 0,011257395 | 0,012118963 | 0,001526174 | |
| 4320 | 0,008895431 | 0,000487105 | 0,003632705 | |
| 4920 | 0,001177080 | 0,003344021 | 0,005631342 | |
| 5100 | 0,008837095 | 0,008497869 | 0,013783717 | |
| 5280 | 0,163066840 | 0,010613859 | 0,007600528 | |
| 5640 | 0,195272660 | 0,011206808 | 0,007297949 | |
| 6360 | 0,282276690 | 0,009681979 | 0,011941287 | |
| 7800 | 0,341498411 | 0,013574895 | 0,004184458 | |
| 9240 | 0,324031627 | 0,011896748 | 0,005950305 | |
| 9840 | 0,391835809 | 0,017340204 | 0,006086395 | |
| 10020 | 0,194540777 | 0,007783395 | 0,004274674 | 0 |
| 10200 | 0,128082438 | 0,005610291 | 0,004210801 | |
| 10560 | 0,091325769 | 0,008136978 | 0,005994073 | |
| 11280 | 0,041600938 | 0,004503334 | 0,004629033 | |
| 12720 | 0,028098567 | 0,004211095 | 0,003826090 | |
| 14160 | 0,024965022 | 0,005505493 | 0,005334916 | |
| 14760 | 0,004795303 | 0,008165569 | 0,004729769 | |