



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

## VYUŽITÍ RŮZNÝCH EXTRAČNÍCH TECHNIK PRO ANALÝZU VÝLUHŮ Z BIOUHLU

USE OF VARIOUS EXTRACTION TECHNIQUES FOR THE ANALYSIS OF BIOCHAR EXTRACTS

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Kristína Jakubčková

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ludmila Mravcová, Ph.D.

BRNO 2021

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1531/2020 Akademický rok: 2020/21  
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Studentka: **Bc. Kristína Jakubčecová**  
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí  
Vedoucí práce: **Ing. Ludmila Mravcová, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Využití různých extrakčních technik pro analýzu výluhů z biouhlu

### Zadání diplomové práce:

1. Zpracovat literární rešerši zaměřenou na extrakční techniky použitelné pro analýzu organických látek z biouhlí ve vodných výluzích.
2. Vybrané extrakční techniky použít pro analýzu reálných výluhů z biouhlí.
3. Sledovat vliv reálného prostředí na látky uvolňované z biouhlí.
4. Získané výsledky vyhodnotit.

### Termín odevzdání diplomové práce: 6.8.2021:

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

-----  
Bc. Kristína Jakubčecová  
student(ka)

-----  
Ing. Ludmila Mravcová, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
prof. Ing. Jiří Kučerík, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

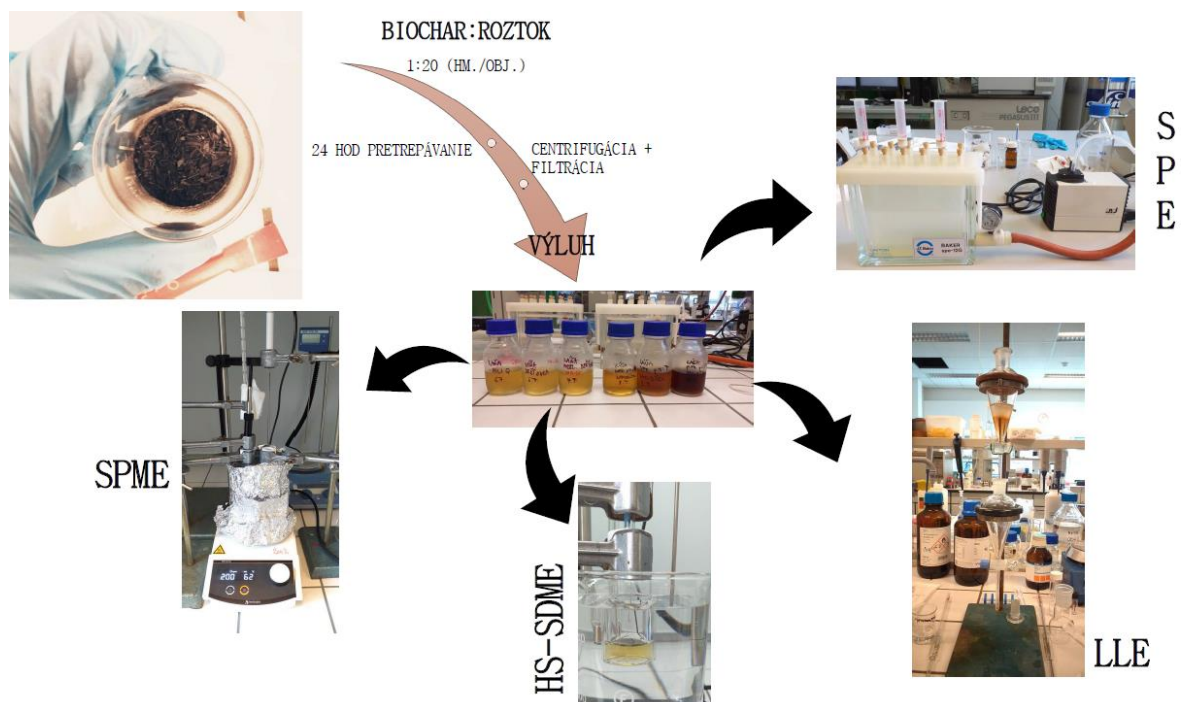
## **ABSTRAKT**

Biouhlie je materiál, ktorého vlastnosti, zloženie a vplyv na prostredie sa často v súčasnej dobe diskutuje. Dôvod je jeho použitie ako pôdneho kondicionéra. Z toho vyplýva potreba kvalitatívneho, ale aj kvantitatívneho poznania jeho zloženia. Táto diplomová práca sa zameriava na kvalitatívnu analýzu výluhov biouhlia spracovaných rôznymi extrakčnými technikami. Na priblíženie reálnym podmienkam sa použilo šesť vodných prostredí s odlišnými hodnotami pH, ktorým sa vystavili pevné vzorky biouhlia. Pripravené výluhy sa následne spracovali extrakčnými technikami, ktorými boli mikroextrakcia na tuhej fáze (SPME), jednokvapková mikroextrakcia (HS-SDME), extrakcia na tuhej fáze (SPE) a extrakcia kvapalina-kvapalina (LLE). Analýza extraktov sa realizovala plynovou chromatografiou s hmotnostným spektrometrom (GC/MS). Z meraní sa zistilo, že technika HS-SDME nevykazovala žiadnu odozvu. SPE bola rýchlou technikou, avšak v porovnaní s inými technikami, sa získal menší okruh látok. Extrakciou kvapalina-kvapalina, časovo náročnou technikou, sa nezískalo toľko analytov ako v prípade SPME. Porovnaním týchto techník predstavuje technika SPME najlepšiu voľbu. Najčastejšími vyskytujúcimi sa stanovenými analytmi boli tie, zo skupiny ketónov a karboxylových kyselín a ich derivátov.

## **ABSTRACT**

Biochar is a material whose properties, composition and impact on the environment are often discussed nowadays. The reason is its application as a soil conditioner. This leads to the need for qualitative as well as quantitative knowledge of its composition. This diploma thesis focuses on the qualitative analysis of biochar leachates processed by various extraction techniques. To approximate the real conditions, six aqueous mediums with different pH values is used, which a solid sample of biochar is exposed to. The prepared leachates are after that processed by extraction techniques, which are solid phase microextraction (SPME), single drop microextraction (HS-SDME), solid phase extraction (SPE) and liquid-liquid extraction (LLE). Analysis of the extracts was performed by gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS). The measurements showed that the HS-SDME technique did not show a response. SPE was a rapid technique, but compared to other techniques, it acquired a smaller range of substances. Liquid-liquid extraction, a time-consuming technique, did not obtain as much analytes as SPME. By comparing these applied techniques, the SPME technique is the best choice. The most common determined analytes were those from the group of ketones and carboxylic acids and their derivatives.

# GRAFICKÝ ABSTRAKT



## KLÚČOVÉ SLOVÁ

Biouhlie, extrakcia, pH, SPME, GC/MS, SPE, HS-SDME, LLE

## KEY WORDS

Biochar, extraction, pH, SPME, GC/MS, SPE, HS-SDME, LLE

JAKUBČEKOVÁ, Kristína. *Využití různých extrakčních technik pro analýzu výluhů z biouhlu*. Brno, 2021. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131450>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí . Vedoucí práce Ludmila Mravcová.

## **PREHÁSENIE**

Prehlasujem, že diplomovú prácu som vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som citovala správne a úplne. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá ku komerčným účelom len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....  
podpis študenta

## **POĎAKOVANIE**

*Moja veľká vďaka patrí mojej vedúcej diplomovej práce Ing. Ludmile Mravcovej, PhD. za jej trpezlivosť, ochotu a nadhľad. Taktiež sa chcem poďakovať konzultantovi Ing. Michalovi Kalinovi, PhD., ktorý mi už v rámci mojej bakalárskej práce dal základ, na ktorom som mohla stavať. Ďakujem všetkým, ktorí mi pomohli a stáli pri mne - rodine, priateľom a Tomu, na ktorého sa môžem vždy spoľahnúť.*

## Obsah

1	ÚVOD.....	8
2	TEORETICKÁ ČASŤ .....	9
2.1	Charakteristika biouhlia.....	9
2.1.1	Fyzikálne a chemické vlastnosti biouhlia.....	9
2.1.2	Suroviny .....	10
2.1.3	Produkcia biouhlia.....	10
2.1.4	Vplyv parametrov produkcie na výťažok biouhlia.....	12
2.2	Aplikácia biouhlia v poľnohospodárstve.....	12
2.2.1	Pozitívne účinky.....	13
2.2.2	Negatívne účinky.....	13
2.3	Interakcia pôdy a rastliny .....	14
2.3.1	Koreňový systém.....	15
2.3.2	Mikroorganizmy.....	16
2.3.3	Signálne molekuly .....	16
2.4	Analyzované organické látky v biouhľí.....	16
2.4.1	Polycyklické aromatické uhľovodíky.....	17
2.4.2	Prchavé organické zlúčeniny.....	17
2.5	Extrakčné techniky .....	18
2.5.1	Extrakcia kvapalina-kvapalina .....	18
2.5.2	Extrakcia na tuhej fáze (SPE).....	19
2.5.3	Technika mikroextrakcie na tuhej fáze (SPME) .....	20
2.5.4	Jednokvapková mikroextrakcia (SDME) .....	21
2.5.5	Sorpčná extrakcia na miešadlách (SBSE) .....	23
2.5.6	Pasívne vzorkovače .....	24
3	SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY .....	26
4	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	28
4.1	Použité prístroje, pomôcky a chemikálie.....	28
4.1.1	Chemikálie .....	28
4.1.2	Prístroje a pomôcky.....	28
4.2	Príprava vzoriek .....	29
4.2.1	Úprava biouhlia .....	29
4.2.2	Príprava výluhov biouhlia .....	29

4.3	Extrakcia kvapalina-kvapalina .....	29
4.4	SPE .....	31
4.5	Optimalizácia a prevedenie SPME.....	32
4.5.1	Výberu vlákna .....	32
4.5.2	Meranie pomocou SPME .....	33
4.5.3	Vplyv vysořovania .....	33
4.6	HS-SDME .....	33
5	VÝSLEDKY A DISKUSIA .....	35
5.1	Charakteristika výluhov biouhlia .....	35
5.2	Extrakcia kvapalina-kvapalina .....	36
5.3	SPE .....	37
5.4	SPME.....	38
5.4.1	Výber vlákna .....	38
5.4.2	Analýza vodných výluhov.....	40
5.5	HS-SDME .....	41
6	ZÁVER.....	42
7	Zoznam literatúry.....	43
8	Zoznam použitých skratiek a symbolov .....	49
9	Príloha.....	50

# 1 ÚVOD

Pôdne prostredie je schopné ukladať, premieňať a odstraňovať znečisťujúce látky pôsobením biologických, chemických a fyzikálnych procesov. Podporuje populácie mikroorganizmov a inú biotu, ktoré sa podieľajú na obehu základných prvkov a živín. Taktiež stimuluje spracovanie a sekvestráciu organického uhlíka [1].

Neprestávajúci prieskum a ťažba nerastných a uhl'ovodíkových zdrojov, ich nevhodné agrochemické využitie, nekontrolované spaľovanie, ako aj zvyšovanie počtu obyvateľov a urbanizácia však vedú k znečisťovaniu pôdneho prostredia chemickými látkami. Životné prostredie môže byť znečistené organickými a anorganickými chemikáliami v dôsledku plánovaných, náhodných alebo prirodzene sa vyskytujúcich činností [1].

Aby bolo možné považovať pôdu za kontaminovanú, treba charakterizovať prítomnosť chemických látok, ich koncentráciu, environmentálne správanie a mechanizmy alebo cesty expozície, prípadne ich potenciálnu toxicitu pre ľudské zdravie alebo ekosystém. Následne v kontaminovanej pôde treba vhodným spôsobom zmierniť účinok znečisťujúcich látok, aby sa stali menej mobilné a škodlivé pre receptory. Potenciálne sa to dá dosiahnuť pridaním vhodných sorbentov, ako je napríklad biouhlie [1], čo predstavuje jeden zo spôsobov jeho využitia.

Pôvod biouhlia sa spája s pôdami v oblasti Amazonky, často označovanými ako pôdy „Terra-Preta“. Tieto pôdy si získali globálny záujem vďaka svojej výrazne zlepšenej produktivite plodín v porovnaní s okolitými neúrodnými tropickými pôdami. Podrobný výskum viedol k predpokladu, že tieto pôdy využívali biouhlie ako kľúčovú zložku, ktorá čiastočne zdôvodňuje jedinečné vlastnosti pôdy Terra-Preta [2].

Dôležitá je kvantifikácia elementárneho obsahu biouhlia v pôde, pretože môže ovplyvniť jej kvalitu a úrodnosť. Živiny v biouhli z jednej strany môžu zlepšovať úrodnosť pôdy, ale na druhej strane toxické prvky môžu znižovať rast rastlín a predstavovať zdravotné riziko pre ľudí [3]. Z toho vyplýva potreba znalostí chemického zloženia biouhlia.

## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 Charakteristika biouhlia

Biouhlie (angl. biochar) je produkt s prevažujúcim obsahom uhlíka, ktorý sa získava zahrievaním biomasy na zvýšenú teplotu v uzatvorenom reaktore s nízkym alebo žiadnym obsahom kyslíka [4].

Podľa International Biochar Initiative (IBI) je biouhlie pevný materiál získaný termochemickou premenou biomasy v prostredí s obmedzeným obsahom kyslíka. Biouhlie sa môže používať samostatne ako produkt alebo ako zložka zmesového produktu v rôznych aplikáciách ako prostriedok na zlepšenie pôdy, zlepšenie účinnosti využívania zdrojov, sanáciu alebo ochranu pred konkrétnym znečistením životného prostredia a ako spôsob pre zmierňovanie skleníkových plynov [5].

Podľa definície European Biochar Foundation (EBC) je biouhlie pórovitý uhlíkatý materiál, ktorý sa vyrába pyrolýzou rastlinnej biomasy. Aplikuje sa takým spôsobom, že obsiahnutý uhlík je dlhodobým zásobníkom uhlíka alebo nahrádza fosílny C v priemyselnej výrobe. Neprodukuje sa na spaľovanie pre výrobu energie [6].

#### 2.1.1 Fyzikálne a chemické vlastnosti biouhlia

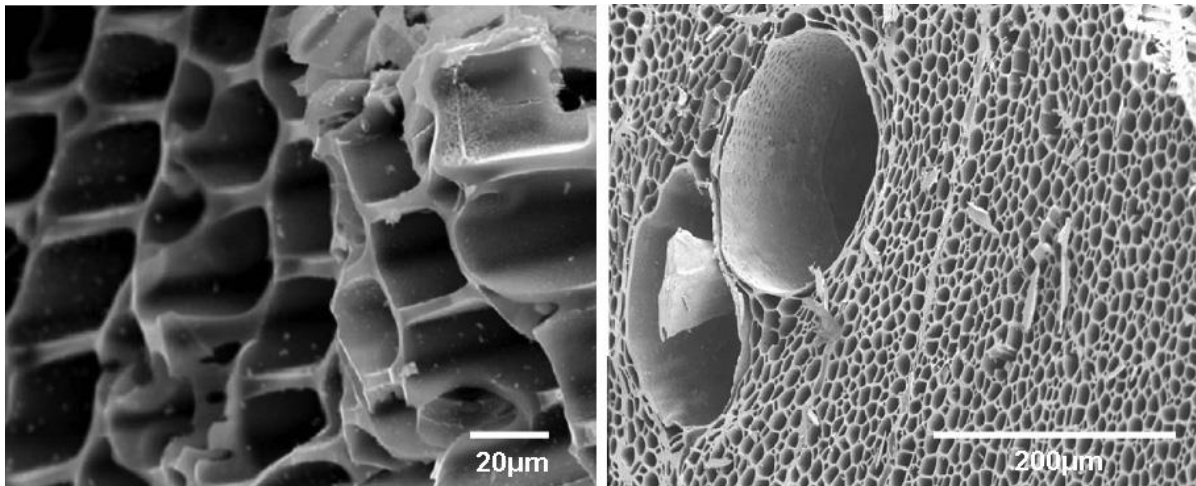
Vlastnosti biouhlia sú ovplyvnené výrobnými premennými, ako sú východisková surovina, najvyššia teplota spracovania (HTT), doba zotrvania pri HTT, prostredie pyrolýzy atď. Z nich sa vlastnosti suroviny (fyzikálne aj chemické) a HTT považujú za hlavné faktory ovplyvňujúce vlastnosti biouhlia [7]. Fyzikálne a chemické vlastnosti biouhlia závisia od typu vstupného organického materiálu a podmienok technologického procesu. Teplota pyrolýzy ovplyvňuje povrchovú plochu, objem pórov a štruktúru biouhlia [8]. Napríklad zvýšenie pH, KVK a koncentrácie stopových kovov sa dosahujú so zvyšujúcou sa výrobnou teplotou [7].

Bežne sa uznáva, že každá častica biouhlia sa skladá z dvoch hlavných štruktúrnych frakcií a to zo skladaných kryštalických grafénových listov a z náhodne usporiadaných amorfných aromatických štruktúr. Zloženie biouhlia je veľmi heterogénne a obsahuje zložky stabilné aj nestále. Všeobecne sa za hlavné zložky považujú uhlík, prchavé látky, minerálne látky (popol) a vlhkosť. Oproti veľkej heterogenite vlastností biouhlia, jeho hodnoty pH sú pomerne homogénne. Tieto hodnoty sa väčšinou nachádzajú v neutrálnej až zásaditej oblasti [9].

Biouhlie možno považovať za porézne médium. Jeho pórovitosť sa klasifikuje podľa konvencií IUPAC rozlišovaním medzi mikropórmami (< 2 nm), mezopórmami (2-50 nm) a makropórmami (> 50 nm). Tento klasifikačný systém sa široko používa pri adsorpcii plynov na stanovenie pórovitosti aktivovaných uhlíkov. V štúdií Gray a kol. [10] uviedli, že táto klasifikácia nedostatočne popisuje väčšie veľkosti pórov biouhlia, ktoré môžu dominovať pri zadržiavaní vody. Navrhli systém klasifikácie veľkosti pórov biouhlia pozostávajúci z:

- 1) vonkajších pórov, ktoré sú pórmami medzi časticami biouhlia,
- 2) zvyškových makropórov, ktoré sú vnútornými pórmami dedenými zo štruktúry suroviny, s distribúciou veľkosti pórov v nízkom rozsahu mikrometrov,
- 3) pyrogénnych nanopórov, ktoré sú vnútornými pórmami produkovanými pri vyšších výrobných teplotách s distribúciou veľkosti pórov v nízkom rozsahu nanometrov.

Pyrogénne nanopóry tvoria väčšinu povrchu biouhlia, preto vykazujú najväčší účinok na adsorpciu živín a kontaminantov z vodných tokov [10].



Obrázok 1: Porézná štruktúra biouhlia [11]

Zrornosť biouhlia podstatne ovplyvňuje jeho fyzikálne a chemické vlastnosti. Malé častice biouhlia (0,05-0,5 mm) podporujú výmenu živín a významne zvyšujú zadržiavanie vody v pôde v porovnaní s väčšími časticami (2-4 mm). Veľkosť častíc biouhlia je ovplyvnená veľkosťou častíc vstupnej suroviny a technologickými podmienkami výrobného procesu [8].

### 2.1.2 Suroviny

Biouhlie môže byť vyrobené z rôznych organických surovín (komposty, zvyšky z poľnohospodárstva - slama, zvyšky rastlín, hnoj, drevný odpad a iné) [8]. Biomasa (ako rastliny a stromy) obvykle pozostáva z troch hlavných zložiek: celulózy, hemicelulózy a lignínu. Tieto zložky sú navzájom pevne prepojené, chemicky viazané nekovalentnými silami a sú navzájom zosieťované, čím poskytujú rastline jej štruktúru a pevnosť [2].

Klasifikácia vstupnej biomasy na výrobu dreveného uhlia je veľmi dôležitá. Kategorizáciou na základe počiatocnej vlhkosti surovín môžeme rozdeliť na:

- a) Mokrú biomasu; ide o sušenú biomasu, ako sú napríklad rastlinné odpady, kaly z čističiek odpadových vôd; má vo všeobecnosti vysoký obsah vlhkosti (> 30 %)
- b) Suchú biomasu; ide napríklad o poľnohospodárske zvyšky a niektoré druhy dreva s nízkym obsahom vlhkosti (< 30 %) [2].

Vlhkú biomasu možno vysušiť na surovinu s nízkym obsahom vlhkosti avšak je to veľmi energeticky náročné a môže to znížiť celkovú ekonomickú efektívnosť [2].

### 2.1.3 Produkcia biouhlia

Biouhlie sa vyrába v pevnej forme suchou karbonizáciou, pyrolýzou alebo splyňovaním biomasy, a vo forme suspenzie hydrotermálnou karbonizáciou (HTC) biomasy pod tlakom. Typické prevádzkové podmienky a výťažky uhlíkatého zvyšku rôznych termochemických procesov uvádza tabuľka 1. Výhodou termochemického procesu je, že je pomerne jednoduchý, obvykle vyžaduje iba jeden reaktor, a teda má nízke finančné náklady [12].

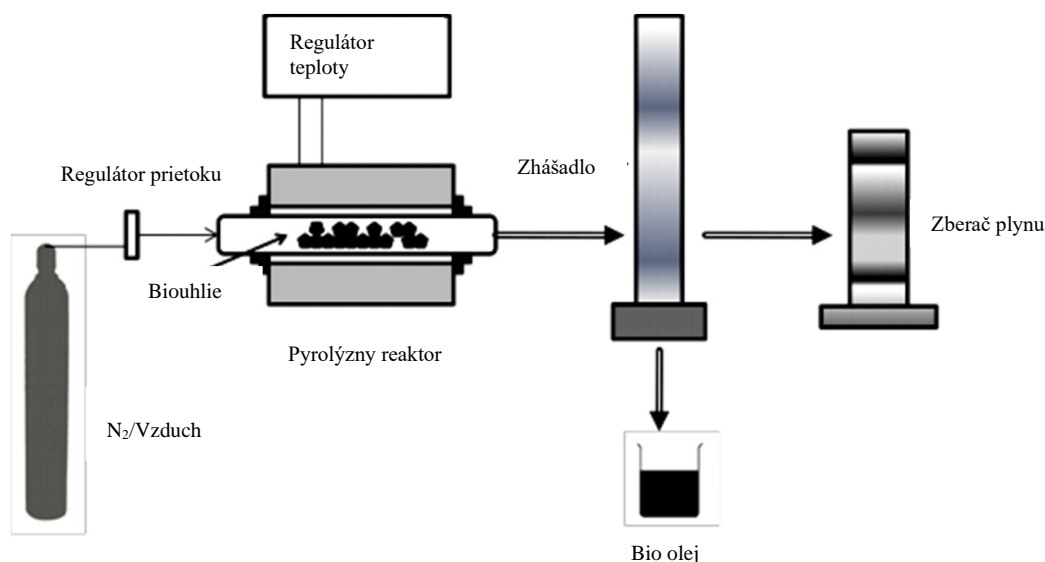
Pyrolýza je najbežnejšou metódou výroby biouhlia, ktorú možno v závislosti od rýchlosti zahrievania a času zdržania rozdeliť na pomalú pyrolýzu a rýchlu pyrolýzu. Pomalá pyrolýza, nazývaná

tiež konvenčná karbonizácia, produkuje biouhlie zahrievaním biomasy pri nízkej rýchlosti zahrievania s relatívne dlhou dobou zdržania (až niekoľko dní) [12].

Tabuľka 1: Rôzne termochemické procesy a typické výtťažky uhlia z týchto procesov [12]

Proces	Teplota (°C)	Doba zdržania	Výtťažok uhlia (hm%)
<b>Pomalá pyrolýza</b>	400-600	Minúty až dni	20-50
<b>Rýchla pyrolýza</b>	400-600	~1 s	10-20
<b>Splyňovanie</b>	800-1000	5-20 s	~10
<b>Hydrotermálna karbonizácia</b>	160-350	1-12 h	30-60

Rýchla pyrolýza spočíva v rýchlom tepelnom rozklade organických zlúčenín teplotom za neprítomnosti kyslíka. Jej produktmi sú biouhlie, bio-olej a plynné produkty. Rýchla pyrolýza produkuje biouhlie pri vysokej rýchlosti ohrevu (nad 200 °C/min) a krátkej dobe zdržania (menej ako 10 s). Hlavnými rozdielmi týchto dvoch metód pyrolýzy sú výtťažky biouhlia a bio-oleja. Rýchla pyrolýza poskytuje vysoký výtťažok bio-oleja, zatiaľ čo pomalá pyrolýza vysoký výtťažok biouhlia [12]. Schéma procesu pyrolýzy sa nachádza na obrázku 2.



Obrázok 2: Schéma procesu pyrolýzy [13]

Pri splyňovaní sa biomasa prevádza predovšetkým na plynnú zmes (obsahujúcu CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> a menšie množstvá vyšších uhlíkovodíkov) dodávaním kontrolovaného množstva oxidačného činidla pri vysokej teplote (vyššej než 700 °C). Výsledná zmes plynov je známa ako syntetický plyn (syngas) [12].

Hydrotermálna karbonizácia (angl. hydrothermal carbonization), nazývaná aj mokrá pyrolýza, používa vodu ako rozpúšťadlo, vďaka čomu odstraňuje potrebu sušenia vstupnej biomasy. HTC biomasy prebieha vo vode pri teplotách uvedených v tabuľke 1. Pretože teplota vody je nad 100 °C, musí sa zvýšiť tlak v reaktore (viac ako 101,325 kPa), aby sa voda udržala v kvapalnej forme. Výtťažok uhlia nízkoteplotnej biomasy HTC sa pohybuje od 30% do 60% v závislosti od vlastností suroviny, reakčnej teploty a tlaku. Keďže HTC využíva vodu, môže ísť o nákladovo efektívnu metódu výroby biouhlia pre suroviny s vysokým obsahom vlhkosti. Uhlie vyrobené technológiou HTC sa často nazýva

hydrochar. Je dôležité odlíšiť biouhlie od hydrocharu, pretože ich chemické a fyzikálne vlastnosti sa výrazne odlišujú [12].

#### **2.1.4 Vplyv parametrov produkcie na výťažok biouhlia**

Určité parametre získaného biouhlia, ako napríklad výťažok, pH, rezistencia a obsah prchavých látok, závisia najmä od výrobných teploty. Preto, aby sa dosiahli požadované vlastnosti biouhlia, treba venovať zvýšenú pozornosť najmä výrobným teplotám. Ostatné vlastnosti biouhlia, napríklad obsah C, KVK, fixovaný C, kapacita sekvestrácie uhlíka, koncentrácia minerálov a obsah popola, ovplyvňuje predovšetkým vstupná surovina [7].

Výťažok biouhlia klesá so zvyšovaním výťažku plynov, keď sa teplota procesu pyrolýzy zvyšuje na vysoké teploty. Kvalita biouhlia je nízka (napr. z hľadiska objemu pórov), keď teplota pyrolýzy je pod 350 °C. Všeobecne sa so zvyšujúcou teplotou pyrolýzy kvalita získaného biouhlia do istej miery zvyšuje [4].

Pri vysokých teplotách sa zvyšuje stupeň karbonizácie, čo má za následok zníženie molárnych pomerov H/C a O/C a obsahu organických látok. Povrch biouhlia má značný počet heteroatómov pripojených k centrálnej aromatickej uhlíkovodíkovej štruktúre s vysokými koncentraciami elektrónových párov, ktoré hrajú dôležitú úlohu pri chemisorpcii organických molekúl, čo predstavuje veľký vplyv na chemické vlastnosti povrchu uhlia [14]. Predpokladá sa, že prítomnosť heteroatómov ako H, O, N, P a S prispieva k veľmi heterogénnemu chemickému zloženiu povrchu a reaktivity biouhlia [9]. Povrch biouhlia tiež obsahuje kyslé a zásadité miesta. Kyslé miesta súvisia s veľkým počtom atómov kyslíka, ktoré umožňujú aniónové zmeny. Povrchy s nízkym množstvom kyslíka zodpovedajú za základné charakteristiky a ovplyvňujú kationové zmeny. Pretože analyty sa adsorbujú na povrchu biouhlia, čím väčší je povrch na jednotku hmotnosti, tým účinnejšia je jeho adsorpčná schopnosť [14].

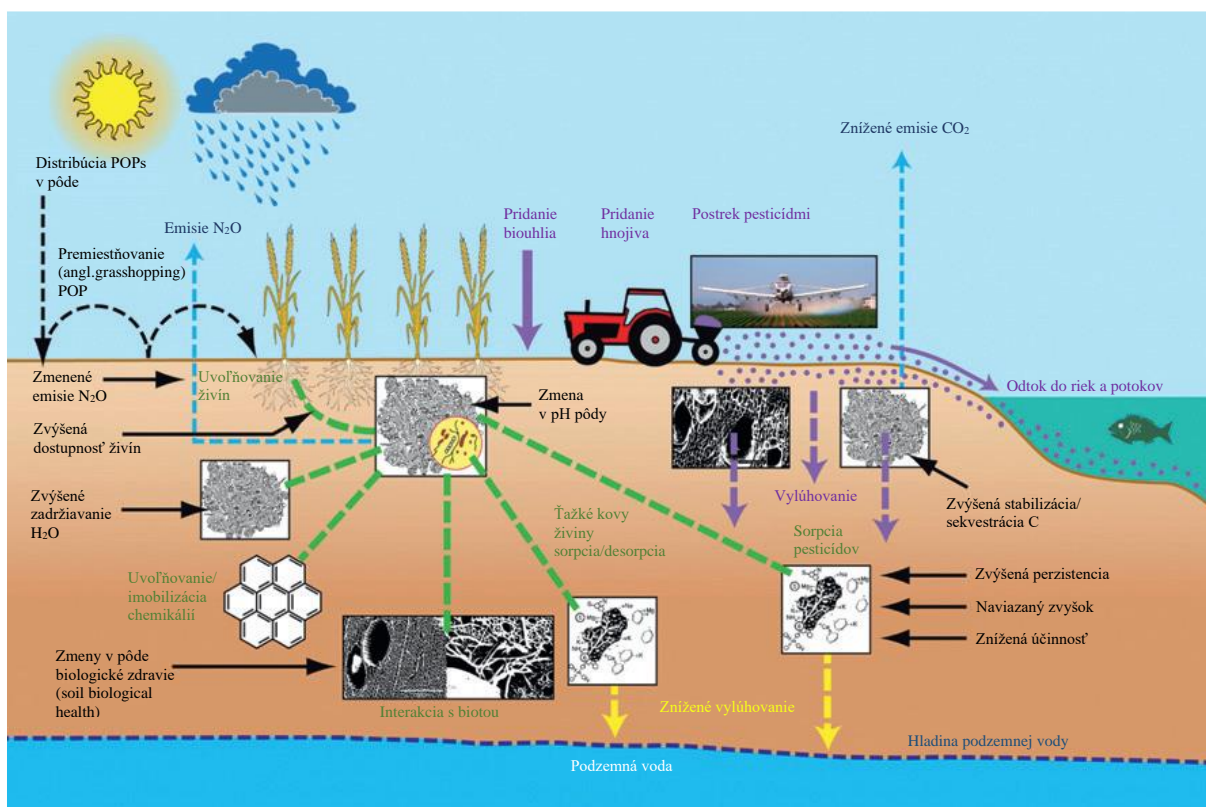
Kvalitatívne a kvantitatívne zastúpenie organických zlúčenín v biouhli závisí od vstupnej suroviny a od technologických podmienok. Biouhlie s vysokým obsahom aromatických zlúčenín je relatívne stabilnejšie a odolnejšie voči tepelnej a biologickej degradácii. Nestabilnú frakciu biouhlia tvoria väčšinou zlúčeniny s nearomatickými uhlíkovými štruktúrami a tiež s vyšším podielom reaktívnych funkčných skupín. V pôdach sú ľahko odbúrateľné biologickými, fyzikálnymi a chemickými procesmi. Aromatické uhlíkové štruktúry sú prítomné v týchto funkčných skupinách: aromatické uhlíkovodíky; heterocyklické zlúčeniny N, O, S; aromatické kyseliny a polycyklické aromatické uhlíkovodíky [8]. Vďaka tomu, že biouhlie obsahuje vysoko kondenzované aromatické štruktúry, ktoré odolávajú rozkladu v pôde, môže účinne izolovať časť použitého uhlíka po celé desaťročia až storočia [15].

## **2.2 Aplikácia biouhlia v poľnohospodárstve**

Užitočnosť konkrétneho biouhlia pre akúkoľvek konkrétnu aplikáciu závisí od jeho inherentných vlastností [7]. Medzi aplikácie biouhlia patrí jeho použitie ako sorbentu na odstraňovanie a imobilizáciu rôznych znečisťujúcich látok z vody alebo pôdy [13]. Napríklad ako sorbenty možno použiť biouhlie s veľkým špecifickým povrchom, zatiaľ čo biouhlie s vysokou odolnosťou sa môžu aplikovať pri fixácii uhlíka. Tie, ktoré sú bohaté na dostupné živiny a minerály alebo ktoré vykazujú vysokú schopnosť zadržiavať vodu, by sa mohli lepšie využiť ako doplnok pôdy na zlepšenie jej úrodnosti [7].

Okrem potenciálu biouhlia sekvestrovať fixovaný atmosférický uhlík (CO<sub>2</sub>), interaguje jeho porézna štruktúra, veľký povrch a afinita k nabitým časticiam interaguje s fyzikálnymi a biologickými zložkami

pôdy a môže mať stupňovité účinky v celom ekosystéme. Posledné výsledky štúdií zdôraznili výhody pridávania biouhľia do poľnohospodárskych pôd. Medzi tieto výhody patrí podpora rastu rastlín, zlepšenie pôdnej vodnej objemovej kapacity (angl. soil water-holding capacity), znižujúci sa výskyt chorôb v plodinách, obmedzovanie biologickej dostupnosti ťažkých kovov, zníženie emisií  $N_2O$  v pôde a zníženie straty živín vylúhovaním, čo môže následne znížiť potrebu hnojív [15]. Na obrázku 3 sa nachádza schematický diagram procesov, ktoré môžu byť ovplyvnené pridaním biouhľia do pôdy.



Obrázok 3: Schematický diagram predstavujúci škálu procesov, ktoré môže biouhlie ovplyvňovať v pôde, a z nich vyplývajúce agronomické a environmentálne výhody alebo nevýhody [16]

### 2.2.1 Pozitívne účinky

Biouhlie má pozitívne účinky na chemické aj biologické procesy v pôde: zvyšuje chemickú stabilitu a povrch, KVK, hodnotu pH, dostupnosť živín (fosfor, draslík, vápnik, horčík) a sorpčnú kapacitu. Aplikácia biouhľia v pôde podporuje expanziu mykoríznych húb a zmenu v mikrobiálnych populáciách pôdy, znižuje mobilitu iónov ťažkých kovov a organických kontaminantov, hlavne zvyškov pesticídov a PAU. Prídavok biouhľia do pôdy zvyšuje produktivitu plodín, zvyšuje sekvestráciu uhlíka v pôde a úrodnosť pôdy priamo poskytovaním základných pôdnych živín alebo nepriamo neutralizáciou kyslosti pôdy. Získané biouhlie sa ukázalo ako sľubný materiál na využitie odpadovej biomasy. Napriek tomu však jeho aplikácia veľmi závisí od typu daného biouhľia [8].

### 2.2.2 Negatívne účinky

Okrem pozitívnych účinkov biouhľia sa pozorovali aj jeho nepriaznivé účinky. Jednou z najčastejších je fytotoxicita (ktorú spôsobujú organické zlúčeniny obsiahnuté v biouhľí) spolu s ekotoxicitou spôsobenou ťažkými kovmi. Tiež aj veľkosť častíc biouhľia má nepriaznivé účinky na pôdnu biotu [8].

Počas pyrolýzy môže dôjsť ku rekondenzácii pyrolýznych kvapalín a plynov. Tie sa potom zachytia v póroch biouhlia alebo sa adsorbujú na povrchu častíc a samotné biouhlie by sa mohlo stať nosičom znečisťujúcich látok. Vo všeobecnosti biouhlie obsahuje alifatické a aromatické organické látky s rôznou kinetikou rozkladu a stabilitou. Počet organických zlúčenín viazaných na biouhlie závisí od jeho výrobných podmienok a technológie pyrolýzy. Povaha rozpustenej organickej hmoty pochádzajúcej z biouhlia vysoko ovplyvňuje mnoho procesov v pôde. Okrem toho ďalším významným agro-environmentálnym rizikom a rizikom pre ľudské zdravie je prítomnosť environmentálne perzistentných voľných radikálov, ktoré sa vyvíjajú počas pyrolýzy biomasy [8].

Z organických zlúčenín nachádzajúcich sa v biouhli majú najvýznamnejší vplyv na proces klíčenia semien fenoly a PAU. Fenoly spolu s organickými kyselinami, ketónmi, aldehydmi, alkoholmi, furánmi a PAU sa produkujú počas pyrolýzy a tvoria hlavnú zložku pyrolytickej kvapaliny. Fytotoxicita fenolových zlúčenín súvisí s chemickým zložením - hydroxylová skupina je nepolárna (lipofilnejšia). Fenolové zlúčeniny sú navyše schopné interakcie so živinami, a tým obmedzujú biologickú dostupnosť dusíka a fosforu. Polárne organické zlúčeniny (alkoholy, ketóny, nízkomolekulárne alifatické kyseliny, fenoly a PAU) obsiahnuté v biouhli z peliet z mäkkého dreva vykazujú toxické vlastnosti [8].

### 2.3 Interakcia pôdy a rastliny

Medzi pozitívne účinky biouhlia na pôdu patrí zvyšovanie ukladania uhlíka, úrodnosti a kvality pôdy, imobilizácia a transformácia znečisťujúcich látok. Tieto účinky by sa mohli dosiahnuť úpravou pôdnych mikrobiálnych prostredí a priamym ovplyvnením mikrobiálnych metabolizmov, ktoré spoločne vyvolávajú zmeny v mikrobiálnej aktivite a štruktúrach ich spoločenstiev. Vďaka rôznym pozitívnym účinkom na vlastnosti pôdy a mikroorganizmov sa biouhlie považuje za účinný prostriedok sanácie pôdy. Avšak vďaka rozmanitosti rôznych typov biouhlia sú jeho účinky na sanáciu pôdy dosť nepredvídateľné a špecifické mechanizmy interakcií biouhlia a mikroorganizmov sú stále nejasné. Určité reaktívne organické zlúčeniny a ťažké kovy v biouhli môžu spôsobiť toxicitu pre pôdne mikroorganizmy [17].

Fyzikálno-chemické vlastnosti biouhlia zodpovedajú za zmeny pôdneho charakteru vrátane zmien pH, udržiavania živín a zadržiavania vody, ktoré môžu u mikrobiálnych druhov vyvolávať heterogénne reakcie. Tieto reakcie môžu mať za následok zmeny v štruktúre mikrobiálnych spoločenstiev a v dôsledku toho sa môže zmeniť cyklus a funkcia pôdnych prvkov. Biouhlie sa môže zúčastňovať na pôdnych procesoch, ako je napríklad rozklad organických látok, pretože sa podieľa na priamom extracelulárnom prenose elektrónov medzi pôdnou organickou hmotou (alebo pôdnymi minerálmi) a mikrobiálnymi bunkami, ako aj na priamom medzidruhovom prenose elektrónov medzi mikrobiálnymi bunkami. V biouhli sú niektoré zložky, vrátane minerálov, prchavých organických zlúčenín a voľných radikálov, ktoré môžu potenciálne ovplyvniť mikrobiálnu aktivitu, pretvárať pôdne mikrobiálne spoločenstvo a zmeniť aktivitu pôdnych enzýmov, ktorá katalyzuje rôzne kľúčové biogeochemické procesy, vrátane premeny organických látok v pôde a elementárnych cyklov (napr. N, P a S) [17].

V štúdiu Ruzickova a kol. [8] došlo k inhibícii rastu *Sinapis alba* spôsobenej toxicitou organických zlúčenín v biouhli. Nielen chronickú, ale aj akútnu toxicitu ovplyvňuje biologická dostupnosť organických zlúčenín. Biologická dostupnosť sa hodnotí súborom fyzikálnych a chemických vlastností jednotlivých zlúčenín a ich interakciou v životnom prostredí. Polarita ovplyvňuje rozpustnosť

organických zlúčenín v pôdnej vode, ktorá slúži rastlinám na príjem živín. Alkoholy, niektoré aldehydy a ketóny, karboxylové kyseliny a fenolové zlúčeniny, možno zaradiť medzi rozpustné organické zlúčeniny, ktoré sa uvoľňujú vo vodnom prostredí. Okrem toho existujú aj nepolárne zlúčeniny, ktoré sú vysoko mobilné, najmä aromatické uhl'ovodíky a časť metylovaných polycyklických aromatických uhl'ovodíkov. V reálnom pôdnom prostredí sa organické zlúčeniny z biouhľia transportujú do pôdy predovšetkým priamym kontaktom semien s biouhlím, alebo interakciou vodného výluhu a emisií prchavých organických zlúčenín (angl. volatile organic compounds - VOC) z biouhľia. Emisie prchavých zlúčenín môžu negatívne ovplyvniť chlorofyl uložený v rastlinnom systéme. Naopak, VOC produkované niektorými mikroorganizmami (*Bacillus*, *Pseudomonas*, *Arthrobacter*, *Fusarium*) môžu stimulovať rast sadeníc. Prítomnosť PAU, VOC a uhlíkatých nanočastíc v biouhlí môže mať nepriaznivé účinky na rast rastlín, ako aj na mikrobiálne spoločenstvo v pôde. Metoxyfenoly a katecholy možno zaradiť medzi organické zlúčeniny, ktoré môžu spôsobovať fytotoxicitu. Tieto organické zlúčeniny sú súčasťou rastlinných trieslovín a lignínov. Fenolové zlúčeniny môžu stimulovať alebo inhibovať klíčenie spór [8].

### 2.3.1 Koreňový systém

Bez koreňov by neexistovala rizosféra<sup>1</sup> a rizodepozícia<sup>2</sup> na podporu mikrobiálnej aktivity. Vývoj rastlín v podstate riadia kmeňové bunky lokalizované v apikálnych oblastiach výhonkov a koreňov, ktoré sa označujú ako delivé pletivá. Táto vlastnosť umožňuje rastlinám prispôbiť svoju morfológiu a vývoj orgánov podmienkam prostredia. Priestorová konfigurácia koreňového systému (tzv. koreňová architektúra) sa veľmi líši v závislosti od druhov rastlín a zloženia pôdy. Rastliny môžu optimalizovať svoju koreňovú architektúru iniciovaním zárodkov bočných koreňov a ovplyvňovaním rastu primárnych alebo bočných koreňov. Koreňový systém je výsledkom koordinovanej kontroly oboch genetických endogénnych programov (regulácia rastu a organogenéza) a pôsobenia abiotických a biotických environmentálnych stimulov [18].

Rôzne stupne vývoja koreňov sú riadené a regulované rôznymi fytohormónmi, medzi ktorými zohráva hlavnú úlohu auxín. V koreňových systémoch sa auxín podieľa na tvorbe bočných koreňov, na udržiavaní apikálnej dominancie a na náhodnom vytváraní koreňov. Všetky tieto vývojové udalosti vyžadujú správny transport a signalizáciu auxínu. Auxín tiež hrá dôležitú úlohu pri iniciácii a vývoji laterálneho koreňa. Vývoj laterálneho koreňa možno rozdeliť do niekoľkých krokov: iniciácia a vývoj zárodkov, vznik a aktivácia meristému [18].

Koreňová architektúra sa zameriava na tvar koreňového systému a jeho štruktúru. Tvar definuje umiestnenie koreňov v priestore a spôsob, akým koreňový systém zaberá pôdu. Na rozdiel od toho koreňová štruktúra popisuje rozmanitosť zložiek tvoriacich koreňový systém a ich vzťahy. Rizosféra sa často považuje za valcovitý tvar okolo koreňa. Toto zjednodušenie však nezohľadňuje integráciu na úrovni koreňového systému alebo jeho neodmysliteľnú zložitosť. Tieto zložitosti sú zakomponované do konceptu koreňovej architektúry [18].

Z vývojového hľadiska sa korene klasifikujú podľa ich ontogenézy do troch hlavných kategórií: primárne, nodálne a bočné (laterálne) korene. Táto klasifikácia tiež odráža rozdiely medzi

---

<sup>1</sup> Objem pôdy okolo koreňov živých rastlín, ktorý je ovplyvnený činnosťou koreňov [18].

<sup>2</sup> Proces, pri ktorom korene rastlín uvoľňujú vo svojom okolitom prostredí organické zlúčeniny počas svojho života [52].

jednoklíčnolistovými a dvojklíčnolistovými druhmi. Koreňový systém dvojklíčnolistových druhov sa odvodzuje od primárnych koreňov a bočného rozvetvenia (primárny koreňový systém), pričom korene môžu vykazovať radiálny rast. U jednoklíčnolistových druhov koreňové systémy sa odvodzujú nielen od vetvenia primárnych koreňov, ale aj od rozširujúcich sa nodálnych koreňov (náhodný koreňový systém) [18].

V štúdiu Bruun a kol. [19] skúmali, či prídavok biouhlia do piesčitého podložia môže zlepšiť vývoj koreňov jačmeňa siateho (*Hordeum vulgare*) a výrazne zvýšiť zadržiavanie vody v pôde. V súvislosti s vývojom koreňov zistili, že biouhlie v koncentráciách do 2 % významne zvýšilo hustotu koreňov v hĺbke 40–80 cm [19]. Korene sú prvým kontaktným bodom medzi časticami biouhlia a rastúcimi rastlinami. Biouhlie môže ovplyvňovať rast koreňov, a tým aj produkciu rastlín, dvoma mechanizmami. Prvým mechanizmom je priamy zdroj živín a druhým je dopad na dostupnosť živín. Korene rastlín reagujú na pôdny prídavok (angl. soil amendment), pretože biouhlie môže slúžiť ako priamy prísun živín pridaním rozpustného P a retencie N, ako aj nepriamym účinkom biouhlia na dostupnosť pôdnych živín zvýšenou retenciou N v rizosfére a sypkých pôdach [20].

### 2.3.2 Mikroorganizmy

Použitie očkovania mikróbov degradujúcich kontaminanty spolu s biouhlím môže zvýšiť biologickú degradáciu znečisťujúcich látok (napr. PAU), čo poskytuje sľubný spôsob sanácie kontaminantov v pôde. Takýto proces sa považuje za kombináciu imobilizácie znečisťujúcich látok biouhlím a ich degradácie mikróbmi. Adsorpcia organických kontaminantov, toxických ťažkých kovov a nebezpečných aniónov biouhlím ich imobilizuje a zabraňuje ich vylúhovaniu do podzemných vôd. Perzistentné voľné radikály, ktoré sa tvoria na biouhli počas tepelného rozkladu surovín, aktivujú reaktívne formy kyslíka. Prenos elektrónov medzi biouhlím a mikrobiálnymi bunkami hrá dôležitú úlohu pri degradácii organických kontaminantov a transformácii ťažkých kovov [17].

### 2.3.3 Signálne molekuly

V štúdiu Masiello a kol. [21] skúmali sorpciu N-3-oxo-dodekanoyl-L-homoserín-laktónu [typ intercelulárnej signálnej molekuly acyl-homoserín-laktónu (AHL)] biouhlím, ktorú používajú mnohé gramnegatívne pôdne mikróby na reguláciu génovej expície. Zistili, že drevené biouhlie narúša komunikáciu v rámci rastúceho mnohobunkového systému. Ten je tvorený bunkami odosielajúcimi signál (angl. sender cells), ktoré syntetizujú AHL, a bunkami prijímajúcimi signál (angl. receiver cells), ktoré ako odpoveď na signál AHL produkujú zelený fluorescenčný proteín [21].

Hoci sa inhibícia biouhlia AHL sprostredkovanou komunikáciou medzi bunkami líšila, biouhlie pripravené pri 700 °C inhibovalo bunkovú komunikáciu 10-krát viac než ekvivalentná hmotnosť biouhlia pripraveného pri 300 °C. Tieto objavy poskytujú prvý priamy dôkaz, že biouhlie vyvoláva celý rad účinkov na génovú expíciu závislých od medzibunkovej signalizácie. To so sebou prináša metódu prípravy biouhlia ako parameter, ktorý je možné nastaviť na reguláciu mikrobiálne závislých pôdnych procesov, akou je fixácia dusíka a napadnutie okopanín škodcami [21].

## 2.4 Analyzované organické látky v biouhli

Koncentrácia mobilných zlúčenín je ovplyvnená ich vyluhovateľnosťou. Na vyluhovateľnosť živín z biouhlia má vplyv vstupná surovina a forma väzby na živiny. Anhydrosacharidy a katecholy sú vysoko vyluhovateľné. Fenoly a metylfenoly majú nižšiu vyluhovateľnosť. Karboxylové kyseliny s C1 - C5 sú vyluhovateľné, zatiaľ čo kyseliny s vyšším počtom atómov uhlíka sú hydrofóbne a nerozpustné.

Podobný účinok možno pozorovať u aldehydov a ketónov, ktoré sú výluhovateľné s  $C < 6$ . Alkány, alkadiény a PAU možno kategorizovať ako nerozpustné. Najvýluhovateľnejším z PAU je naftalén. S vyšším počtom uhlíkov v molekule vylúhovateľnosť významne klesá. Z organických zlúčenín najvyššiu vylúhovateľnosť vykazovali karboxylové kyseliny [8].

#### 2.4.1 Polycyklické aromatické uhľovodíky

Polycyklické aromatické uhľovodíky (PAU) sú skupinou perzistentných organických kontaminantov s dvomi aromatickými kruhmi. PAU sa získavajú hlavne z neúplného spaľovania biomasy alebo fosílného paliva. Upútali pozornosť širokej verejnosti aj vedcov z dôvodu ich pretrvávania v životnom prostredí a ich karcinogénnych, mutagénnych a teratogénnych účinkov na ľudské zdravie [13].

Počas pyrolytickej výroby biouhlia sa môžu tvoriť polycyklické aromatické uhľovodíky, ktoré sa vyskytujú na jeho povrchu. Proces pyrolýzy je kľúčovým faktorom zodpovedným za výťažok PAU v biouhli. Pomalá pyrolýza a dlhšia doba zdržania vedú k nižším výťažkom PAU než rýchla pyrolýza a kratšia doba zdržania. Teplota je ďalším významným faktorom ovplyvňujúcim tvorbu a výťažok PAU. Nízkomolekulárne PAU sa zvyčajne tvoria pri nízkej teplote ( $< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), zatiaľ čo vysokomolekulárne PAU sa bežne vyskytujú pri vysokej teplote ( $> 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). V dôsledku prítomnosti PAU môže existovať potenciálne riziko biouhlia pre zdravie ľudí a životné prostredie. Medzi analytické metódy, ktoré slúžia na extrakciu PAU z biouhlia, patrí hlavne Soxhletova extrakcia a extrakcia ASE (angl. Accelerated Solvent Extraction) [13].

#### 2.4.2 Prchavé organické zlúčeniny

Prchavá organická zlúčenina (angl. volatile organic compound - VOC) je definovaná ako organická zlúčenina s počiatočným bodom varu nižším alebo rovným  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  nameraným pri štandardnom tlaku  $101,3\text{ kPa}$  [22]. Najbežnejšie zlúčeniny v emisiách VOC z biouhlia zahŕňajú benzén, acetón, etanol, toluén, metyletylketón, fenol, metylacetát, krezoly, alifatické kyseliny a naftalén. Z identifikovaných zlúčenín je známe, že mnohé z nich majú nepriaznivý vplyv na ľudské zdravie a prírodné prostredie, vrátane mutagénnych a karcinogénnych aromatických zlúčenín (napríklad toluén, benzén) [8].

VOC môžu ovplyvňovať rastlinné a mikrobiálne reakcie na doplnok biouhlia, keďže môžu priamo inhibovať alebo stimulovať mikrobiálne a rastlinné procesy. Pri nižších pyrolytických teplotách ( $\leq 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) sa produkuje biouhlie so sorbovanými VOC zloženými z aldehydov s krátkym uhlíkovým reťazcom, furánov a ketónov. Pri zvýšených teplotách ( $> 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) zvyčajne dominovali sorbované aromatické zlúčeniny a uhľovodíky s dlhším uhlíkovým reťazcom. Sorbované VOC sú veľmi variabilné. Ich chemická odlišnosť by mohla hrať úlohu vo veľkom množstve rastlinných a pôdných mikrobiálnych reakcií na prídavok biouhlia do pôdy. Pred samotnou aplikáciou biouhlia do pôdy je vhodné charakterizovať prchavé organické zlúčeniny, aby sa dali predpovedať ich možné účinky na agroekosystém [23].

Štúdie ukázali, že aj nízke koncentrácie VOC môžu mať priaznivý vplyv na rastliny, ovplyvňujú napríklad klíčenie ich semien a príjem živín. VOC tiež riadia schopnosť pôdných mikroorganizmov a makroorganizmov podieľať sa na abiotických a biotických reakciách, o ktorých je známe, že ovplyvňujú kvalitu pôdy. Počas výroby biouhlia sa VOC produkujú bez ohľadu na použitý výrobný proces. Tieto VOC vznikajú počas pyrolýzy rozpadom alebo prešmykom pôvodných chemických štruktúr biomasy. Prchavé látky sa zvyčajne zachytávajú a kondenzujú na produkte v kvapalnej frakcii (bio-olej) [23].

Aj keď VOC z biouhlia majú potenciál sprostredkovať vážne zmeny v atmosfére pôdneho plynu, veľmi málo štúdií skúmalo chemickú povahu VOC spojených s biouhlím. Napriek rôznym obmedzeniam analytickej techniky Py-GC/MS prítomnosť PAU na biouhlí sa potvrdila. Niektoré z VOC uvoľňované z biouhlia môžu potenciálne stimulovať alebo znižovať produktivitu rastlín a mikrobiálne procesy v dôsledku ich organicko-chemického zloženia sorbovaného biouhlím. Clough a kol. [24] pozorovali acetaldehyd,  $\alpha$ -pinén,  $\beta$ -pinén a trans-pinokarveol za použitia automatickej mikroextrakcie na pevnej fáze (SPME) v headspace usporiadaní s následnou analýzou technikou GC/MS dreveného biouhlia vyrobeného pomalou pyrolýzou [23].

Obsah VOC v biouhlí možno považovať za podstatný pre posúdenie vhodnosti jeho použitia v poľnohospodárstve. Prchavé organické zlúčeniny v biouhlí vznikajú väčšinou kondenzáciou plynov čiastočne kondenzovaných na povrchu biouhlia alebo v jeho póroch. Ich prítomnosť ovplyvňuje zloženie biomasy spolu s technologickými parametrami procesu pyrolýzy. Prchavé látky sa dajú určiť termálnou gravimetrickou analýzou (TGA) [8].

## 2.5 Extrakčné techniky

V posledných desaťročiach sa v analytickej chémii stal dominantným trendom vývoj automatizovaných a miniaturizovaných metód prípravy vzoriek s minimalizovaním spotreby rozpúšťadla. Príkladmi miniaturizácie v technikách prípravy vzoriek sú on-line SPE a mikroextrakcia na pevnej fáze (SPME). V poslednej dobe sa zaviedla tiež sorpčná extrakcia na miešadlách (SBSE) a jednovapková mikroextrakcia (SDME). V kombinácii s najmodernejším analytickým prístrojovým vybavením môžu tieto miniaturizované metódy viesť k rýchlejšej analýze, vyššej priepustnosti vzorky, nižšej spotrebe rozpúšťadla a menšej pracovnej záťaži na vzorku pri zachovaní alebo dokonca zlepšení citlivosti metódy [25].

### 2.5.1 Extrakcia kvapalina-kvapalina

Extrakcia kvapalina-kvapalina (LLE) je separačná metóda zlúčenín na základe ich relatívnej rozpustnosti v dvoch rôznych alebo nemiešateľných kvapalinách, zvyčajne vo vode a organickom rozpúšťadle. Princíp LLE spočíva v tom, že vzorka sa rozdelí medzi dve nemiešateľné rozpúšťadlá, v ktorých majú vzorka a matrica rôznu rozpustnosť [26].

Na opis distribúcie analytu medzi dvoma nemiešateľnými rozpúšťadlami sa používajú dva termíny - distribučný koeficient a distribučný pomer. Distribučný koeficient je rovnovážna konštanta, ktorá opisuje distribúciu analytu A medzi dvoma nemiešateľnými rozpúšťadlami [26].

$$K = \frac{\text{rozpustnosť v organickej vrstve}}{\text{rozpustnosť vo vodnej vrstve}} \quad (1)$$

Konštanta  $K$  je pomer koncentrácií rozpustenej látky v dvoch rôznych rozpúšťadlách po dosiahnutí rovnováhy systému. V rovnovážnom stave sa molekuly rozdelia do toho rozpúšťadla, v ktorom sú rozpustnejšie. Anorganické a vo vode rozpustné látky zostanú vo vodnej vrstve a viac organických molekúl zostane v organickej vrstve [26].

$$D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}} \quad (2)$$

Dosiahnutím rovnováhy v rámci distribúcie, rozpustená látka má koncentráciu  $[A]_{aq}$  vo vodnej vrstve a koncentráciu  $[A]_{org}$  v organickej vrstve, ako je uvedené v rovnici (2). Distribučný pomer rozpustenej

látky je definovaný ako pomer celkovej analytickej koncentrácie látky v organickej vrstve k jej celkovej analytickej koncentrácii vo vodnej vrstve, zvyčajne meranej v rovnovážnom stave [26].

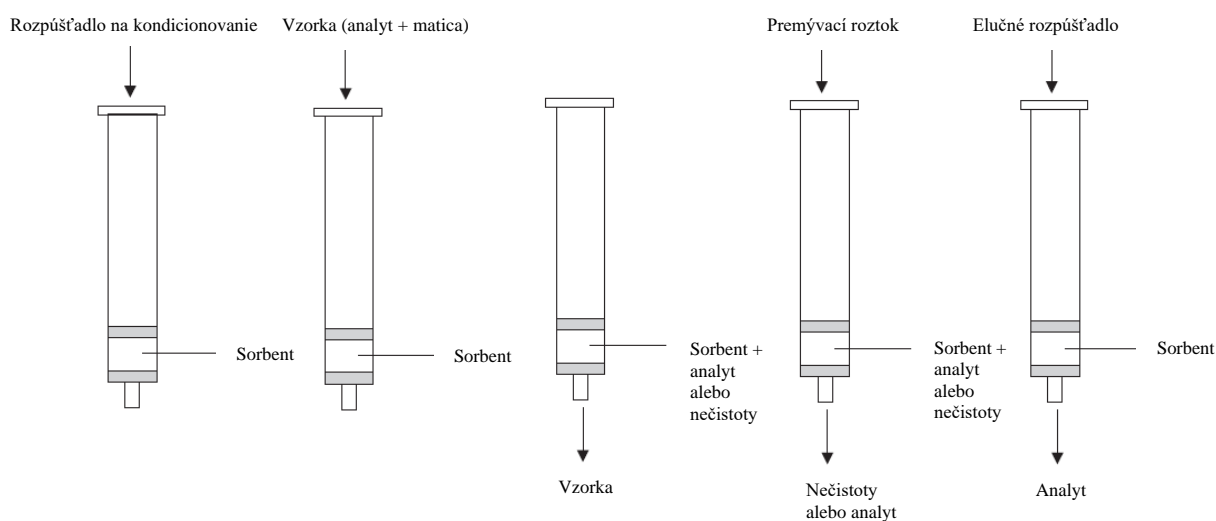
LLE je klasická metóda predúpravy vzorky, avšak nevýhodou tejto techniky je jej časová náročnosť a použitie veľkého množstva potenciálne toxického rozpúšťadla, ktoré je kvôli svojej vysokej čistote drahé [27].

### 2.5.2 Extrakcia na tuhej fáze (SPE)

Extrakcia na tuhej fáze (SPE) je široko používaná technika prípravy vzoriek na izoláciu vybraných analytov, väčšinou z mobilnej fázy (plyn, kvapalina alebo tekutina). Typické zariadenia pozostávajú z krátkych kolón (otvorený valec injekčnej striekačky) obsahujúcich sorbent s nominálnou veľkosťou častíc 50-60  $\mu\text{m}$ , zabalené medzi plastovými alebo kovovými fritami [28]. Extrakcia na tuhej fáze sa dosahuje prostredníctvom interakcie troch zložiek: sorbentu, analytu a rozpúšťadla. Analyt musí byť silnejšie priťahovaný k sorbentu ako k matrici. Najlepší mechanizmus a postupy extrakcie na pevnej fáze sú definované vlastnosťami analytu vo vzorke [29].

Výber sorbentu závisí od vlastností analytu, matrice vzorky a analytickej metódy. Výber kolóny závisí aj od nečistôt, ktoré sa musia oddeliť od analytu. Pri výbere rozpúšťadla sú pri navrhovaní extrakčných postupov užitočné elučná sila adsorpcie na kremíku  $\epsilon^\circ$  a index polarity  $p'$ . Index polarita je presnou mierou polarita rozpúšťadla pre extrakciu kvapalina-kvapalina (miera schopnosti rozpúšťadla interagovať ako donor protónov, akceptor protónov alebo dipól). Eluotropný rad usporadúva rozpúšťadlá v poradí klesajúcej elučnej sily pre rozpustené látky z konkrétneho adsorbentu. Vysoká  $\epsilon^\circ$  metanolu (0,73) je základom pre jeho výber ako eluátu na odstraňovanie stredne polárnych a silne polárnych analytov z polárnych adsorbentov. Metanol je jedinečný svojou interakciou s nepolárnymi aj polárnymi skupinami [29].

Spravidla pozostáva zo štyroch krokov: príprava kolóny (kondicionovanie), nanášanie vzorky, premytie kolóny a elúcia [30] [31]. Kondicionovanie zmäčča alebo aktivuje viazané fázy na zabezpečenie konzistentnej interakcie medzi analytom a funkčnými skupinami sorbentu [31]. Premytie sa používa na odstránenie nežiaducich látok. Na získanie cieľových analytov sa použijú príslušné elučné rozpúšťadlá [30]. Jednotlivé kroky SPE sú znázornené na obrázku 4.



Obrázok 4: Jednotlivé kroky SPE [29]

### 2.5.3 Technika mikroextrakcie na tuhej fáze (SPME)

Mikroextrakcia na pevnej fáze (SPME) je postup bez rozpúšťadiel na extrakciu organických zlúčenín priamo z vodných vzoriek [27] [32]. Využíva tavené kremičité vlákno alebo kremičité vlákno potiahnuté tenkou vrstvou selektívneho filmu (ktorý môže byť tuhý alebo kvapalný). Táto technika sa používa v širokej škále aplikácií, najmä v environmentálnych, biologických a farmaceutických analýzach. Je prenosná, ľahko použiteľná, relatívne rýchla a možno ju automatizovať a pripojiť online k analytickému prístroju [27]. Princípom SPME je rovnovážny proces rozdelenia analytu medzi povlakom vlákna a vodným roztokom vzorky [32]. Filmom potiahnuté vlákno obsahujúce analyty sa po ukončení extrakcie preniesie do vstrekovacieho otvoru prístroja GC alebo HPLC [33].

#### 2.5.3.1 Headspace konfigurácia

Headspace SPME (HS-SPME) je technika prípravy vzorky bez rozpúšťadiel, pri ktorej sa do priestoru nad vzorkou zavádza tavené kremičité vlákno potiahnuté filmom. Prchavé organické analyty sa extrahujú a zakoncentrujú na povlaku. Následne sa prevedú do analytického prístroja na desorpciu a analýzu. Pri teplote okolia je možné techniku HS-SPME efektívne použiť na izoláciu zlúčenín s Henryho konštantou nad  $90 \text{ atm} \cdot \text{cm}^3/\text{mol}$ . Taktiež ju možno použiť na odber vzoriek menej prchavých zlúčenín, ak sa dá zabezpečiť jej vysoká citlivosť bez dosiahnutia rovnováhy. Čas ustálenia rovnováhy pre menej prchavé zlúčeniny je možné významne skrátiť miešaním vodnej fázy aj headspace konfigurácie, znížením headspace priestoru a zvýšením teploty vzorkovania [32].

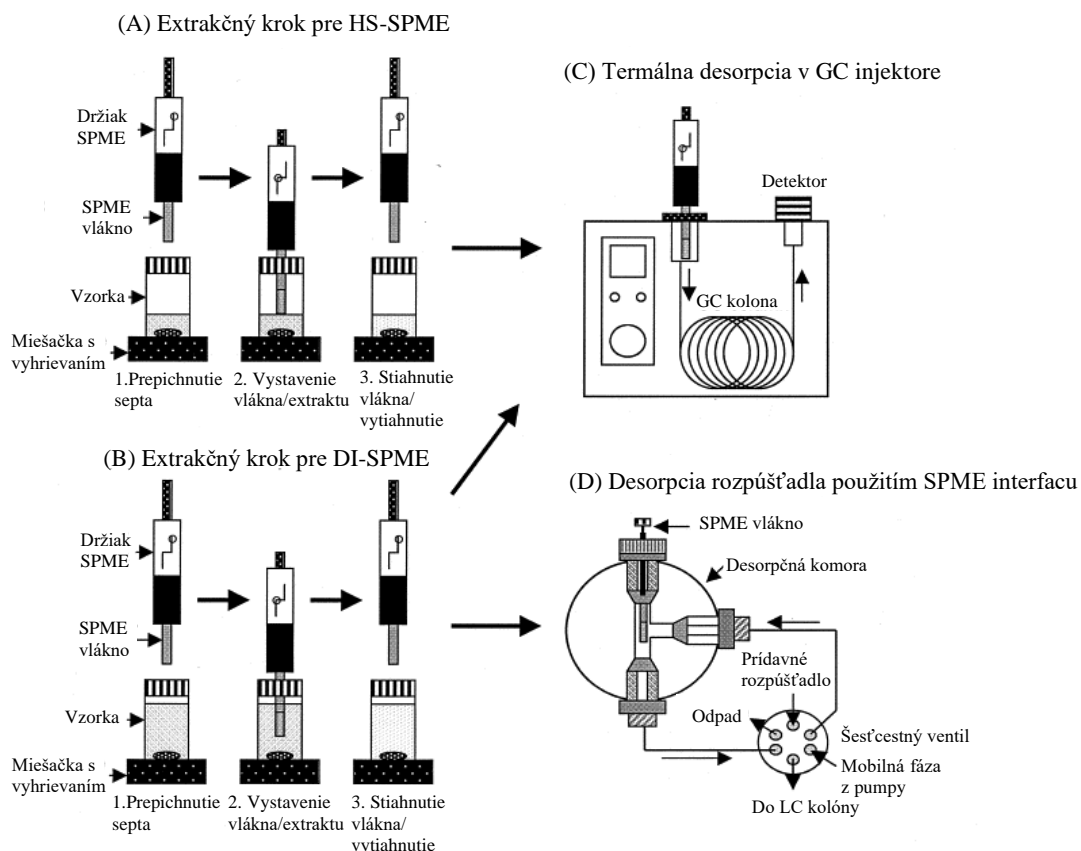
Využitie tejto techniky je extrakcia širokej škály organických látok, prchavých alebo poloprchavých, z rôznych matric, ako je vzduch, voda a pôda. Má aj schopnosť stopové zlúčeniny z matrice koncentrovať do filmu vlákna. Chemická štruktúra filmu sa môže upraviť tak, aby sa zvýšila afinita cieľových analytov k filmu [32].

#### 2.5.3.2 Priame ponorenie (angl. *direct immersion – DI*)

V prípade DI-SPME sa filmom potiahnuté vlákno vloží do vzorky a analyty sú prenesené priamo z matrice vzorky do extrakčnej fázy [33]. Rovnováha nastáva rýchlejšie pri odbere vzoriek v priestore nad vzorkou než pri ponorení do vzorky, pretože molekuly sa vo vzduchu pohybujú rýchlejšie než vo vode [34].

#### 2.5.3.3 Vysol'ovanie

Analyty, ktoré vykazujú tlak pár, možno extrahovať ponorením vlákna do vzorky alebo odberom vzorky z priestoru nad ňou. Analyty, ktoré nevykazujú tlak pár, sa musia extrahovať ponorením. Pridaním 25-30 % (hm./obj.) chloridu sodného do vzorky alebo zmenou pH vzorky pred extrakciou sa môže zvýšiť iónová sila roztoku a následne znížiť rozpustnosť niektorých analytov [34]. Tým, že sa prídavkom soli zvyšuje iontová sila roztoku vzorky, tým sa zvyšuje konštanta  $K_{fs}$  a zlepšuje citlivosť vo väčšine aplikácií, okrem tých, ktoré zahŕňajú veľmi polárne analyty. Efekt vysol'ovania spôsobuje, že molekuly analytu ľahšie prechádzajú z matrice vzorky do priestoru nad vzorkou [33].



Obrázok 5: Schematický postup techniky SPME [35]

## 2.5.4 Jednokvapková mikroextrakcia (SDME)

SDME obvykle prebieha medzi malým množstvom rozpúšťadla nemiešateľného s vodou a vodnou fázou obsahujúcou požadované analyty. Akceptorová fáza môže byť priamo ponorená do vzorky alebo zavesená nad ňou (konfigurácia headspace). Objem akceptorovej fázy je v rozsahu mikrolitrov alebo nižších hodnôt. Týmto spôsobom sa môžu získať vysoké faktory obohacovania vďaka vysokému pomeru objemu vzorky k objemu akceptorovej fázy [27].

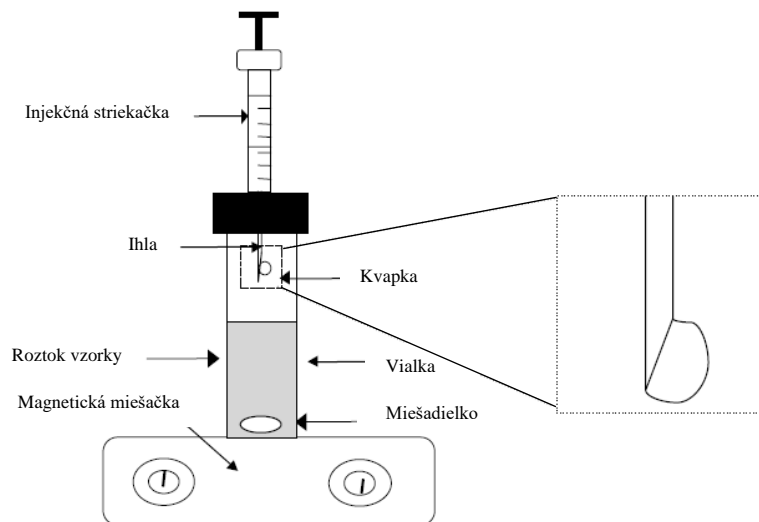
Od zverejnenia SDME v roku 1996 sa následne vyvinuli rôzne režimy tejto metódy, ako je priame ponorenie (DI – direct immersion), headspace (HS) a mikroextrakcia s kontinuálnym tokom (CFME) [27]. Základom SDME je extrakcia na báze kvapaliny, preto sú možné dva rôzne režimy extrakcie, ktoré zahŕňajú dve kvapalné fázy alebo tri fázy. Dvojfázové SDME zvyčajne zahŕňa extrakciu vzorky z jej vodného roztoku do organického rozpúšťadla. V prípade DI-SDME je to jednoduché. V režime HS je potrebné, aby analyty boli rozdelené do prázdneho priestoru nad vzorkou. Preto režim HS-SDME teoreticky súvisí viac s trojfázovým režimom metódy. Ostatné režimy SDME môžu zlepšiť účinnosť extrakcie rôznymi spôsobmi. Napríklad režim CFME zvyšuje rýchlosť kontaktu medzi analytmi a rozpúšťadlom urýchlením toku roztoku vzorky [36].

### 2.5.4.1 Priame ponorenie DI-SDME (statický režim)

Jedným z obmedzení DI-SDME je nestabilita kvapôčky pri vysokých rýchlostiach miešania. Všeobecne však vysoká rýchlosť miešania zvyšuje extrakciu. Aby sa predišlo problémom spôsobeným zvýšenými rýchlosťami miešania, Ahmadi a kol. [37] použili na extrakciu mikrostriekačku s objemom 1  $\mu$ l (namiesto bežnej 10  $\mu$ l) s určitou modifikáciou jej špičky [27].

#### 2.5.4.2 Režim headspace HS-SDME

Režim HS-SDME, pri ktorom sa organická kvapka drží nad vodným roztokom vzorky, je najvhodnejšia pre prchavé alebo poloprchavé analyty. Tento režim umožňuje rýchle miešanie roztoku vzorky bez nepriaznivého vplyvu na stabilitu kvapôčky. Rovnako ako v prípade HS-SPME sú neprchavé matricové interferencie redukované, ak nie celkom eliminované. V tomto režime sú analyty rozdelené medzi tri fázy: medzi vzorku vody, horný priestor (headspace) a organickú kvapku. Prenos hmoty vo vodnej fáze je krok určujúci rýchlosť extrakcie. Preto vysoká rýchlosť miešania roztoku vzorky uľahčuje tento prenos medzi tromi fázami [27].



Obrázok 6: Schéma headspace konfigurácie SDME [38]

#### 2.5.4.3 Mikroextrakcia s kontinuálnym tokom (Continuous-flow microextraction) CFME

V tomto režime kvapka rozpúšťadla úplne a kontinuálne prichádza do styku s čerstvým a tečúcim roztokom vzorky. Difúzia a molekulárna hybnosť sú výsledkom mechanických síl a prispievajú k účinnosti tohto režimu [27].

#### 2.5.4.4 Aplikácia

SDME je vhodnejšia pre prchavé alebo poloprchavé analyty, ktoré sú relatívne hydrofóbnejšej povahy a vyžadujú použitie nemiešateľných extrakčných rozpúšťadiel. Pretože sa v SDME všeobecne používajú rozpúšťadlá nemiešateľné s vodou, výhodnou technikou na analýzu extraktov je GC [27].

Medzi obmedzenia tejto techniky patrí napríklad to, že vo svojom najzákladnejšom režime (priame ponorenie - DI) vyžaduje starostlivú a prepracovanú manuálnu obsluhu z dôvodu problému vypudenia a nestability kvapky. Taktiež, keďže zložitejšie matrice ovplyvnia stabilitu kvapky rozpúšťadla počas extrakcie, je obvykle nevyhnutný ďalší krok filtrácie roztoku vzorky. Tento problém sa môže zmierniť použitím metódy HS-SDME. Potrebné je ďalšie zlepšenie citlivosti a presnosti metódy SDME. Hlavným problémom sú nepriaznivé dôsledky predĺženej doby extrakcie a rýchlosti rýchleho miešania, pretože môžu viesť k rozpusteniu kvapky alebo jej premiestneniu [27].



Miešacie tyčinky sú vynikajúcim obohacovacím zariadením na predkoncentráciu širokej škály zlúčenín z vodných vzoriek. SBSE môže byť rýchlou a citlivou alternatívou k bežne používaným technikám, ako je SPME, SPE a k extrakcii „purge-and-trap“ [40].

### **2.5.6 Pasívne vzorkovače**

Pasívny odber vzoriek sa používa na prekoncentráciu analytov s cieľom zvýšiť citlivosť meraní, chemickú zmenu analytu na umožnenie analytického merania a zníženie alebo elimináciu spotreby rozpúšťadiel [41].

Takmer všetky pasívne vzorkovače (až na niektoré výnimky) pozostávajú z bariéry a sorbentu, ktorých materiál a geometria sú vybrané pre konkrétny typ analytu a maticu [41]. Na základe vlastností bariéry sa vzorkovače zaraďujú do jednej z dvoch kategórií - zariadenia založené na difúzii alebo zariadenia založené na permeácii. Proces vzorkovania je v oboch prípadoch podobný [42]. Vzorkovač po vystavení maticii vzorky zbiera molekuly analytu, ktoré sa dostanú do prijímacej fázy difúziou cez statickú vrstvu vody obsiahnutú v presne definovanom otvore (difúzne vzorkovače) alebo permeáciou cez poréznu alebo neporéznu membránu (permeačné vzorkovače) [41] [42]. V rámci bariéry sa zabraňuje konvekčnému transportu analytov a čistý transport cez ňu sa uskutočňuje najmä v dôsledku molekulárnej difúzie podľa Fickových zákonov [41]. Difúzne hnacie sily a separačné mechanizmy závisia od rôznych chemických potenciálov zachytených a nezachytených (zostávajúcich vo vzorke) analytov [43].

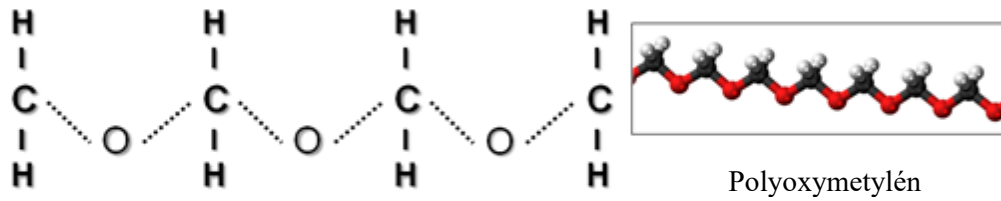
Pri odbere vzoriek z vodného prostredia sa bariéry zvyčajne vyrábajú z polymérov, ako sú napríklad polyetylén, polydimetylsiloxán, polytetrafluóretylén (PTFE), nylon a polypropylén. Polymérne membrány tvoria fyzikálnu bariéru pre molekuly vody, ktoré difundujú do sorbentu. Na rozdiel od odberu vzoriek vzduchu, pri ktorom sa najčastejšie používajú sorbenty na báze adsorpcie, pri odbere vzoriek vody sa zvyčajne používajú vzorkovače so sorbentmi zachytávajúcimi analyty prostredníctvom rozdeľovania. V takýchto prípadoch nie je sorpčný materiál nulovým pohlcovačom a analyty môžu dosiahnuť rovnováhu v priebehu niekoľkých minút až niekoľkých týždňov v závislosti od množstva a sorpčnej kapacity použitého sorbentu [41].

Bez ohľadu na to, či sa vzorkovač používa na znečisťujúce látky vo vzduchu, vo vode alebo v pôde, funkciou bariéry v pasívnom vzorkovači je definovať intenzitu pohlcovania analytu do pasívneho vzorkovača. Za určitých podmienok môže hraničná vrstva hrať významnú úlohu, najmä keď je prietok kvapaliny cez vzorkovač nízky. Práve pomalší z týchto dvoch procesov (permeácia cez membránu alebo difúzia cez hraničnú vrstvu) do značnej miery určuje intenzitu pohlcovania [41].

Vďaka svojej jednoduchosti a nákladovej efektívnosti je pasívny odber vzoriek jednou z mála praktických technológií, ktoré sú schopné splniť obrovské požiadavky na odber vzoriek vyplývajúce z prítomnosti a vplyvu súčasných antropogénnych chemických látok v životnom prostredí [41].

#### **2.5.6.1 POM (Polyoxymethylén)**

Rovnovážne pasívne vzorkovače na báze polyoxymetylénu (POM) sa bežne používajú v systémoch sediment-pórová voda v morských aj sladkovodných podmienkach. POM má vynikajúcu fyzikálnu a chemickú stabilitu a hladký a tvrdý povrch, vďaka ktorému je v porovnaní s inými vzorkovačmi s drsným alebo lepkavým povrchom menej náchylný na zachytávanie častíc alebo biologické znečistenie [44].



Obrázok 8: Molekulárna štruktúra polyoxymetylénu [45]

Ide o termoplastický, semikryštalický polymér pozostávajúci z opakujúcich sa jednotiek  $-\text{CH}_2\text{O}-$ . Molekulárna štruktúra je zobrazená na obrázku 8. Vyrába sa polymerizáciou formaldehydu buď ako homopolymér (POM-H) alebo kopolymér (POM-C). Polyoxymetylén-C má zlepšenú rozmerovú a chemickú stabilitu, je veľmi lacný, a predáva sa vo väčšom množstve ako POM-H. Pravdepodobne všetky doteraz používané materiály POM ako pasívne vzorkovače sú POM-C [46]. POM je komerčne dostupný a je možné ho zakúpiť vo forme listov, tenkej fólie (napr. 76  $\mu\text{m}$ ), guľičiek a blokov. Najčastejšie používané hodnoty  $K_{\text{POM}}$  sú pre 76  $\mu\text{m}$  POM od spoločnosti CS Hyde Company zobrazený na obrázku 9, ktorý je vyrobený z kopolyméru etylénoxidu [45].



Obrázok 9: Komerčne dostupný acetalpolyoxymetylén POM film [47]

### 3 SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY

V rámci mojej bakalárskej práce [48] sa analýza elementárneho zloženia výluhov z biouhlia uskutočnila pomocou techniky ICP-OES. V minimálnom rozsahu sa uskutočnila aj analýza organických látok vo výluhoch biouhlia. Keďže je potrebné poznať aj túto skupinu látok, predmetom tejto diplomovej práce sú extrakčné techniky, ktorými by bolo možné extrahovať a následne analyzovať výluhy biouhlia v podmienkach reálneho prostredia.

Ruzickova a kol. [8] študovali prítomnosť organických zlúčenín v certifikovaných a necertifikovaných vzorkách biouhlia pyrolýznou plynovou chromatografiou s hmotnostnou spektrometriou (Py-GC/MS). Táto technika poskytuje informácie o celkovom obsahu organických zlúčenín v biouhli. Detekcia desorbovanej fázy biomasy sa uskutočňovala tepelnou desorpčnou plynovou chromatografiou - hmotnostnou spektrometriou (TD-GC/MS). Množstvo 10 g pevného biouhlia sa extrahovalo 100 ml deionizovanej vody 24 hodín v uzatvorenej sklenenej fľaštičke na trepačke. Vzorky sa následne vákuovo filtrovali cez filtračný papier. Vodou extrahovateľné zlúčeniny (dostupné pre koreňový systém) – PAU, karboxylové kyseliny, fenoly, alkoholy, ketóny a aldehydy, zlúčeniny obsahujúce dusík – sa identifikovali metódou TD-GC/MS po sorpčnej extrakcii na miešadlách (SBSE). Celkovo sa identifikovalo 62 organických zlúčenín vo výluhu z necertifikovanej vzorky biouhlia a 35 organických zlúčenín vo výluhu z certifikovaného biouhlia [8].

Rombolà a kol. [49] použili biouhlie z dvoch typov surovín pripravených pri troch rôznych pyrolýznych teplotách (400, 500 a 600 °C). Cieľom štúdie bolo ohodnotiť fytotoxicitu biouhlia z hydínovej podstielky testami klíčenia semien žeruchy siatej a identifikovať vzťahy s ich chemickými charakteristikami. Chemické zloženie mobilných zložiek vo vzorke schopných potenciálne sa uvoľňovať do vodnej a plynnej fázy sa skúmali extrakciou rozpúšťadlom a SPME (použité bolo CAR/PDMS vlákno). Prchavé masťné kyseliny (angl. volatile fatty acids - VFAs) sa určovali metódou SDE (angl. single-drop extraction). U techniky HS-SPME sa nadávkovalo 0,5 g biouhlia do 20 ml vialiek. Vyextrahovanou látkou bola najčastejšie kyselina octová. Pravdepodobne sa získala termálnou degradáciou hemicelulózy. Prchavé masťné kyseliny sa taktiež získali termálnou degradáciou triacylglycerolov a voľných masťných kyselín. Charakterizovali sa prítomnosťou veľkého množstva zlúčenín získaných z termálnej degradácie polysacharidov (napr. furány), lignínu (napr. 4-vinylfenol, guajakol), proteínov (napr. pyroly, pyridíny, indoly), lipidov (napr. prchavé masťné kyseliny, kyselina octová je tiež získaná z hemicelulózy). Alkylované pyrazíny a acetamidy sa pravdepodobne získali z Maillardových reakcií sacharidov s proteínmi. Analýza SPME vodných extraktov ako dominantné zlúčeniny zaznamenala alifatické a aromatické karboxylové kyseliny. Analýzy Py-GC/MS a HS-SPME zaznamenali prítomnosť zlúčenín obsahujúcich dusík, ktoré sa zdanlivo neoddelili do vodnej fáze. Biouhlie z hydínovej podstielky v dávke 40 t/ha do pôdy môže vyvolávať negatívny účinok. Príčinou negatívneho účinku je prítomnosť vodorozpustných a biodegradovateľných zložiek, pravdepodobne získaných z termálneho rozkladu proteínov a lipidov [49].

Cieľmi štúdie od Spokasa a kol. [23] bolo vyhodnotiť účinky suroviny, technológie pyrolýzy a pyrolýznej teploty na kvalitatívne charakteristiky sorbovaných prchavých organických látok na biouhli. Dávka 0,5 g biouhlia sa vložila do 10 ml vialky, ktorá sa uzatvorila vysoko teplotným silikónovým septom s teflónovou vložkou. Vzorky biouhlia sa teplotne zahriali na 150 °C 10 minút v uzatvorenej vialke pred vstrekaním na analýzu. Desať najčastejšie detekovaných zlúčenín metódou GC/MS v rámci týchto vzoriek biouhlia boli: acetón, benzén, metyletylketón, toluén, metylacetát,

propanal, oktanal, 2,3-butadién, pentanal, 3-metylbutanal. Z výsledkov metódy TCD/FID to bol oxid uhličitý, metán, etylén/acetylén a etanol, ktoré sa detekovali vo všetkých vzorkách biouhlia. Použitím GC/MS ľahšie prchavé látky boli častejšie pozorované než ťažšie VOC zlúčeniny [23].

V štúdiu Buss a kol. [50] skúmali a porovnávali biouhlie s nízkym obsahom VOCs s dvomi typmi biouhlia s vysokým obsahom VOCs. Množstvo 10 g biouhlia sa extrahovalo so 100 ml deionizovanej vody 24 hodín na trepačke. Vzorky sa následne vákuovo filtrovali cez filtračný papier. Vodné vzorky sa extrahovali dichlórmetánom a extrakty sa analyzovali na zistenie prítomnosti PAU pomocou GC/MS. Na analýzu alkoholov a ketónov sa využila analýza HS-GC/FID. Kyseliny octová, mravčia, propiónová a maslová sa analyzovali pomocou iónovýmennej chromatografie a vodivostného detektoru. Vo vode rozpustné organické zlúčeniny s najväčšími koncentraciami v oboch typoch biouhlia s vysokým obsahom VOCs boli kyseliny octová, mravčia, maslová a propiónová; metanol, fenol; *o*-, *m*- a *p*-kresol a 2,4-dimetylfenol, pričom všetky mali koncentrácie nad 100 µg/g [50].

## 4 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

### 4.1 Použité prístroje, pomôcky a chemikálie

#### 4.1.1 Chemikálie

- Biouhlie Káňa (Biouhel.cz s.r.o., Česká republika)
- Chlorid sodný p.a. (Lach-ner, s.r.o., Česká republika)
- Dekan (Sigma-Aldrich, USA)
- Dietyléter (Merck KGaA, Nemecko)
- Dihydrogenfosforečnan sodný dihydrát p.a. (PENTA s.r.o., Česká republika)
- Dichlorometán (Honeywell, USA)
- Dichlorometán (VWR International, LLC., Francúzsko)
- Dusičnan amónny (Spolana s.r.o., Česká republika)
- Dusík 4.7 (SIAD, Česká republika)
- Etylacetát (Sigma-Aldrich, USA)
- n-Heptán (Merck KGaA, Nemecko)
- Hydrogenfosforečnan disodný dihydrát p.a. (PENTA s.r.o., Česká republika)
- Isooktan (VWR International, LLC., Francúzsko)
- Kyselina sírová min. 95 % (Lach-ner, s.r.o., Česká republika)
- Kyselina o-fosforečná 85 % (PENTA s.r.o., Česká republika)
- Petroleumbenzín (Merck KGaA, Nemecko)
- Síran draselný (Sigma-Aldrich, USA)
- Síran horečnatý (Sigma-Aldrich, USA)
- Síran sodný bezvodý p.a. (PENTA s.r.o., Česká republika)
- Síran vápenatý dihydrát (Sigma-Aldrich, USA)
- Undekan (Fluka Sigma-Aldrich, Nemecko)

#### 4.1.2 Prístroje a pomôcky

- Váhy d=0,01 g (Denver Instrument, Nemecko)
- Váhy d=0,0001 g (Denver Instrument, Nemecko)
- Trepačka LT2 – Kavalier (Česká republika)
- pH meter SevenEasy (Mettler Toledo, Švajčiarsko)
- Konduktometer SevenEasy (Mettler Toledo, Švajčiarsko)
- Mlyn oscilačný MM200 (Retsch, Nemecko)
- Centrifúga Rotina 420R (Hettich, Nemecko)
- Miešačka magnetická s teplomerom MR Hei-Tec (heidolph, Nemecko)
- Hmotnostný spektrometer Pegasus III (LECO, USA)
- Plynový chromatograf Agilent Technologies 6890 (Agilent, USA)
- SPME vlákna Supelco®:
  - 50/30 µm DVB/CAR/PDMS Gray/plain
  - 65 µm PDMS/DVB Blue/plain
  - 100 µm PDMS Red/plain (Sigma-Aldrich, USA)
- SPE extraktor BAKER spe-12G (J.T.Baker®)
- SPE kolónky Supelclean™ ENVI™-18 SPE 500 mg 6 ml (Supelco®, USA)
- Mini-pumpa laboratórna Laboport® (KNF Neuberger GmbH, Nemecko)
- Striekačkové filtre 0,45 µm NYLON (Agilent, USA)

- Striekačkové filtre LUT 0,45  $\mu\text{m}$  PTFE
- Bežné laboratórne sklo a pomôcky

## 4.2 Príprava vzoriek

### 4.2.1 Úprava biouhlia

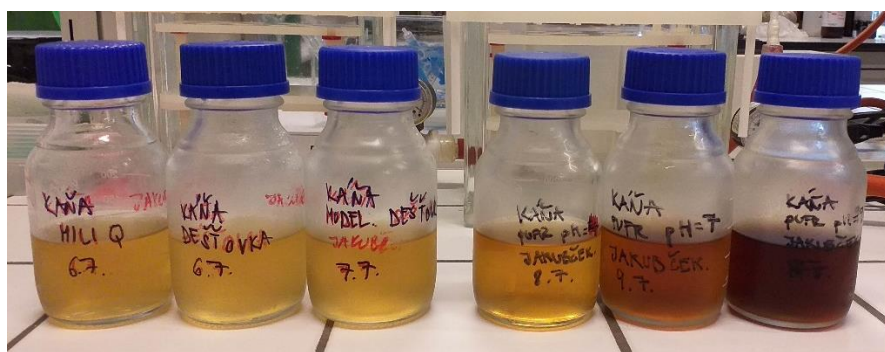
Biouhlie sa nechalo na 24 hodín pri 50°C sušiť v sušiarňi, aby sa odstránila vlhkosť. Následne sa tento materiál mlel na oscilačnom mlyne pri frekvencii 25,0 Hz po dobu 2 minút. Takto upravený materiál sa uskladnil v uzatvorenej nádobe.

### 4.2.2 Príprava výluhov biouhlia

Prípravili sa tri zásobné roztoky pufov o pH = 4, 7, 9. Ďalej sa pripravil zásobný roztok modelovej dažďovej vody, ktorého zloženie sa nachádza v tabuľke 2. Tento zásobný roztok sa doladil zriedenou kyselinou sírovou na hodnotu okolo pH = 5. Piatym zásobným roztokom bola dažďová voda, ktorá sa nazbierala v Brne. Posledným zásobným roztokom bola miliQ voda. Na prípravu zásobných roztokov sa použila miliQ voda. Kvôli vyhodnocovaniu sa namerali hodnoty pH a konduktívít zásobných roztokov. Samotný experiment sa začal prípravou výluhov biouhlia, kedy sa navázilo biouhlie Káňa v pomere 1:10 (hm./obj.) s daným zásobným roztokom. Vzorky sa nechali vylúhovať 24 hodín na trepačke a následne sa centrifugovali pri 4 000 RPM 10 minút. Tieto vzorky sa následne prefiltrovali cez 0,45  $\mu\text{m}$  nylonové filtre. Výluhy sa uskladnili v chladničke.

Tabuľka 2: Zloženie modelovej dažďovej vody

Chemická látka	[ $\mu\text{mol/l}$ ]
CaSO <sub>4</sub>	9
MgSO <sub>4</sub>	2,5
NaCl	10
NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	40
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2,5



Obrázok 10: Vodné výluhy biouhlia

## 4.3 Extrakcia kvapalina-kvapalina

Pri extrakčnej technike extrakcia kvapalina – kvapalina sa použili rozpúšťadlá uvedené v tabuľke 3. Extrakcia prebiehala v dvoch stupňoch. V prvom stupni sa do deliaceho lievika sa napipetovalo 10 ml vzorky a 10 ml daného rozpúšťadla. Trepanie trvalo 5 minút a následne sa nechali oddeliť jednotlivé fázy od seba. Potom sa organická fáza vypustila do odparovacej banky a vodná fáza do ďalšieho

deliaceho lievika, kde sa v druhom stupni extrakcie opäť pridalo 10 ml daného rozpúšťadla, Táto zmes sa trepala 5 minút. Organická fáza sa pridala k prvej odobranej organickej fáze z prvého stupňa extrakcie. Do odparovacej banky s organickou fázou sa pridala síran sodný bezvodý na odstránenie prebytočnej vody. Takto upravená organická fáza sa preliala do vialky, ktorá sa umiestnila pod prúd plynného dusíka, kde došlo k mokrému zakonzertovaniu. Približne 1 ml extraktu sa prelial do vialky a až do analýzy sa uchoval v chladničke. Analýza prebiehala na GC/MS.

Tabuľka 3: Hodnoty polarít použitých rozpúšťadiel [51]

Organické rozpúšťadlo	Polarita
n-Heptán	0,1
Petroleumbenzin	0,1
Dietyléter	2,8
Dichlórmetán	3,1
Etylacetát	4,4

Tabuľka 4: Parametre nastavené na plynovom chromatografe

<b>Kapilárna kolóna</b>	RTX-5Sil MS (30 m× 0,25 mm× 0,25 µm)	
<b>Back inlet</b>	250	°C
<b>Teplota transfer line</b>	270	°C
<b>Nástrek</b>	Splitless	
<b>Prietok nosného plynu (He)</b>	1	ml/min
<b>Teplotný program</b>	počiatočná teplota 50 °C s výdržou 1 min; nárast teploty 15 °C/min do 300 °C s výdržou 5 min	

Tabuľka 5: Parametre nastavené na hmotnostnom spektrometri

<b>Rozsah m/z</b>	30–500	
<b>Rýchlosť zberu dát</b>	15	spektier/s
<b>Napätie na detektore</b>	1620	V
<b>Iónový zdroj</b>	250	°C
<b>Ionizátor</b>	Elektrónová ionizácia	
<b>Analyzátor</b>	TOF (analyzátor času letu)	



Obrázok 11: Aparatúra na extrakciu kvapalina-kvapalina

#### 4.4 SPE

Touto technikou sa spracovali vodné výluhy biouhľia Káňa pripravené všetkými zásobnými roztokmi. Na kondicionovanie kolónky Supelclean™ ENVI™-18 SPE sa napipetovalo najprv 5 ml metanolu a potom 5 ml vody miliQ. Naniesla sa vzorka v objeme 10 ml a kolóna sa premyla 2 ml vody miliQ. Sorbent spolu so zachytenými analytmi sa nechal sušiť pri vytvorenom vákuu 20 minút. Vymenil sa nástavec pričom sa vyplo vákuové čerpadlo, inak pri všetkých krokoch bolo spustené. Nasledovala elúcia kolóny použitím 6 ml metanolu. Potom sa vialka s eluátom nechala sušiť prúdom dusíka do sucha. Do takto vysušených vialiek sa pridal 1 ml isooktanu. Extrakt sa prefiltraval 0,45 µm PTFE filtrami. Pre každé použité prostredie (zásobný roztok) sa extrakcia opakovala trikrát. Analýza prebehla na GC/MS.



Obrázok 12: Aparatúra na SPE

## 4.5 Optimalizácia a prevedenie SPME

### 4.5.1 Výberu vlákna

Vlákná sa pred samotnou analýzou vystavili kondicionovaniu podľa údajov nachádzajúcich sa v tabuľke 6 a zmenil sa teplotný program na ten uvedený v tabuľke 7. Ako je spomenuté v uvedenej tabuľke, použili sa vlákna sivé (50/30 µm DVB/CAR/PDMS Gray/plain), modré (65 µm PDMS/DVB Blue/plain) a červené (100 µm PDMS Red/plain). Meranie prebiehalo v HS aj DI konfigurácii. Na výber vlákna sa požili výluhy biouhlia Káňa pripravené zásobným roztokom vody miliQ.

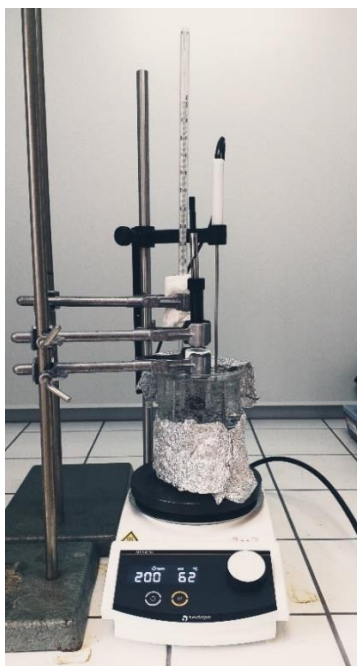
Jednotlivé vzorky v objeme 10 ml sa napipetovali do 40 ml vialiek, priadlo sa magnetické miešadielko a uzatvorili sa septami v prípade HS konfigurácii. Pri DI konfigurácii sa použili 20 ml vialky. Pripravil sa aparátúra zobrazená na obrázku 13. Vodná kúpeľ sa vyhriala na teplotu 60 °C, pričom sa táto hodnota udržiavala konštantnou. Magnetické miešanie bolo nastavené na hodnote 200 RPM. Vzorka sa umiestnila do vodnej kúpele a nechala sa zahrievať 30 minút. Následne sa cez septum prepíchlo jedno z vybraných vlákien. Vlákno sa následne vystavilo plynnému objemu nad vzorkou v prípade headspace konfigurácie. Pri DI konfigurácii sa vlákno vystavilo priamo kvapalnej vzorke. Takýmito spôsobmi sa nechalo vlákno 30 minút sorbovať. Po uplynutí tejto doby nasledovalo samotné meranie, kedy sa vlákno premiestnilo do injektoru splitless prístroja GC/MS. Hodnoty použité na analýzu sú uvedené v tabuľke 4 a v tabuľke 5. Meranie jedného typu výluhu biouhlia sa uskutočnilo v troch opakovaniach.

Tabuľka 6: Teplota a čas kondicionovania vybraných vlákien

	Teplota [°C]	Čas [min]
<b>50/30 µm DVB/CAR/PDMS Gray/plain</b>	250	30
<b>65 µm PDMS/DVB Blue/plain</b>	250	30
<b>100 µm PDMS Red/plain</b>	250	30

Tabuľka 7: Teplotný program kondicionovania vlákien

<b>Teplotný program</b>	počiatočná teplota 50 °C s výdržou 1 min; nárast teploty 15 °C/min do 300 °C s výdržou 13 min
-------------------------	---



Obrázok 13: Aparatúra techniky SPME

#### 4.5.2 Meranie pomocou SPME

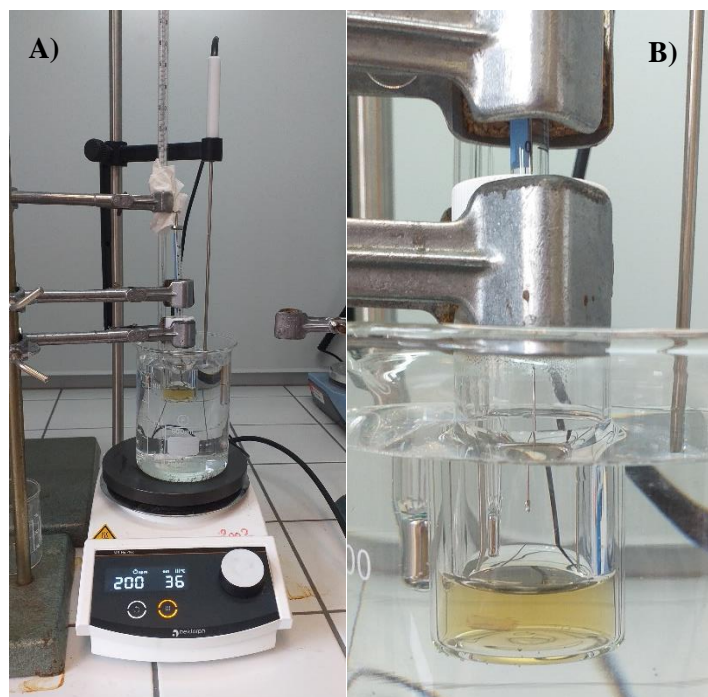
Na samotné meranie sa vyhodnotením získaných dát nachádzajúcich sa v podkapitole 5.4.1 sa v prípade HS konfigurácie použilo modré vlákno a u DI konfigurácie sa meralo pomocou sivého vlákna. Merali sa výluhy biouhlia Káňa pripravené všetkými zásobnými roztokmi. Experiment prebiehal tak, ako je uvedené v podkapitole 4.5.1.

#### 4.5.3 Vplyv vysol'ovania

V prípade HS-SPME meranie prebiehalo bez prídavku, ale aj s prídavkom 25 % (hm./obj.). Do vialky sa navážilo 2,5 g chloridu sodného, napipetovalo sa 10 ml danej vzorky, pridalo sa magnetické miešadielko. Vialka sa uzatvorila septom a experiment sa uskutočnil tak, ako je spomenuté v podkapitole 4.5.1.

#### 4.6 HS-SDME

Vodný výluh biouhlia v množstve 5 ml sa napipetoval do 30 ml vialky a pridalo sa k nemu magnetické miešadielko. Vialka sa uzatvorila septom a umiestnila sa do vodného kúpeľa vyhriateho na 35 °C. Miešanie sa nastavilo na hodnotu 200 RPM. Prvých 15 minút sa vialka vyhrievala, aby sa teplota výluhu biouhlia priblížila tej vo vodnej kúpeli. Medzitým sa 10 µl hemiltonova striekačka naplnila 1 µl daného rozpúšťadla. Použitými rozpúšťadlami boli undekan, toluén, a dekan. Po uplynutí prvých 15 minút sa cez septum prepichla hemiltonová striekačka a jej stlačením sa vytvorila kvapka na jej konci. V tomto headspace usporiadaní sa uskutočňovala extrakcia po dobu ďalších 15 minút. Následne sa kvapka vytiahla späť do hemiltonovej striekačky a jej obsah sa vypustil do injektora GC/MS. Pre každý typ vzorky sa meranie opakovalo trikrát.



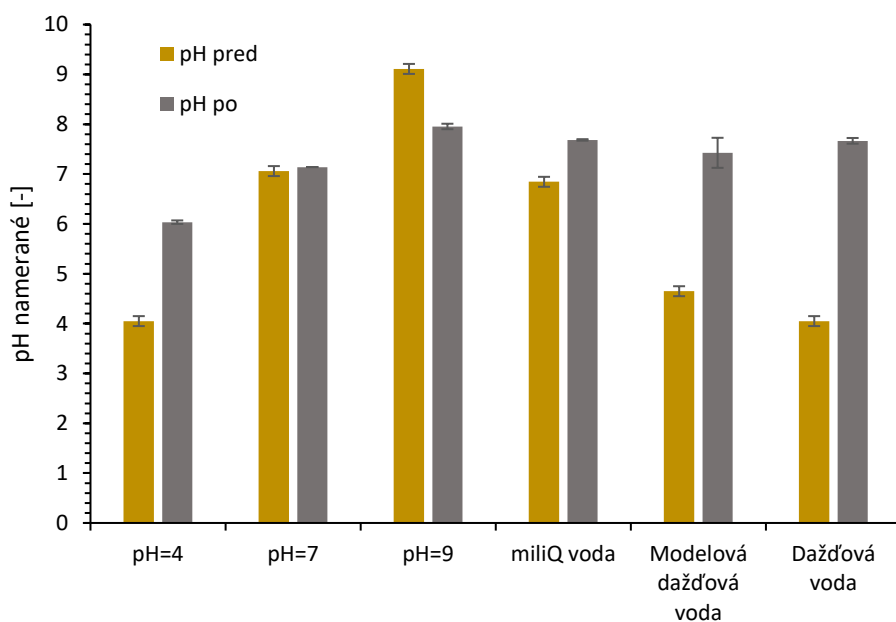
Obrázok 14: A) Aparatúra techniky HS-SDME, B) Detail vialky s injekčnou striekačkou

## 5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

Táto kapitola sa zaoberá vyhodnotením rôznych extrakčných techník aplikovaných na výluhy biouhlia. Analýza je zameraná na organické látky vyextrahované z týchto výluhov. Prvá kapitola sa zaoberá porovnaním dvoch fyzikálnych veličín na charakteristiku výluhov biouhlia. V nasledujúcich podkapitolách sú uvedené vyhodnotené dáta získané použitím jednotlivých extrakčných techník uvedených v kapitole 4.

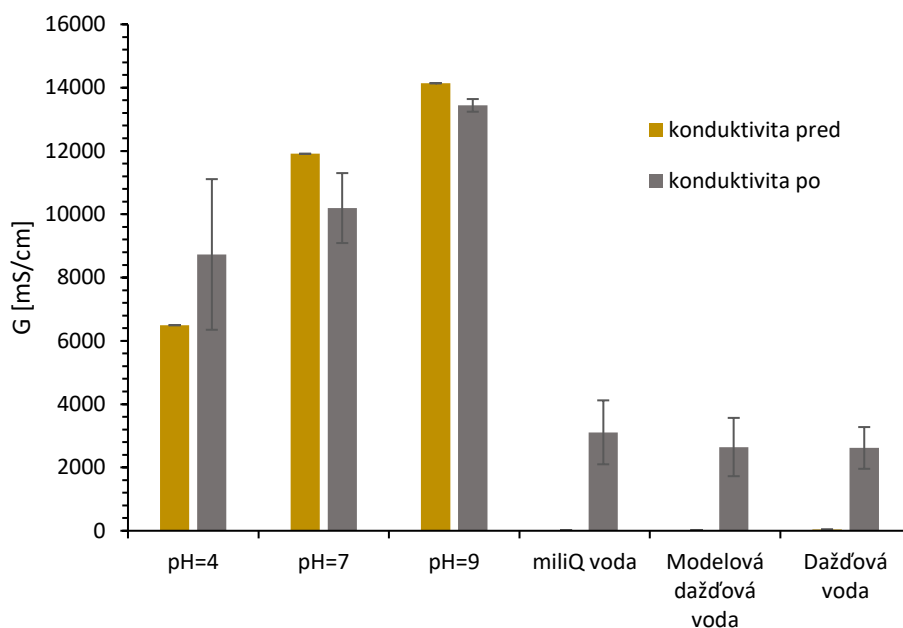
### 5.1 Charakteristika výluhov biouhlia

Medzi jednou z hlavných fyzikálnych veličín, ktoré sa v súvislosti s biouhlím spomínajú je hodnota pH. Táto veličina sa najprv namerala u zásobných roztokov a následne po vylúhovaní biouhlia Káňa. Porovnanie týchto hodnôt sa nachádza na obrázku 15. V prípade zásobných roztokov s kyslým charakterom, došlo po vylúhovaní biouhlia k výraznému zvýšeniu hodnôt pH. V prípade pH=9 došlo k zníženiu pH po vylúhovaní biouhlia. U zásobných roztokov, ktorých hodnota pH bola približne 7, došlo k miernej zmene po vylúhovaní biouhlia. Z týchto hodnôt vyplýva, že hodnoty pH biouhlia korešpondujú s literatúrou, kde sa uvádza, že pH biouhlia sa nachádza v neutrálnej až zásaditej oblasti [9].



Obrázok 15: Porovnanie zmien hodnôt pH vzoriek výluhov biouhlia Káňa pred a po vylúhovaní

Na obrázku 16 sa nachádzajú namerané hodnoty konduktívít, z ktorého vyplýva, že v prípade výluhov miliQ vody, modelovej dažďovej vody a dažďovej vody došlo k nárastu vodivosti. Tento trend môže súvisieť s uvoľňovaním látok z biouhlia. Meraná konduktivita vzoriek v oblasti nad pH=7 mierne klesla, čo môže naznačovať sorpciu iónov na biouhlie z roztokov pufrov.



Obrázok 16: Porovnanie zmien hodnôt konduktív vzoriek výluhov biouhlia Káňa pred a po vylúhovaní

## 5.2 Extrakcia kvapalina-kvapalina

Extrahovanie sa zrealizovalo pomocou rozpúšťadiel s rôznou polaritou, aby sa obsiahla väčšia oblasť získaných analytov, ktoré sa taktiež líšia svojou polaritou. V tabuľke 3 sa nachádzajú použité organické rozpúšťadlá.

Okruh získaných dát sa zmenšil tým, že sa vyhodnocovali látky, ktorých hodnota podobnosti bola väčšia alebo rovná 800. Zlúčeniny uvoľňujúce sa z kolóny sa nebrali do úvahy. Z nich sa vybrali tie látky, ktoré súvisia s danou témou. Pri porovnávaní jednotlivých meraní boli taktiež využité retenčné indexy počítané na základe merania štandardného roztoku n-alkánov C10 – C40. Uvádzané názvy analytov sú v anglickom jazyku, tak, ako boli uvedené z knihovne NIST.

Prvým použitým rozpúšťadlom bol n-heptán. Počet vybraných analytov bol nízky (najviac 5 analytov v jednej vzorke), čo môže súvisieť s jeho hodnotou polariry. Najčastejšími zlúčeninami boli hexadecane, oxetane, 2-methyl-4-propyl- a acetophenone. Zo skupiny PAU sa medzi analytmi nachádzal naphthalene.

Hodnota polariry petroleumbenzínu je veľmi podobná hodnote polariry n-heptánu. Zlúčenina 7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione sa nachádzala vo všetkých výluhoch okrem výluhov pufu o pH=4 a dažďovej vody, čo môže súvisieť s ich hodnotou pH, ktorá bola na počiatku približne rovnaká. Medzi vybranými dátami sa našli deriváty naphthalenu, naphthalene, 2- methyl a naphthalene, 1- methyl, ktorý patrí medzi PAU, ako je už spomenuté vyššie.

Z chlórovaných rozpúšťadiel sa použil dichlorometán. V tomto prípade prevyšovala skupina alkánov. Analyty sa svojím zložením nemenili v porovnaní s predchádzajúcimi rozpúšťadlami.

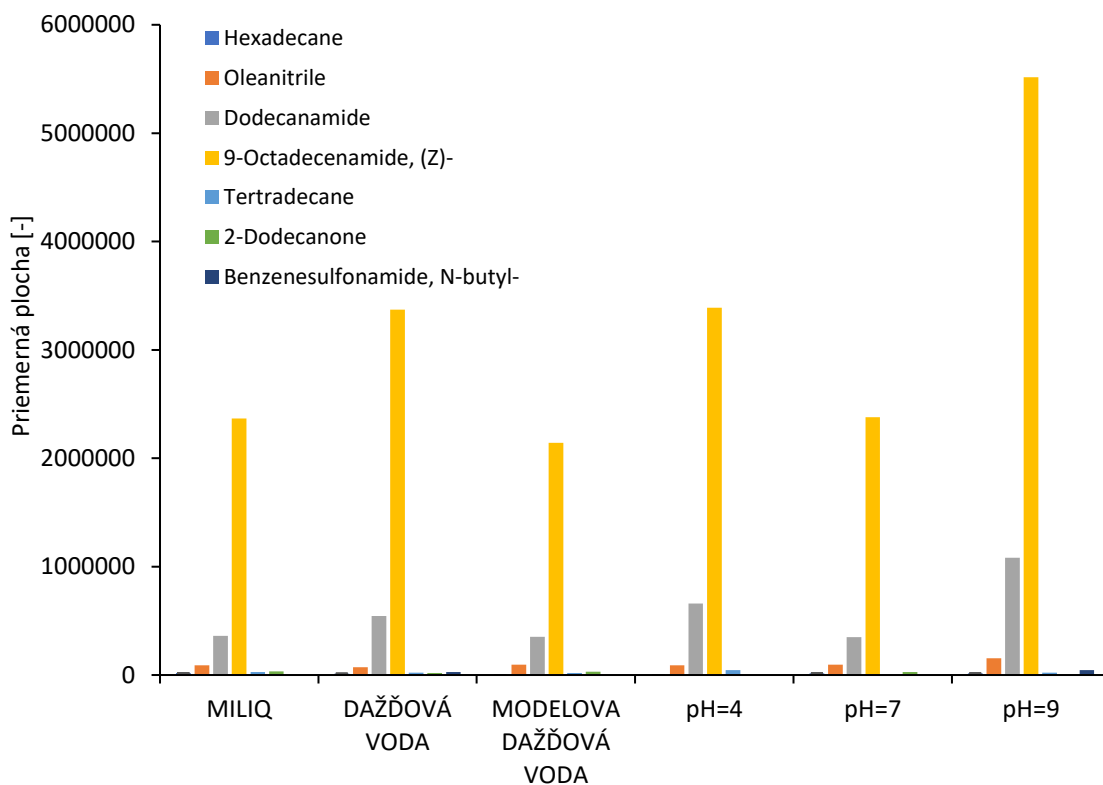
Analyty, ktoré sa nachádzali v každom výluhu biouhlia v rámci rôznych prostredí, extrahované dietyléterom boli oxime-, methoxy-phenyl- a 2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-. Najpočetnejšie množstvo vybraných analytov bolo u vzoriek výluhov biouhlia miliQ vodou a pufom o pH=7. Najväčšie zastúpenie látok mala skupina alkánov, z ktorých sa môže spomenúť

napríklad hexadecane, tetradecane, heneicosaine a heptacosaine. Z aldehydov je vhodné spomenúť dodecanal a z ketónov 7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione. Zo skupiny polyaromatických uhľovodíkov, sa vo vzorke výluhu o pH= 7 sa v dátach nachádzal anthracene.

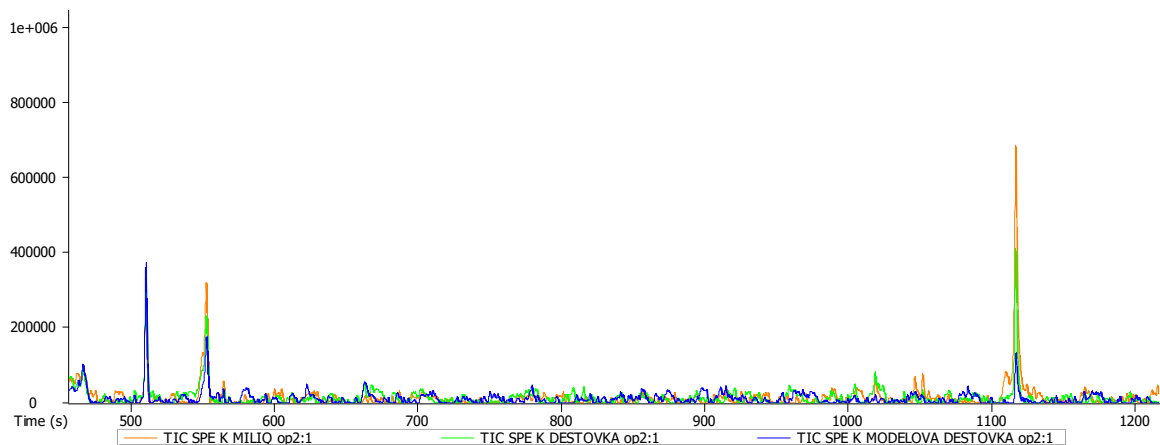
Posledným použitým rozpúšťadlom je etylacetát. Najpočetnejšou skupinou boli alkány. Zo skupiny esterov sa medzi analytmi nachádza acetic acid ethenyl ester; benzoic acid, 4-ethoxy-, ethyl ester a hexanedioic acid, bis(2-ethylhexyl) ester. V každej vzorke sa nachádza ethylbenzene a tridecane.

### 5.3 SPE

Využitím techniky SPE sa zameralo na nepolárne látky, keďže sa používala kolóna so stacionárnou fázou C18. Získané analyty sa vyhodnocovali ako tie, získané technikou LLE. Na obrázku 17 sa nachádza graf priemerných plôch analytov, ktoré sa nachádzali aspoň v dvoch vzorkách biouhlov. Priemerná plocha sa vypočítala ako priemerná suma plochy analytov v danej vzorke. Z obrázku je zrejmé, že najväčšie odozvy má vzorka biouhlia pripravená zásobným roztokom pufru o pH=9. V rámci jednotlivých výluhových sa kvalitatívne analyty nemenili. Najnižší počet analytov, s ktoré môžeme brať do úvahy, sa nachádzalo pri výluhu o pH=7.



Obrázok 17: Porovnanie analytov získaných technikou SPE



Obrázok 18: Príklad porovnania chromatogramov vodných výluhov biouhlia – miliQ voda, dažďová voda, modelová dažďová voda po SPE extrakcii

## 5.4 SPME

Podkapitola je rozdelená na tri časti, kde v prvej časti sa pojednáva o výbere vlákna. Táto časť bola kľúčová v rámci experimentálnej časti, aby bolo meranie z ďalšej časti čo najefektívnejšie. Druhá časť je zameraná na samotné meranie výluhov biouhlia. V poslednej časti sa diskutujú analyty získané z pevného biouhlia.

### 5.4.1 Výber vlákna

Cieľom týchto meraní bolo vybrať vlákno, ktoré by bolo najvhodnejšie pre danú analýzu. Okruh získaných dát sa zmenšil tým, že sa vyhodnocovali látky, ktorých hodnota podobnosti bola väčšia alebo rovná 700. Z nich sa vybrali tie látky, ktoré sa medzi vláknami opakovali a porovnávala sa ich relatívna plocha sumy píkov v %. Látky, ktoré sa uvoľňovali z kolóny sa nebrali do úvahy. Relatívna plocha píkov sa spočítala podľa nižšie uvedeného vzťahu:

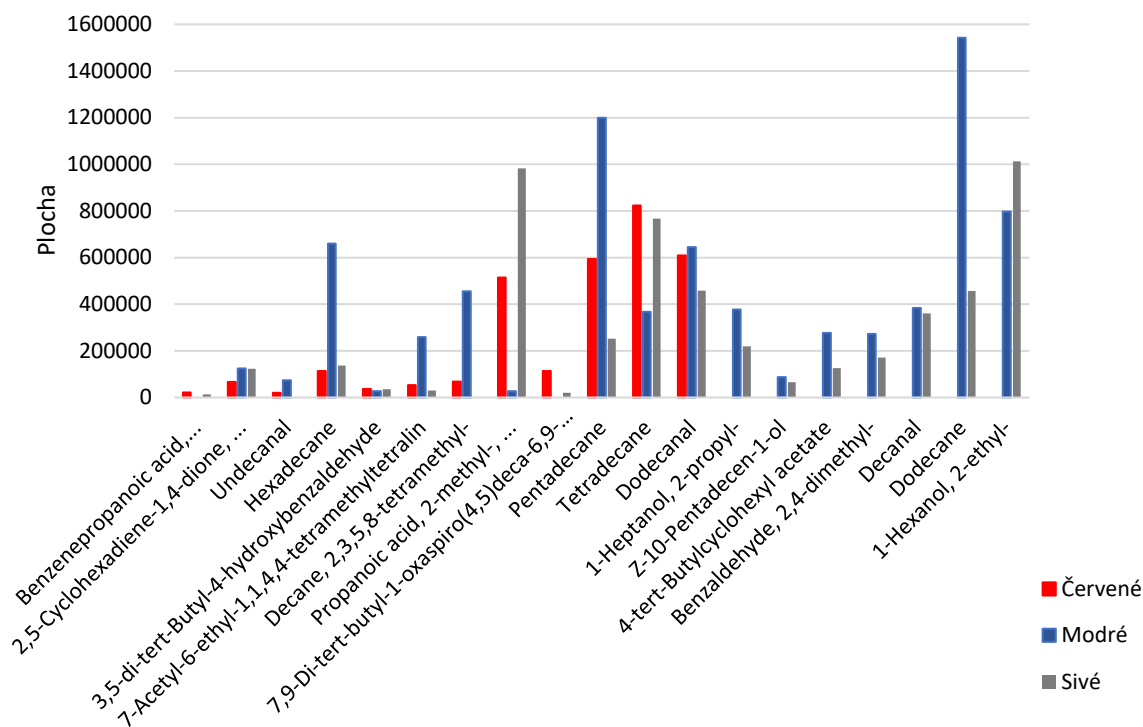
$$\text{relatívna plocha píkov [\%]} = \frac{\text{suma plôch vybraných píkov}}{\text{súčet všetkých ploch píkov}} \cdot 100 \% \quad (3)$$

Tabuľka 8: Porovnanie relatívnych plôch píkov pre jednotlivé vlákna v DI konfigurácii

	červené	modré	sivé
<b>celková plocha</b>	402 983 613	1 407 423 928	268 280 672
<b>suma plôch vybraných píkov</b>	2 011 855	8 927 712	7 043 125
<b>relatívna plocha píkov [%]</b>	0,50	0,63	2,63

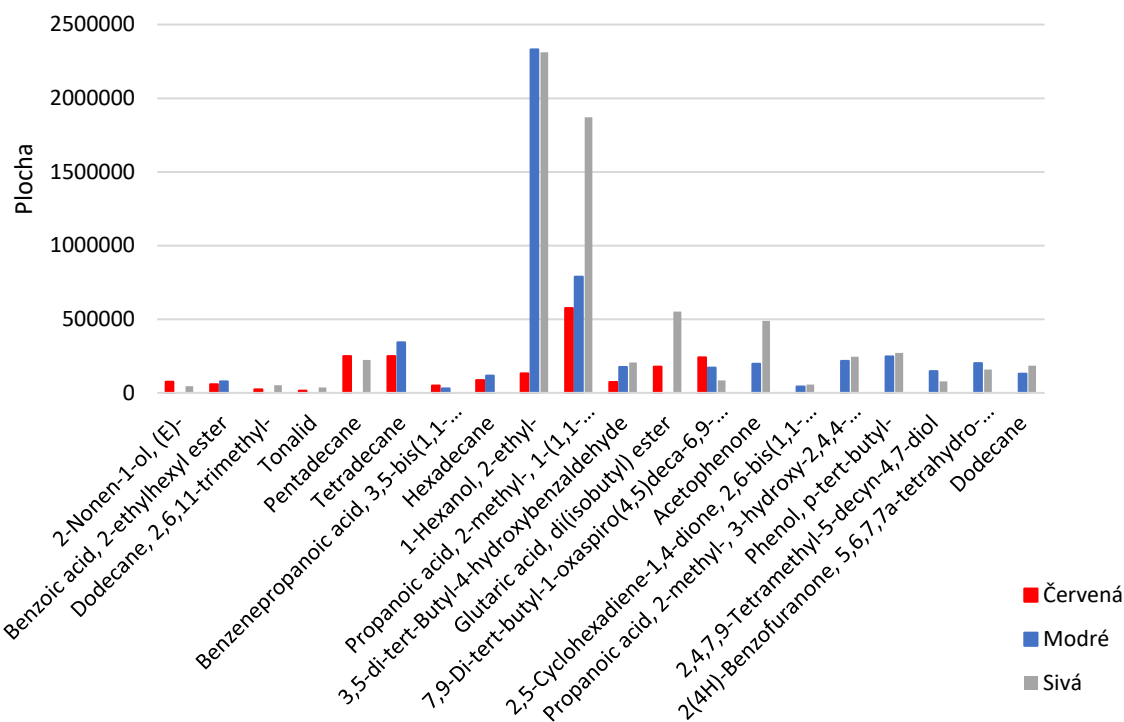
Tabuľka 9: Porovnanie relatívnych plôch píkov pre jednotlivé vlákna v HS konfigurácii

	červené	modré	sivé
<b>celková plocha</b>	143 430 639	507 150 108	836 507 267
<b>suma plôch vybraných píkov</b>	3 032 856	12 108 149	17 272 078
<b>relatívna plocha píkov [%]</b>	2,11	2,39	2,06



Obrázok 19: Porovnanie plôch vybraných nameraných látok metódou HS-SPME tromi rôznymi vláknami

Nameraných analytov extrahovaných červeným vláknom bolo v porovnaní s nameranými analytmi z modrého a sivého vlákna porovnateľne menšie množstvo. Z toho vyplýva, že toto vlákno nie je vhodné pre komplexnú analýzu a to je dôvod prečo sa toto vlákno nevybralo na analýzu. Vyhodnotením dát vyšiel záver, že modré vlákno je vhodné na analýzu v konfigurácii headspace. V prípade priameho ponorenia, tj. DI je vhodnejšie sivé vlákno ako je už uvedené v kapitole 4.3. Porovnanie vlákien vypočítanými hodnotami relatívnymi plochami pík sa nachádza v tabuľke 8 a tabuľke 9. Celé názvy látok z obrázka 19 a obrázka 20 sa nachádzajú v prílohe v tabuľke 10 a tabuľke 11. V súvislosti s výpovednou hodnotou nameraných dát, sa dáta porovnali s tými uvedenými v štúdiu Spoklasa a kol. [23]. Spoločnými analyzovanými látkami boli napríklad octanal a benzaldehyde.



Obrázok 20: Porovnanie plôch vybraných nameraných látok metódou DI-SPME tromi rôznymi vláknami

#### 5.4.2 Analýza vodných výluhov

Ako už bolo vyššie spomenuté, pripravené vodné výluhy sa podrobili extrakčnej technike SPME v rôznych prevedeniach. Získané dáta sa zredukovali tým, že sa vyberali len tie, ktorých podobnosť bola väčšia ako 800. Následne sa dáta výluhov porovnali s blankami a vybrali sa tie analyty, ktoré sa v opakovaní nachádzali minimálne dvakrát. Tabuľky pre jednotlivé vzorky výluhov biouhlia usporiadané do jednotlivých skupín sa nachádzajú v prílohe v tabuľke 12 až tabuľke 39. Konkrétne nájdené látky sú uvedené v týchto tabuľkách.

Získané dáta touto technikou boli oproti ostatným použitým technikám najpočetnejšie. Skupiny látok, ktoré sa nachádzali vo výluhoch sú nasledovné: amíny, ketóny, étery, furany a ich deriváty, benzén a jeho deriváty, aldehydy, alkoholy, alkány, alkény, karboxylové kyseliny, ich estery a soli, deriváty fenolov, nitrily, benzofenóny, anhydridy, nitrozlučeniny, dioxíny, sulfidy, sulfoxidy, PAU, pyridín a jeho deriváty, cykloalkadiény, naftalén, isokyanáty a bifenyly. Ich kvalitatívnym vyhodnocovaním sa zistilo, že vo všetkých vzorkách prevyšuje skupina ketónov. Za príklad je vhodné spomenúť 2-Butanone a 2-Heptanone. Druhou dominantnou skupinou sú karboxylové kyseliny, ich estery a soli. V štúdiu Rombolà a kol. [49], skupina karboxylových kyselín zistených analýzou vodných výluhov biouhlia pomocou techniky SPME dominovala. Medzi látkami analyzovanými pomocou GC/MS v štúdiu Spokasa a kol. [23] sa nachádzali napríklad analyty pentanal a benzén zistenými aj v tejto práci. Vplyv zásobných roztokov o rôznej hodnote pH sa preukázal hlavne v meniacom sa zastúpení analytov v jednotlivých vzorkách výluhov.

Porovnaním vzoriek v rámci headspace konfigurácie s prídavkom vyoľovania sa zistilo, že najviac vybraných analytov bolo pri výluhu pufru o pH=4. Naopak najmenej sa ich nachádzalo pri modelovej dažďovej vode. Zo všetkých skupín sa najviac vyskytovali ketóny, karboxylové kyseliny ich estery

a soli. Z tejto druhej skupiny sa často vo vzorkách vyskytoval propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester.

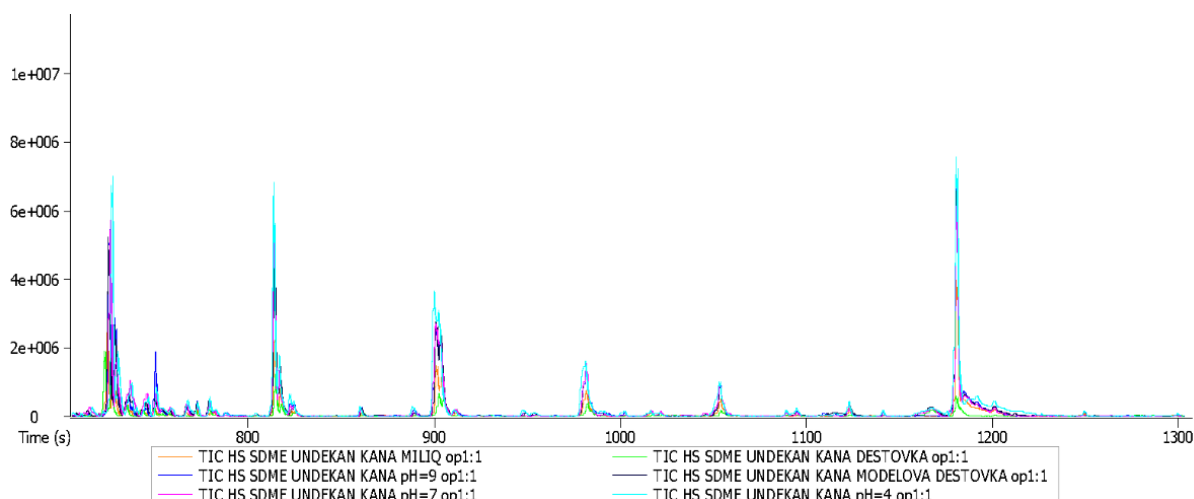
Konfigurácia bez prídavku vysolovania taktiež preukazovala dominantnosť skupín ketónov a karboxylových kyselín, ich esterov a solí. V prípade dvoch vzoriek, boli zistené dva PAU, a to fluoranthen a pyrén. Priame ponorenie vlákna do vzorky poskytovalo menej získaných dát oproti headspace konfigurácii. Porovnaním látok v rámci tejto konfigurácie sa aldehydy nachádzali vo všetkých vzorkách výluhov okrem vzorky s miliQ vodou. Zastúpenie skupín oproti ostatným vzorkám sa u tejto vzorky mierne líšila.

Kvalitatívna analýza vodných výluhov biouhlia pomocou techniky SPME poskytla zaujímavé výsledky. V súvislosti s kvantitatívnou analýzou, využitie SPME pre analýzu väčšieho počtu látok veľmi ťažké. V takom prípade je nutné dať dôraz na dôkladnú optimalizáciu s nutnosťou využitia vnútorných štandardov. Taktiež manuálna inštrumentácia SPME je v tomto prípade menej vhodná.

## 5.5 HS-SDME

V prípade použitia toluénu ako rozpúšťadla, dochádzalo k vypareniu vytvorenej kvapky na konci injekčnej striekačky pri teplote vodného kúpeľa 30 °C a 35 °C. Z tohto dôvodu sa extrakcia nemohla uskutočniť. Použitý dekan sa taktiež pri vyššie spomenutých teplotách vyparil, avšak pri laboratórnej teplote sa kvapka nevyparila. S týmto poznatkom by sa dalo pracovať, čo predstavuje potrebu optimalizácie tejto metódy.

Z vyššie uvedených dôvodov sa meranie uskutočnilo použitím undekanu ako rozpúšťadla. Získané dáta obmedzili na analyty s podobnosťou vyššou alebo rovnou hodnote 800. Tento získaný okruh dát sa porovnával s tými, ktoré sa získali pre blanky. Vo všetkých prípadoch sa porovnávanie skončilo tým, že neostal žiadny analyt, ktorý by bol jednoznačne extrahovaný z výluhu biouhlia. Z tohto vyhodnocovania sa taktiež zistilo, že získané dáta nameraných vzoriek sa nemenia, hoci typ zásobných roztokov sa menil. Chromatogramy týchto látok sa nachádzajú na obrázku 21.



Obrázok 21: Chromatogram pri použití rôznych výluhov biouhlia technikou HS-SDME za použitia undekanu ako rozpúšťadla

## 6 ZÁVER

Extrakcia látok je dôležitá z hľadiska kvalitatívneho poznania zloženia daných látok, na základe ktorých sa môže predpokladať vplyv na prostredie. Preto sa táto diplomová práca zamerala na extrakčné techniky, ktorými by bolo možné zistiť zloženie výluhov biouhlia v rôznych prostrediach približujúc sa reálnym podmienkam.

Technika HS-SDME nevykazovala žiadne výsledky, čo môže súvisieť s nízkou teplotou, pri ktorej sa látky extrahovali z vodného výluhu do kvapky rozpúšťadla. Táto skutočnosť sa v prípade undekanu nedala zmeniť, keďže pri vyššej teplote sa kvapka vyparovala. Do budúcnosti by bolo techniku použiť, ale s dostatočne kvalitnou optimalizáciou a výberom rozpúšťadla o vhodnej teplote varu a viskozite.

Extrakcia kvapalina-kvapalina síce preukazovala pomerne uspokojivé výsledky, avšak táto technika oproti ostatným je veľmi časovo náročná a vyžaduje si plnú účasť operátora pri extrakcii, keďže extrakcia prebieha v deliacom lieviku. Naopak technika SPE bola časovo pomerne rýchlou technikou, kde sa môže v rámci jedného merania extrahovať viacero vzoriek oproti použitým technikám v tejto diplomovej práci. Získaná škála látok avšak nebola taká rozsiahla ako v prípade SPME. Táto skutočnosť by sa dala napraviť použitým koloniem so stacionárnou fázou o rôznej polarite.

Posledná využitá technika bola SPME v troch rôznych prevedeniach. Z hľadiska kvalitatívnych získaných dát je zrejmé, že headspace konfigurácia predstavuje sľubnejšie využitie v tejto aplikácii ako priame ponorenie (DI). Najčastejšími látkami vyskytujúcich sa vo výluhoch boli ketóny.

Celkovo vplyv zmeny prostredia, tj. zásobných roztokov o rôznej hodnote pH sa preukázala buď v meniacom sa zložení analyzovaných látok alebo intenzite miery odozvy. S pohľadom do budúcnosti, technika HS-SPME by mohla predstavovať po vhodnej kvalitatívnej, ale aj kvantitatívnej optimalizácii štandardnú metódu, na zisťovanie zloženia vodných výluhov biouhlia.

## 7 Zoznam literatúry

- [1] OGBONNAYA, Uchenna a Kirk SEMPLE. Impact of Biochar on Organic Contaminants in Soil: A Tool for Mitigating Risk?. *Agronomy* [online]. 2013, 3(2), 349-375 [cit. 2020-02-24]. ISSN 2073-4395. Dostupné z: doi:10.3390/agronomy3020349
- [2] KAMBO, Harpreet a Animesh DUTTA. A comparative review of biochar and hydrochar in terms of production, physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2015, 45, 359-378 [cit. 2020-12-30]. ISSN 13640321. Dostupné z: doi:10.1016/j.rser.2015.01.050
- [3] ENDERS, Akio a Johannes LEHMANN. Comparison of Wet-Digestion and Dry-Ashing Methods for Total Elemental Analysis of Biochar. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* [online]. 2012, 43(7), 1042-1052 [cit. 2020-02-23]. ISSN 0010-3624. Dostupné z: doi:10.1080/00103624.2012.656167
- [4] AHMED, Mohammad, John ZHOU, Huu NGO a Wenshan GUO. Insight into biochar properties and its cost analysis. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2016, 84, 76-86 [cit. 2020-02-23]. ISSN 09619534. Dostupné z: doi:10.1016/j.biombioe.2015.11.002
- [5] Standardized Product Definition and Product Testing Guidelines for Biochar That Is Used in Soil Version.2.1. *International Biochar initiative* [online]. Canandaigua (NY): International Biochar initiative, 2018 [cit. 2020-12-29]. Dostupné z: [https://biochar-international.org/wp-content/uploads/2020/06/IBI\\_Biochar\\_Standards\\_V2.1\\_Final2.pdf](https://biochar-international.org/wp-content/uploads/2020/06/IBI_Biochar_Standards_V2.1_Final2.pdf)
- [6] EBC (2012) 'European Biochar Certificate - Guidelines for a Sustainable Production of Biochar.'. *European Biochar Foundation (EBC)* [online]. Arbaz, Switzerland, 2020 [cit. 2020-12-29]. Dostupné z: <https://www.european-biochar.org/en/ct/2-EBC-guidelines-documents-for-the-certification>
- [7] ZHAO, Ling, Xinde CAO, Ondřej MAŠEK a Andrew ZIMMERMAN. Heterogeneity of biochar properties as a function of feedstock sources and production temperatures. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2013, 256-257, 1-9 [cit. 2020-12-27]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2013.04.015
- [8] RUZICKOVA, J., S. KOVAL, H. RACLAVSKA, M. KUCBEL, B. SVEDOVA, K. RACLAVSKY, D. JUCHELKOVA a F. SCALA. A comprehensive assessment of potential hazard caused by organic compounds in biochar for agricultural use. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2021, 403 [cit. 2020-11-27]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.123644
- [9] VERHEIJEN, F, S JEFFERY, AC BASTOS, M VAN DER VELDE a I DIAFAS. Biochar application to soils. *A critical scientific review of effects on soil properties, processes, and functions. EUR* [online]. 2010, 24099, 162 [cit. 2021-08-06]. Dostupné z: doi:10.2788/472

- [10] GRAY, Myles, Mark JOHNSON, Maria DRAGILA a Markus KLEBER. Water uptake in biochars: The roles of porosity and hydrophobicity. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2014, 61, 196-205 [cit. 2020-12-30]. ISSN 09619534. Dostupné z: doi:10.1016/j.biombioe.2013.12.010
- [11] THIES, Janice a Matthias RILLIG. Characteristics of biochar: biological properties: biological properties. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology* [online]. London: Routledge, 2009, , 85-105 [cit. 2021-08-06]. Dostupné z: [https://www.researchgate.net/profile/Janice-Thies/publication/284041311\\_Characteristics\\_of\\_biochar\\_biological\\_properties/links/56dcc8ea08aee73df6d3fd94/Characteristics-of-biochar-biological-properties.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Janice-Thies/publication/284041311_Characteristics_of_biochar_biological_properties/links/56dcc8ea08aee73df6d3fd94/Characteristics-of-biochar-biological-properties.pdf)
- [12] XIU, Shuangning, Abolghasem SHAHBAZI a Rui LI. Characterization, Modification and Application of Biochar for Energy Storage and Catalysis: A Review. *Trends in Renewable Energy* [online]. 2017, 3(1), 86-101 [cit. 2020-12-25]. ISSN 23762136. Dostupné z: doi:10.17737/tre.2017.3.1.0033
- [13] WANG, Congying, Yingdi WANG a H.M.S.K. HERATH. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in biochar – Their formation, occurrence and analysis: A review. *Organic Geochemistry* [online]. 2017, 114, 1-11 [cit. 2020-10-11]. ISSN 01466380. Dostupné z: doi:10.1016/j.orggeochem.2017.09.001
- [14] BISPO, Mozart, Jaderson SCHNEIDER, Diego DA SILVA OLIVEIRA et al. Production of activated biochar from coconut fiber for the removal of organic compounds from phenolic. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2018, 6(2), 2743-2750 [cit. 2020-10-11]. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2018.04.029
- [15] BIEDERMAN, Lori a W. HARPOLE. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. *GCB Bioenergy* [online]. 2013, 5(2), 202-214 [cit. 2020-12-28]. ISSN 17571693. Dostupné z: doi:10.1111/gcbb.12037
- [16] KOOKANA, R.S., A.K. SARMAH, L. VAN ZWIETEN, E. KRULL a B. SINGH. *Biochar Application to Soil*. Advances in Agronomy [online]. Newark, Delaware, USA: Elsevier, 2011, s. 103-143 [cit. 2021-07-26]. Advances in Agronomy. ISBN 9780123855381. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-385538-1.00003-2
- [17] ZHU, Xiaomin, Baoliang CHEN, Lizhong ZHU a Baoshan XING. Effects and mechanisms of biochar-microbe interactions in soil improvement and pollution remediation: A review. *Environmental Pollution* [online]. 2017, 227, 98-115 [cit. 2020-10-11]. ISSN 02697491. Dostupné z: doi:10.1016/j.envpol.2017.04.032
- [18] HODGE, Angela, Graziella BERTA, Claude DOUSSAN, Francisco MERCHAN a Martin CRESPI. Plant root growth, architecture and function. *Plant and Soil* [online]. 2009, 321(1-2), 153-187 [cit. 2020-10-31]. ISSN 0032-079X. Dostupné z: doi:10.1007/s11104-009-9929-9
- [19] BRUUN, E., C. PETERSEN, E. HANSEN, J. HOLM a H. HAUGGAARD-NIELSEN. Biochar amendment to coarse sandy subsoil improves root growth and increases water retention. *Soil Use*

- and Management* [online]. 2014, 30(1), 109-118 [cit. 2021-07-21]. ISSN 02660032. Dostupné z: doi:10.1111/sum.12102
- [20] PRENDERGAST-MILLER, M., M. DUVALL a S. SOHI. Biochar-root interactions are mediated by biochar nutrient content and impacts on soil nutrient availability. *European Journal of Soil Science* [online]. 2014, 65(1), 173-185 [cit. 2020-12-07]. ISSN 13510754. Dostupné z: doi:10.1111/ejss.12079
- [21] MASIELLO, Caroline, Ye CHEN, Xiaodong GAO et al. Biochar and Microbial Signaling: Production Conditions Determine Effects on Microbial Communication. *Environmental Science & Technology* [online]. 2013, 47(20), 11496-11503 [cit. 2020-10-19]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es401458s
- [22] *SMERNICA EURÓPSKEHO PARLAMENTU A RADY 2004/42/ES*. 2004. Dostupné také z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/SK/TXT/PDF/?uri=CELEX:02004L0042-20190726&from=EN>. Z 21. apríla 2004 o obmedzení emisií prchavých organických zlúčenín unikajúcich pri používaní organických rozpúšťadiel v určitých farbách a lakoch a vo výrobkoch na povrchovú úpravu vozidiel a o zmene a doplnení smernice 1999/13/ES.
- [23] SPOKAS, Kurt, Jeffrey NOVAK, Catherine STEWART, Keri CANTRELL, Minori UCHIMIYA, Martin DUSAIRE a Kyoung RO. Qualitative analysis of volatile organic compounds on biochar. *Chemosphere* [online]. 2011, 85(5), 869-882 [cit. 2020-10-11]. ISSN 00456535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2011.06.108
- [24] CLOUGH, T.J., J.E. BERTRAM, J.L. RAY, L.M. CONDRON, M. O'CALLAGHAN, R.R. SHERLOCK a N.S. WELLS. Unweathered Wood Biochar Impact on Nitrous Oxide Emissions from a Bovine-Urine-Amended Pasture Soil. *Soil Science Society of America Journal* [online]. 2010, 74(3), 852-860 [cit. 2020-12-31]. ISSN 03615995. Dostupné z: doi:10.2136/sssaj2009.0185
- [25] DAVID, Frank a Pat SANDRA. Stir bar sorptive extraction for trace analysis. *Journal of Chromatography A* [online]. 2007, 1152(1-2), 54-69 [cit. 2020-11-23]. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2007.01.032
- [26] MANDAL, Subhash, Vivekananda MANDAL a Anup DAS. Extraction of Botanicals. *Essentials of Botanical Extraction* [online]. USA: Academic Press, 2015, s. 63-82 [cit. 2021-07-25]. ISBN 9780128023259. Dostupné z: doi:10.1016/B978-0-12-802325-9.00005-7
- [27] XU, Li, Chanbasha BASHEER a Hian LEE. Developments in single-drop microextraction. *Journal of Chromatography A* [online]. 2007, 1152(1-2), 184-192 [cit. 2020-10-31]. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2006.10.073
- [28] POOLE, Colin. New trends in solid-phase extraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2003, 22(6), 362-373 [cit. 2021-07-22]. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/S0165-9936(03)00605-8

- [29] ŻWIR-FERENC, Agata a Marek BIZIUK. Solid Phase Extraction Technique--Trends, Opportunities and Applications. *Polish Journal of Environmental Studies* [online]. 2006, 15(5), 677–690 [cit. 2021-08-06]. ISSN 1230-1485. Dostupné z: <http://www.pjoes.com/Solid-Phase-Extraction-Technique-Trends-Opportunities-and-Applications,87920,0,2.html>
- [30] BUSZEWSKI, Boguslaw a Malgorzata SZULTKA. Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* [online]. 2012, 42(3), 198-213 [cit. 2021-07-22]. ISSN 1040-8347. Dostupné z: doi:10.1080/07373937.2011.645413
- [31] Solid Phase Extraction Products. Merck [online]. 2021 [cit. 2021-07-22]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/deepweb/assets/sigmaaldrich/marketing/global/documents/581/355/t402150.pdf>
- [32] ZHANG, Zhouyao. a Janusz. PAWLISZYN. Headspace solid-phase microextraction. *Analytical Chemistry* [online]. 1993, 65(14), 1843-1852 [cit. 2020-11-01]. ISSN 0003-2700. Dostupné z: doi:10.1021/ac00062a008
- [33] PAWLISZYN, J. *Handbook of Solid Phase Microextraction* [online]. London: Elsevier Science, 2011 [cit. 2021-08-06]. ISBN 9780123914491. Dostupné z: <https://books.google.cz/books?id=IoBXvGonI8YC>
- [34] *Bulletin 923: Solid Phase Microextraction: Theory and Optimization of Conditions*. Presearch Technical Server [online]. [cit. 2021-07-22]. Dostupné z: [http://presearch.labinfo.co.uk/Application\\_Notes/Supelco/SPME%20T198923%20Bulletin%20923%20Theory%20and%20Optimization%20of%20Conditions.pdf](http://presearch.labinfo.co.uk/Application_Notes/Supelco/SPME%20T198923%20Bulletin%20923%20Theory%20and%20Optimization%20of%20Conditions.pdf)
- [35] KATAOKA, Hiroyuki, Heather LORD a Janusz PAWLISZYN. Applications of solid-phase microextraction in food analysis. *Journal of Chromatography A* [online]. 2000, 880(1-2), 35-62 [cit. 2021-07-22]. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/S0021-9673(00)00309-5
- [36] TANG, Sheng, Tong QI, Prince ANSAH, Juliette NALOUZEBI FOUEMINA, Wei SHEN, Chanbasha BASHEER a Hian LEE. Single-drop microextraction. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2018, 108, 306-313 [cit. 2020-11-06]. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2018.09.016
- [37] AHMADI, F., Y. ASSADI, S.M.R. HOSSEINI a M. REZAEI. Determination of organophosphorus pesticides in water samples by single drop microextraction and gas chromatography-flame photometric detector. *Journal of Chromatography A* [online]. 2006, 1101(1-2), 307-312 [cit. 2020-12-31]. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2005.11.017
- [38] COLOMBINI, Vanessa, Chrystelle BANCON-MONTIGNY, Lu YANG, Paulette MAXWELL, Ralph STURGEON a Zoltán MESTER. Headspace single-drop microextraction for the detection of organotin compounds. *Talanta* [online]. 2004, 63(3), 555-560 [cit. 2021-07-22]. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2003.11.035

- [39] NOGUEIRA, José. Stir-bar sorptive extraction: 15 years making sample preparation more environment-friendly. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2015, 71, 214-223 [cit. 2021-07-24]. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2015.05.002
- [40] BALTUSSEN, Erik, Pat SANDRA, Frank DAVID a Carel CRAMERS. Stir bar sorptive extraction (SBSE), a novel extraction technique for aqueous samples: theory and principles: theory and principles. *Journal of Microcolumn Separations* [online]. Wiley Online Library, 1999, 11(10), 737-747 [cit. 2021-08-06]. ISSN 1040-7685. Dostupné z: [https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/%28SICI%291520-667X%281999%2911%3A10%3C737%3A%3AAID-MCS7%3E3.0.CO%3B2-4?casa\\_token=PI3oD1uKyrEAAAAA:VPTTI8YVTfJLphiNrLKGuREHxUXxrSZd6-g5Ppx\\_1yRZUICfVrXW-R7uebi7HfArLpZafdEMZsYeCo](https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/%28SICI%291520-667X%281999%2911%3A10%3C737%3A%3AAID-MCS7%3E3.0.CO%3B2-4?casa_token=PI3oD1uKyrEAAAAA:VPTTI8YVTfJLphiNrLKGuREHxUXxrSZd6-g5Ppx_1yRZUICfVrXW-R7uebi7HfArLpZafdEMZsYeCo)
- [41] SEETHAPATHY, Suresh, Tadeusz GÓRECKI a Xiaojing LI. Passive sampling in environmental analysis. *Journal of Chromatography A* [online]. 2008, 1184(1-2), 234-253 [cit. 2021-06-21]. ISSN 00219673. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2007.07.070
- [42] VRANA, Branislav, Ian ALLAN, Richard GREENWOOD, Graham MILLS, Ewa DOMINIAK, Katarina SVENSSON, Jesper KNUTSSON a Gregory MORRISON. Passive sampling techniques for monitoring pollutants in water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* [online]. 2005, 24(10), 845-868 [cit. 2021-07-25]. ISSN 01659936. Dostupné z: doi:10.1016/j.trac.2005.06.006
- [43] NAMIEŚNIK, Jacek, Bożena ZABIEGAŁA, Agata KOT-WASIK, Monika PARTYKA a Andrzej WASIK. Passive sampling and/or extraction techniques in environmental analysis: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 2005, 381(2), 279-301 [cit. 2021-07-25]. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-004-2830-8
- [44] ENDO, Satoshi, Sarah HALE, Kai-Uwe GOSS a Hans ARP. Equilibrium Partition Coefficients of Diverse Polar and Nonpolar Organic Compounds to Polyoxymethylene (POM) Passive Sampling Devices. *Environmental Science & Technology* [online]. 2011, 45(23), 10124-10132 [cit. 2021-07-26]. ISSN 0013-936X. Dostupné z: doi:10.1021/es202894k
- [45] BURGESS, RM, SB DRISCOLL, GA BURTON, PM GSCHWEND, U GHOSH, D REIBLE, S AHN a T THOMPSON. Laboratory, Field, and Analytical Procedures for Using Passive Sampling in the Evaluation of Contaminated Sediments: User's Manual: User's Manual. *US Environmental Protection Agency, Alexandria, VA* [online]. Washington, DC, 2017, 60016357 [cit. 2021-08-06]. Dostupné z: <https://clu-in.org/download/contaminantfocus/sediments/Sediments-passive-sampling-EPA-600-R-16-357.pdf>
- [46] ARP, Hans, Sarah HALE, Marie ELMQUIST KRUSÅ, Gerard CORNELISSEN, Carol GRABANSKI, David MILLER a Steven HAWTHORNE. Review of polyoxymethylene passive sampling methods for quantifying freely dissolved porewater concentrations of hydrophobic organic contaminants. *Environmental Toxicology and Chemistry* [online]. 2015, 34(4), 710-720 [cit. 2021-06-21]. ISSN 07307268. Dostupné z: doi:10.1002/etc.2864

- [47] Acetal (Polyoxymethylene) POM Film. In: *CS Hyde Company* [online]. Lake Villa (Illinois): CS Hyde Company, 2021 [cit. 2021-07-26]. Dostupné z: <https://catalog.cshyde.com/viewitems/films/acetal-pom-film#>
- [48] JAKUBČEKOVÁ, Kristína. Vliv pH na extrakci látek z komplexu biouhel-půda [online]. Brno, 2019 [cit. 2021-08-05]. Dostupné z: [https://www.vutbr.cz/www\\_base/zav\\_prace\\_soubor\\_verejne.php?file\\_id=192532](https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=192532). Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Ing. Michal Kalina, Ph.D.
- [49] ROMBOLÀ, Alessandro, Giovanni MARISI, Cristian TORRI, Daniele FABBRI, Alessandro BUSCAROLI, Michele GHIDOTTI a Andreas HORNUNG. Relationships between Chemical Characteristics and Phytotoxicity of *Biochar from Poultry Litter Pyrolysis*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* [online]. 2015, 63(30), 6660-6667 [cit. 2021-03-01]. ISSN 0021-8561. Dostupné z: doi:10.1021/acs.jafc.5b01540
- [50] BUSS, Wolfram, Ondřej MAŠEK, Margaret GRAHAM a Dominik WÜST. Inherent organic compounds in biochar—Their content, composition and potential toxic effects. *Journal of Environmental Management* [online]. 2015, 156, 150-157 [cit. 2021-03-01]. ISSN 03014797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2015.03.035
- [51] Summary of Key Physical Data for Solvents. Fisher Scientific [online]. Leicestershire: Fisher Scientific UK Ltd, 2021 [cit. 2021-07-27]. Dostupné z: <https://www.fishersci.co.uk/gb/en/scientific-products/technical-tools/summary-key-physical-data-solvents.html>
- [52] NGUYEN, Christophe. Rhizodeposition of organic C by plants: mechanisms and controls. *Agronomie* [online]. 2003, 23(5-6), 375-396 [cit. 2021-02-03]. ISSN 0249-5627. Dostupné z: doi:10.1051/agro:2003011

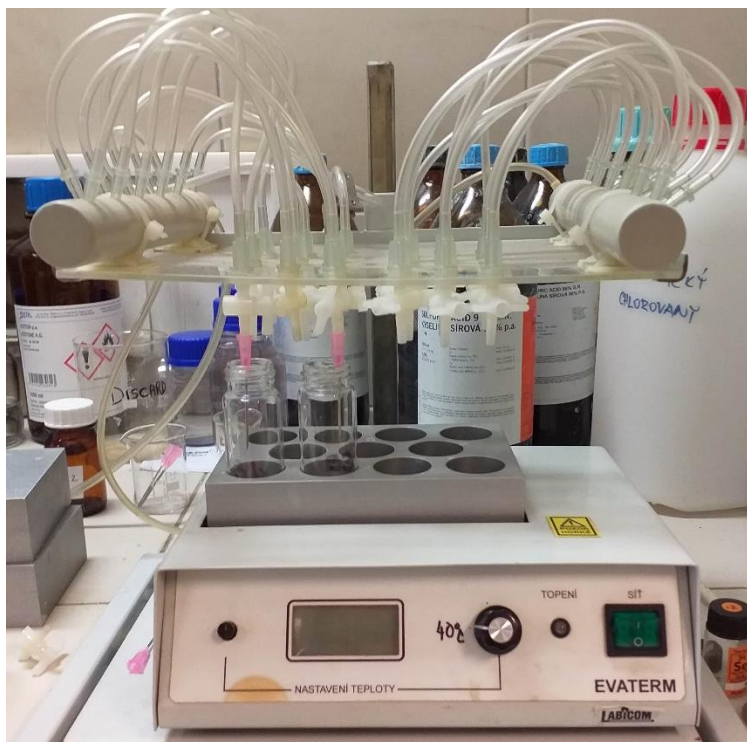
## 8 Zoznam použitých skratiek a symbolov

### Skratka

### Význam

C	uhlík
CAR/PDMS	carboxen/polydimethylsiloxane
DVB/CAR/PDMS	divinylbenzene/carboxen/polydimethylsiloxane
<i>G</i>	konduktivita
H	vodík
HTC	hydrothermal carbonization
HTT	the highest treatment temperature
$K_{fs}$	distribučná konštanta film/vzorka
KVK	kationová výmenná kapacita
N	dusík
O	kyslík
P	fosfor
pH	pôdna reakcia
POP	perzistentné organické polutanty
S	síra
SBSE	stir bar sorptive extraction

## 9 Príloha



Obrázok 22: Sušenie pod prúdom dusíka

Tabuľka 10: Celé názvy vybraných analytov pre DI-SPME uvedené na obrázku 19

Analyt	Analyt
Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	Tetradecane
2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	Dodecanal
Undecanal	1-Heptanol, 2-propyl-
Hexadecane	Z-10-Pentadecen-1-ol
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	4-tert-Butylcyclohexyl acetate
7-Acetyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetralin	Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-
Decane, 2,3,5,8-tetramethyl-	Decanal
Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester	Dodecane
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	1-Hexanol, 2-ethyl-
Pentadecane	

Tabuľka 11: Celé názvy vybraných analytov pre DI-SPME uvedené na obrázku 20

<b>Analyt</b>	<b>Analyt</b>
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	Tonalid
Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester	Dodecanal
Dodecane, 2,6,11-trimethyl-	Acetophenone
2,5-Cyclohexadiene-1,4-dione, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-	Pentadecane
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-
Tetradecane	Hexadecane
Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	Phenol, p-tert-butyl-
2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-	2,4,7,9-Tetramethyl-5-decyn-4,7-diol
1-Hexanol, 2-ethyl-	Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-
Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester	2-Nonen-1-ol, (E)-
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	Dodecane
Glutaric acid, di(isobutyl) ester	

Tabuľka 12: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia miliQ pomocou techniky HS-SPME (časť I.)

<b>Názov zlúčeniny</b>	<b>Retenčný čas (-)</b>
<b><i>Amíny</i></b>	
(2-Aziridinyethyl)amine	201; 204
Methylamine, N,N-dimethyl-	214; 215
Ethenamine, N-methylene-	300
<b><i>Ketóny</i></b>	
2,3-Butanedione	241
2-Butanone	244
2-Butanone, 3-methyl-	268
2-Pentanone	280
Methyl Isobutyl Ketone	309
2,3-Hexanedione	335
1-Penten-3-one	344
3,4-Hexanedione	345
Cyclopentanone, 2-methyl-	378
Cyclopentanone, 2-ethyl-	446; 447
2-Heptanone, 6-methyl-	451; 452
1-(4-tert-Butylphenyl)propan-2-one	751
<b><i>Étery</i></b>	
Propane, 2-ethoxy-2-methyl-	252
2,3-Dimethoxytoluene	631

Tabuľka 13: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia miliQ pomocou techniky HS-SPME (časť II.)

<i>Furany a ich deriváty</i>	
Tetrahydrofuran	257
Dibenzofuran	798
ç-Dodecalactone	1024; 1025
<i>Benzén a jeho deriváty</i>	
Benzene	272
Ethylbenzene	393; 394
<i>Aldehydy</i>	
Pentanal, 2,4-dimethyl-	384
Hexadecanal	911; 912
Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-	629; 630
<i>Alkoholy</i>	
1-Hexanol	391
1-Undecanol	757; 851
1-Hexadecanol	936; 1013
<i>Alkány</i>	
Octane, 3,5-dimethyl-	548
<i>Alkény</i>	
1-Hexene, 5-methyl-	283
2-Dodecene, (E)-	714; 715
<i>Anhydridy</i>	
2,2-Dimethylpropanoic anhydride	404; 405
<i>Pyridín a jeho deriváty</i>	
Pyridine, 3-methyl-	362; 395
<i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i>	
Octadecanoic acid	1037; 1038
Pentadecanoic acid	924; 925
Tetradecanoic acid	883; 884
Glutaric acid, di(isobutyl) ester	803
Ammonium acetate	235
<i>Deriváty fenolov</i>	
Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-	1056
<i>Nitrily</i>	
Benzonitrile	479; 480
<i>Cykloalkadiény</i>	
ç-Terpinene	496; 497
<i>Halogenderiváty</i>	
1-Iodo-2-methylundecane	785; 861
<i>Benzofenóny</i>	
Benzophenone	845; 846
<i>PAU</i>	
Fluoranthene	1034

Tabuľka 14: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia modelovej dažďovej vody pomocou techniky HS-SPME (časť I.)

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<i>Amíny</i>	
Methylamine, N,N-dimethyl-	214; 216
<i>Ketóny</i>	
2,3-Butanedione	241;242
2-Butanone	244;245
2-Butanone, 3-methyl-	269
2-Pentanone	280;281
2,3-Hexanedione	335; 336
3,4-Hexanedione	345; 346
Cyclopentanone, 2-methyl-	378; 379
Cyclopentanone, 3-methyl-	383; 384
3-Heptanone	404; 405
2-Heptanone	407
2-Hexanone, 5-methyl-	385
2-Heptanone, 6-methyl-	451; 452
Cycloheptanone	455
1-(4-tert-Butylphenyl)propan-2-one	751; 752
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	953; 954
Acetyl valeryl	369; 370
<i>Bifényly</i>	
Biphenyl	723; 724
<i>Furany a ich deriváty</i>	
Tetrahydrofuran	257; 258
Dibenzofuran	798; 799
<i>Benzén a jeho deriváty</i>	
Benzene	273
Ethylbenzene	393; 394
Benzene, (1-ethylonyl)-	850; 851
<i>Aldehydy</i>	
Butanal, 2-ethyl-	365; 366
Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-	629; 630
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	896; 897
<i>Alkoholy</i>	
2-Propanol, 2-methyl-	226; 227
2-Methyl-1-undecanol	592; 649; 650
1-Hexadecanol	936; 937

Tabuľka 15: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia modelovej dažďovej vody pomocou techniky HS-SPME (časť II.)

<i>Alkány</i>	
Butane, 2,2,3,3-tetramethyl-	283
Undecane	547; 548
Pentadecane	815; 816
Eicosane	902; 942
Dodecane, 2-methyl-	943
Heneicosane	980; 1052
<i>Azozlúčeniny</i>	
Diazene, dimethyl-	221; 340
<i>Sulfoxidy</i>	
Dimethyl Sulfoxide	382; 388
<i>Pyridín a jeho deriváty</i>	
Pyridine, 2-methyl-	362; 363
<i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i>	
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	710; 711
<i>Deriváty fenolov</i>	
Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	702; 703
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	826; 827
<i>PAU</i>	
Pyrene	1034; 1035
<i>Bicyklické zlúčeniny</i>	
Bicyclo[3.1.1]hept-3-en-2-one, 4,6,6-trimethyl-, (1S)-	625; 626

Tabuľka 16: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia dažďovej vody pomocou techniky HS-SPME (časť I.)

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<i>Amíny</i>	
Methylamine, N,N-dimethyl-	215; 217
<i>Ketóny</i>	
2-Butanone	243; 245
2-Butanone, 3-methyl-	270; 280
2,3-Hexanedione	335; 336
3,4-Hexanedione	345; 346
Cyclopentanone, 2-methyl-	378; 379
2,3-Octanedione	470
1-(4-tert-Butylphenyl)propan-2-one	751; 752
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	954
<i>Bifenyly</i>	
[1,1'-Biphenyl]-2,3'-diol, 3,4',5,6'-tetrakis(1,1-dimethylethyl)-	1103

Tabuľka 17: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia dažďovej vody pomocou techniky HS-SPME (časť II.)

<i>Furany a ich deriváty</i>	
Furan, 2-pentyl-	478; 479
<i>Benzén a jeho deriváty</i>	
Ethylbenzene	393; 394
<i>Aldehydy</i>	
Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-	630
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	896
<i>Alkoholy</i>	
1-Hexanol	392
1-Heptanol, 2-propyl-	616
trans-2-Undecen-1-ol	655
Ethanol, 2-(dodecyloxy)-	869; 870
1-Undecanol	705
1-Hexadecanol	1013
<i>Alkány</i>	
Undecane	548
Pentadecane	816
<i>Alkény</i>	
1-Octene, 2,6-dimethyl-	609
<i>Bicycklické zlúčeniny</i>	
3-Carene	497
<i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i>	
Glutaric acid, di(isobutyl) ester	804
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	711
Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	959; 960
<i>Deriváty fenolov</i>	
Phenol, p-tert-butyl-	664; 665
Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	702
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	826; 827
<i>Benzofenóny</i>	
Benzophenone	845; 846

Tabuľka 18: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia pufru o pH= 4 pomocou techniky HS-SPME (časť I.)

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<i>Étery</i>	
Propane, 2-ethoxy-2-methyl-	253
<i>Furany a ich deriváty</i>	
Dibenzofuran	799
<i>Benzén a jeho deriváty</i>	
Benzene	274
Ethylbenzene	394

Tabuľka 19: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia pufry o pH= 4 pomocou techniky HS-SPME (časť II.)

<i><b>Ketóny</b></i>	
2-Propanone, 1-methoxy-	222
2,3-Butanedione	243
2-Butanone	245; 246
2-Butanone, 3-methyl-	270
2-Pentanone	282
2,3-Hexanedione	336; 337
3,4-Hexanedione	346
2-Hexanone, 5-methyl-	385; 386
2-Heptanone, 6-methyl-	452
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	953; 954
<i><b>Aldehydy</b></i>	
Benzaldehyde, 2,5-dimethyl-	630
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	896; 897
<i><b>Alkoholy</b></i>	
1-Hexanol	392; 393
2-Propanol, 2-methyl-	228
1-Heptanol, 2-propyl-	616
1-Hexadecanol	937; 1013
<i><b>Alkány</b></i>	
Undecane	548
Pentadecane	816
Dodecane, 2-methyl-	942; 943
<i><b>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</b></i>	
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	711
Acetic acid, phenylmethyl ester	590; 591
Tetradecanoic acid	883; 884
<i><b>Deriváty fenolov</b></i>	
Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	702; 703
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	826; 827
<i><b>Bifenyly</b></i>	
[1,1'-Biphenyl]-2,3'-diol, 3,4',5,6'-tetrakis(1,1-dimethylethyl)-	1103
<i><b>Nitrily</b></i>	
Butanenitrile, 2-methyl-	302; 376
<i><b>Benzofenóny</b></i>	
Benzophenone	845; 846
<i><b>Naftalén</b></i>	
Naphthalene, 1-methyl-	681

Tabuľka 20: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia pufru o pH= 7 pomocou techniky HS-SPME

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<i>Amíny</i>	
Methylamine, N,N-dimethyl-	236; 237
<i>Ketóny</i>	
2-Butanone, 3-methyl-	272
2-Pentanone	284
2,3-Hexanedione	339; 340
3,4-Hexanedione	348; 350
Cyclopentanone, 2-methyl-	381; 382
2-Heptanone, 6-methyl-	454; 455
5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	748
1-(4-tert-Butylphenyl)propan-2-one	753; 754
7-Acetyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetralin	937
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	956
<i>Nitrozlúčeniny</i>	
Propane, 2-nitro-	309
<i>Benzén a jeho deriváty</i>	
Ethylbenzene	396; 397
<i>Aldehydy</i>	
Benzaldehyde, 2-methyl-	540
Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-	632
<i>Alkoholy</i>	
1-Hexanol	395
1-Hexadecanol	1015
<i>Alkány</i>	
Butane, 2,2,3,3-tetramethyl-	286
Heptadecane, 2,6-dimethyl-	708; 709
Pentadecane	818
<i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i>	
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	713
Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	961; 962
Glutaric acid, di(isobutyl) ester	806
<i>Deriváty fenolov</i>	
Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	704; 705
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	828; 829
<i>Bifenyly</i>	
Biphenyl	726
<i>Benzofenóny</i>	
Benzophenone	848
<i>Dioly</i>	
1,3-Cyclobutanediol, 2,2,4,4-tetramethyl-	456

Tabuľka 21: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia pufru o pH= 9 pomocou techniky HS-SPME (časť I.)

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<i>Amíny</i>	
Methylamine, N,N-dimethyl-	216; 217
<i>Ketóny</i>	
2-Butanone	245; 246
2-Butanone, 3-methyl-	270; 271
Methyl Isobutyl Ketone	311
2,3-Hexanedione	337; 338
Cyclopentanone, 2-methyl-	380; 381
2-Hexanone, 5-methyl-	386
2-Heptanone, 6-methyl-	453
2,4,6-Trimethyl-1-nonene	500; 501
Isophorone	571; 572
1-(4-tert-Butylphenyl)propan-2-one	752; 753
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	954; 955
<i>Furany a ich deriváty</i>	
Dibenzofuran	800
<i>Benzén a jeho deriváty</i>	
Ethylbenzene	395
Benzene, 1,3-dimethyl-	401
Benzene, 1,2-diethyl-	507
Benzene, 1,4-diethyl-	527
<i>Aldehydy</i>	
Benzaldehyde, 2-methyl-	538
Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-	630; 631
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	897
<i>Alkoholy</i>	
2-Nonen-1-ol, (E)-	656; 657
1-Undecanol	706
1-Hexadecanol	1014
<i>Alkány</i>	
Undecane	549; 550
Dodecane	610
Decane, 2,6,8-trimethyl-	837; 838
Pentadecane	817
Dodecane, 2-methyl-	981; 982

Tabuľka 22: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia pufru o pH= 9 pomocou techniky HS-SPME (časť II.)

<i>Alkény</i>	
1-Octene, 6-methyl-	575; 576
<i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i>	
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	712
Glutaric acid, di(isobutyl) ester	804
<i>Deriváty fenolov</i>	
Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-6-methyl-	703; 704
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	827; 828
<i>Bifenyly</i>	
Biphenyl	724; 725
<i>Benzofenóny</i>	
Benzophenone	846; 847
<i>Étery</i>	
Propane, 1,2-dimethoxy-	495; 497

Tabuľka 23: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia miliQ vody s vplyvom vysol'ovania pomocou techniky HS-SPME (časť I.)

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<i>Amíny</i>	
Methylamine, N,N-dimethyl-	214; 233
Ethenamine, N-methylene-	300; 301
<i>Ketóny</i>	
2,3-Butanedione	241; 242
2-Butanone	244
2-Butanone, 3-methyl-	269
2-Pentanone	280; 281
2,3-Hexanedione	335; 336
3,4-Hexanedione	345; 346
Cyclopentanone, 2-methyl-	378; 379
3-Heptanone	404; 405
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	953; 954
<i>Étery</i>	
2,3-Dimethoxytoluene	631
<i>Furany a ich deriváty</i>	
Dibenzofuran	799
ç-Dodecalactone	1025
<i>Benzén a jeho deriváty</i>	
Benzene	273
Ethylbenzene	393; 394

Tabuľka 24: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia miliQ vody s vplyvom vysolovania pomocou techniky HS-SPME (časť II.)

<i>Aldehydy</i>	
Benzaldehyde	465
Benzaldehyde, 2,5-dimethyl-	629
<i>Alkoholy</i>	
1-Heptanol, 2-propyl-	616
<i>Cycloalkány</i>	
Cyclotetradecane	852
<i>Alkény</i>	
1-Octene, 6-methyl-	574; 575
<i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i>	
Octadecanoic acid	1038
Benzoic acid, 2-hydroxy-, 2-methylbutyl ester	813; 814
<i>Deriváty fenolov</i>	
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	826; 827
<i>Nitrily</i>	
Butanenitrile, 3-methyl-	305; 306
<i>Benzofenóny</i>	
Benzophenone	845; 846

Tabuľka 25: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia modelovej dažďovej vody s vplyvom vysolovania pomocou techniky HS-SPME (časť I.)

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<i>Amíny</i>	
Methylamine, N,N-dimethyl-	216
Ethenamine, N-methylene-	301
<i>Ketóny</i>	
2,3-Butanedione	242; 243
2-Butanone	245
2-Pentanone	282
2,3-Hexanedione	336; 337
3,4-Hexanedione	346
Cyclopentanone, 2-methyl-	379; 380
3-Heptanone	405
2-Heptanone, 6-methyl-	452
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	954
<i>Furany a ich deriváty</i>	
Dibenzofuran	799
<i>Benzén a jeho deriváty</i>	
Benzene, 1,2,3-trimethyl-	487
Ethylbenzene	394

Tabuľka 26: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia modelovej dažďovej vody s vplyvom vysoľovania pomocou techniky HS-SPME (časť II.)

<i>Aldehydy</i>	
Benzaldehyde	465; 466
Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-	630
<i>Alkoholy</i>	
2-Propanol, 2-methyl-	227
1-Heptanol, 2-propyl-	616
<i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i>	
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	<b>711</b>
Benzoic acid, 2-hydroxy-, 2-methylbutyl ester	<b>814</b>
Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester	<b>871</b>
Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	960
<i>Deriváty fenolov</i>	
Phenol, p-tert-butyl-	<b>665</b>
Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	703
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	827
<i>Benzofenóny</i>	
Benzophenone	846

Tabuľka 27: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia dažďovej vody s vplyvom vysoľovania pomocou techniky HS-SPME (časť I.)

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<i>Amíny</i>	
Methylamine, N,N-dimethyl-	215; 216; 217
<i>Ketóny</i>	
2,3-Butanedione	<b>242</b>
2-Butanone	245
2-Butanone, 3-methyl-	269; 270
2-Pentanone	281
2,3-Hexanedione	336
Cyclopentanone, 2-methyl-	379
2-Heptanone	407
Cyclopentanone, 2-ethyl-	447
2-Octanone	476
2-Decanone	604
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	954
<i>Furany a ich deriváty</i>	
Dibenzofuran	799
Furan, 2-pentyl-	478
<i>Benzén a jeho deriváty</i>	
Ethylbenzene	394

Tabuľka 28: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhlia dažďovej vody s vplyvom vysolovania pomocou techniky HS-SPME (časť II.)

<i>Aldehydy</i>	
Benzaldehyde	465
Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-	629; 630
Hexanal, 2-ethyl-	453
Pentanal	287
<i>Alkoholy</i>	
1-Hexanol	392
2-Propanol, 2-methyl-	227
2-Decen-1-ol	655
<i>Alkány</i>	
Decane	548
<i>Nitrily</i>	
Butanenitrile, 2-methyl-	301
<i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i>	
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	711
Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	959
<i>Deriváty fenolov</i>	
Phenol, p-tert-butyl-	664
Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-5-methyl-	702
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	826
<i>Benzofenóny</i>	
Benzophenone	845

Tabuľka 29: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhlia pufru o pH=4 s vplyvom vysolovania pomocou techniky HS-SPME (časť I.)

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<i>Ketóny</i>	
2-Butanone, 3-methyl-	270
5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (E)-	746
2,3-Hexanedione	336
3,4-Hexanedione	346
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	954
<i>Anhydride</i>	
2,2-Dimethylpropanoic anhydride	405
<i>Furany a ich deriváty</i>	
Furan, 2-pentyl-	479
Dibenzofuran	799
<i>Benzén a jeho deriváty</i>	
Benzene, 1,1'-(1,1,2,2-tetramethyl-1,2-ethanediyl)bis-	928
Ethylbenzene	394

Tabuľka 30: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia pufru o pH=4 s vplyvom vysoľovania pomocou techniky HS-SPME (časť II.)

<i>Aldehydy</i>	
Benzaldehyde	465
4,8,12-Tetradecatrienal, 5,9,13-trimethyl-	920
Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-	630
<i>Alkoholy</i>	
1-Butanol, 3-methyl-	326
1-Hexanol	392
<i>(Cyclo) alkány</i>	
Cyclotetradecane	852
Decane, 2,6,8-trimethyl-	837
Butane, 2,2,3,3-tetramethyl-	284
<i>Alkény</i>	
2-Octene, (Z)-	342
<i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i>	
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	711
Benzoic acid, 2-hydroxy-, 2-methylbutyl ester	814
Butanoic acid, 3-methyl-	363
Pentanoic acid, 4-methyl-	437; 438
Dodecanoic acid	794
Tetradecanoic acid	884
Pentadecanoic acid	925
n-Hexadecanoic acid	965
<i>Deriváty fenolov</i>	
Phenol, p-tert-butyl-	665
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	826; 827
<i>Nitrozlúčeniny</i>	
Propane, 2-nitro-	307
<i>Nitrily</i>	
Butanenitrile, 2-methyl-	301; 302
<i>Benzofenóny</i>	
Benzophenone	845; 846
<i>Dioxíny</i>	
p-Dioxin, 2,3-dihydro-5-methyl-	285

Tabuľka 31: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia pufru o pH=7 s vplyvom vysoľovania pomocou techniky HS-SPME (časť I.)

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<i>Amíny</i>	
Methylamine, N,N-dimethyl-	236; 251
<i>Ketóny</i>	
2-Butanone	248
2,3-Hexanedione	339
Cyclopentanone, 2-methyl-	382
2-Heptanone, 6-methyl-	455
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	956
<i>Benzén a jeho deriváty</i>	
p-Xylene	403
<i>Aldehydy</i>	
Benzaldehyde	468
Benzaldehyde, 2-methyl-	540
Hexadecanal	914
4,8,12-Tetradecatrienal, 5,9,13-trimethyl-	922
Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-	632
<i>Alkoholy</i>	
1-Pentanol	328
1-Pentanol, 4-methyl-2-propyl-	501
1-Dodecanol	760
<i>(Cyklo) alkány</i>	
Cyclobutane, 1,2-diethyl-	345
Cyclotetradecane	854
Heptacosane	983
<i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i>	
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	713
Benzoic acid, 2-hydroxy-, 2-methylbutyl ester	816
Isopropyl palmitate	990
Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	962
<i>Deriváty fenolov</i>	
Phenol, p-tert-butyl-	667
Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-4-methyl-	705
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	829
<i>Naftalén</i>	
Naphthalene, 1-methyl-	683
<i>Benzofenóny</i>	
Benzophenone	848
<i>Dioxíny</i>	
p-Dioxin, 2,3-dihydro-5-methyl-	288

Tabuľka 32: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhlia pufru o pH=9 s vplyvom vysolovania pomocou techniky HS-SPME (časť I.)

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<i>Amíny</i>	
Methylamine, N,N-dimethyl-	217; 218; 219
<i>Ketóny</i>	
2,3-Butanedione	244
2-Butanone	246
2-Butanone, 3-methyl-	270; 271
2,3-Pentanedione	286
2,3-Hexanedione	337; 338
3,4-Hexanedione	347
Cyclopentanone, 2-methyl-	380; 381
2-Hexanone, 5-methyl-	387
2-Heptanone, 6-methyl-	453
Cycloheptanone	457
Isophorone	572
<i>Benzén a jeho deriváty</i>	
Ethylbenzene	395
Benzene, 1,3-dimethyl-	401
<i>Aldehydy</i>	
Benzaldehyde	467
Benzaldehyde, 3-methyl-	539; 548
Benzaldehyde, 2,4-dimethyl-	631
4,8,12-Tetradecatrienal, 5,9,13-trimethyl-	921
<i>Alkoholy</i>	
2-Nonen-1-ol, (E)-	657
1-Hexanol	394
1,3-Cyclobutanediol, 2,2,4,4-tetramethyl-	455
1-Dodecanol	758
1-Heptanol, 2-propyl-	617
<i>Alkány</i>	
Undecane	667
Butane, 2,2,3,3-tetramethyl-	284
<i>Étery</i>	
Ether, 6-methylheptyl vinyl	499

Tabuľka 33: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia pufru o pH=9 s vplyvom vysoľovania pomocou techniky HS-SPME (časť II.)

<i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i>	
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	712
<i>Deriváty fenolov</i>	
Phenol, p-tert-butyl-	666
Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-5-methyl-	704
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	828
<i>Benzofenóny</i>	
Benzophenone	847

Tabuľka 34: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia miliQ vody pomocou techniky DI-SPME

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<i>Amíny</i>	
Methylamine, N,N-dimethyl-	259;280
<i>Ketóny</i>	
1-(4-tert-Butylphenyl)propan-2-one	751
2-Butanone	243; 244
2-Butanone, 3-methyl-	267; 269
2,3-Hexanedione	335; 336
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	953; 954
<i>Benzén a jeho deriváty</i>	
Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	719
Benzene, 1,2-dimethoxy-	577
<i>Sulfoxidy</i>	
Dimethyl Sulfoxide	388; 392
<i>Pyridín</i>	
Pyridine	321; 323
<i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i>	
1,2-Ethandiol, monoacetate	388
Glutaric acid, di(isobutyl) ester	803
Octadecanoic acid	1038
<i>Nitrily</i>	
Benzonitrile	481
<i>Benzofenóny</i>	
Benzophenone	845

Tabuľka 35: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia modelovej dažďovej vody pomocou techniky DI-SPME

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<b><i>Ketóny</i></b>	
2-Butanone	252; 257
2,3-Hexanedione	341; 344
3,4-Hexanedione	350; 354
Cyclopentanone, 2-methyl-	386
1-(4-tert-Butylphenyl)propan-2-one	751; 752
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	954
Acetyl valeryl	377
<b><i>Furany a ich deriváty</i></b>	
Tetrahydrofuran	265; 276
<b><i>Benzén a jeho deriváty</i></b>	
Benzene	280
Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	719
Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	959; 960
<b><i>Aldehydy</i></b>	
Benzaldehyde, 2,5-dimethyl-	630;631
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	896
<b><i>Alkény</i></b>	
3-Tridecene, (Z)-	604
<b><i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i></b>	
Propanoic acid, 2-methyl-, 2,2-dimethyl-1-(2-hydroxy-1-methylethyl)propyl ester	702
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	711
<b><i>Deriváty fenolov</i></b>	
Phenol, p-tert-butyl-	665
Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-6-methyl-	703
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	827
<b><i>Benzofenóny</i></b>	
Benzophenone	846
<b><i>Pyridín</i></b>	
Pyridine	327;328

Tabuľka 36: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia dažďovej vody pomocou techniky DI-SPME

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<b><i>Ketóny</i></b>	
Methyl Isobutyl Ketone	316; 323
2-Butanone	245; 252
2,3-Hexanedione	340; 341
Cyclopentanone, 2-methyl-	380; 382
1-(4-tert-Butylphenyl)propan-2-one	751
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	954
<b><i>Furany a ich deriváty</i></b>	
2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-	802
<b><i>Benzén a jeho deriváty</i></b>	
Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	719
<b><i>Aldehydy</i></b>	
Benzaldehyde, 2,5-dimethyl-	632
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	896
<b><i>Alkoholy</i></b>	
2-Nonen-1-ol, (Z)-	553
1-Decanol	650
<b><i>Étery</i></b>	
Diethylene glycol monododecyl ether	980
Ethanol, 2-(dodecyloxy)-	870
<b><i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i></b>	
Propanoic acid, 2-methyl-, 2,2-dimethyl-1-(2-hydroxy-1-methylethyl)propyl ester	701
Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	959; 960
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	711; 712
<b><i>Deriváty fenolov</i></b>	
Phenol, p-tert-butyl-	665
Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-5-methyl-	702
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	827
Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-	1056
<b><i>Benzofenóny</i></b>	
Benzophenone	845

Tabuľka 37: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia pufru o pH=4 pomocou techniky DI-SPME

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<b><i>Ketóny</i></b>	
2,3-Butanedione	249
2-Butanone	255
2,3-Pentanedione	286
2-Pentanone	283
2,3-Hexanedione	339
1-(4-tert-Butylphenyl)propan-2-one	751
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	954
<b><i>Furany a ich deriváty</i></b>	
2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-	802
Furan-2-carbonyl chloride, tetrahydro-	528
<b><i>Benzén a jeho deriváty</i></b>	
Benzene	281
Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	718
<b><i>Aldehydy</i></b>	
Propanal, 2-methyl-	320
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	896
Benzaldehyde, 2,5-dimethyl-	630
<b><i>Nitrily</i></b>	
Benzonitrile	482
<b><i>Sulfoxidy</i></b>	
Dimethyl Sulfoxide	401
<b><i>Sulfidy</i></b>	
N-Morpholinomethyl-isopropyl-sulfide	943
<b><i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i></b>	
Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	960
Octadecanoic acid	1038
Dodecanoic acid	794
n-Decanoic acid	695
Nonanoic acid	641
<b><i>Deriváty fenolov</i></b>	
Phenol, p-tert-butyl-	665
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	826; 827
<b><i>Benzofenóny</i></b>	
Benzophenone	845; 846

Tabuľka 38: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia pufru o pH=7 pomocou techniky DI-SPME

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<b><i>Ketóny</i></b>	
2-Butanone	254
2-Butanone, 3-methyl-	276
Methyl Isobutyl Ketone	321
2,3-Hexanedione	344
5,9-Undecadien-2-one, 6,10-dimethyl-, (Z)-	747
3,4-Hexanedione	355
Isophorone	573
Methanone, (4-methylphenyl)phenyl-	903
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	956
<b><i>Benzén a jeho deriváty</i></b>	
Benzene	283
Benzene, 1,2,3-trimethoxy-5-methyl-	720
<b><i>Aldehydy</i></b>	
Benzaldehyde	472
Benzaldehyde, 2,5-dimethyl-	632
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	898
<b><i>Sulfidy</i></b>	
N-Morpholinomethyl-isopropyl-sulfide	945
<b><i>Isokyanáty</i></b>	
Cyclohexane, isocyanato-	494
<b><i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i></b>	
Nonanoic acid	642
n-Decanoic acid	697
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	713
Dodecanoic acid	796
Benzenepropanoic acid, 3,5-bis(1,1-dimethylethyl)-4-hydroxy-, methyl ester	961
<b><i>Deriváty fenolov</i></b>	
Phenol, p-tert-butyl-	667
Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-6-methyl-	704
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	828
Phenol, 4,4'-(1-methylethylidene)bis-	1058
<b><i>Pyridín</i></b>	
Pyridine	330
<b><i>Benzofenóny</i></b>	
Benzophenone	848
<b><i>Furany a ich deriváty</i></b>	
2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-	804
<b><i>Nitrily</i></b>	
Benzonitrile	484

Tabuľka 39: Zoznam vybraných analytov výluhu biouhľia pufru o pH=9 pomocou techniky DI-SPME

Názov zlúčeniny	Retenčný čas (-)
<b><i>Ketóny</i></b>	
2,3-Hexanedione	338
2-Butanone	246; 248
2-Oxazolidinone, 3-amino-5-(4-morpholinylmethyl)-	944
2-Pentanone	283
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	955
3,4-Hexanedione	347
Cyclopentanone, 2-methyl-	380; 381
Ethanone, 2,2-dimethoxy-1,2-diphenyl-	947
Isophorone	572
<b><i>Benzén a jeho deriváty</i></b>	
Benzene	277; 283
<b><i>Aldehydy</i></b>	
3,5-di-tert-Butyl-4-hydroxybenzaldehyde	897
Benzaldehyde, 2,5-dimethyl-	631
<b><i>Alkoholy</i></b>	
1-Decanol	651
<b><i>Nitrily</i></b>	
Benzonitrile	482
<b><i>Karboxylové kyseliny, ich estery a soli</i></b>	
Propanoic acid, 2-methyl-, 2,2-dimethyl-1-(2-hydroxy-1-methylethyl)propyl ester	702
Propanoic acid, 2-methyl-, 3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyl ester	712
Propanoic acid, 2-methyl-, 1-(1,1-dimethylethyl)-2-methyl-1,3-propanediyl ester	815
Dodecanoic acid	795
<b><i>Deriváty fenolov</i></b>	
Phenol, p-tert-butyl-	666
Phenol, 2-(1,1-dimethylethyl)-6-methyl-	703
Phenol, 4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-	827
<b><i>Furany</i></b>	
2(4H)-Benzofuranone, 5,6,7,7a-tetrahydro-4,4,7a-trimethyl-	803