VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV FYZIKÁLNÍ A SPOTŘEBNÍ CHEMIE
INSTITUTE OF PHYSICAL AND APPLIED CHEMISTRY

STUDIUM A CHARAKTERIZACE ORGANICKÝCH LÁTEK VE VZORKU BIOUHLU

STUDY AND CHARACTERIZATION OF ORGANIC SUBSTANCES IN A BIOCHAR SAMPLE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE — **Beáta Vojáčková**
AUTHOR

VEDOUCÍ PRÁCE — **Ing. Vojtěch Enev, Ph.D.**
SUPERVISOR

BRNO 2021

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
FAKULTA CHEMICKÁ

Zadání bakalářské práce

Číslo práce:	FCH-BAK1677/2020	Akademický rok:	2020/21
Ústav:	Ústav fyzikální a spotřební chemie		
Studentka:	**Beáta Vojáčková**		
Studijní program:	Chemie a chemické technologie		
Studijní obor:	Chemie pro medicínské aplikace		
Vedoucí práce:	**Ing. Vojtěch Enev, Ph.D.**		

Název bakalářské práce:

Studium a charakterizace organických látek ve vzorku biouhlu

Zadání bakalářské práce:

Navrhnout a realizovat metodu izolace organické hmoty obsažené ve vzorku biouhlu s ohledem na půdní ekosystém.
Vypracovat aktuální literární rešerši na téma izolace a studia organické hmoty biouhlu.
Na základě vypracované literární rešerše navrhnout a realizovat experimentální činnost, která by vedla k objektivnímu studiu organické hmoty biouhlu v půdním prostředí.
Optimalizovat metodu izolace organické hmoty z hlediska použitého extrakčního činidla a purifikačních kroků.
Následně podrobit základní fyzikálně–chemické charakterizaci nativní biouhel a získané organické frakce.
Diskutovat získané experimentální výstupy, které by vedly k hlubšímu pochopení vlivu aplikovaného biouhlu do půdního ekosystému.

Termín odevzdání bakalářské práce: 30.7.2021:

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

Beáta Vojáčková student(ka)	Ing. Vojtěch Enev, Ph.D. vedoucí práce	prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc. vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2021

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
děkan

ABSTRAKT

Tato bakalářská práce charakterizuje biouhel z fyzikálně-chemického hlediska. Teoretická část pojednává o biouhlu, jakožto půdním kondicionéru, jeho vlasnostech, použití, výrobě a v neposlední řadě jeho vlivu na své okolí. Pro lepší charakterizaci organických a anorganických látek, byl použit fosfátový pufr, jenž zajišťuje jejich specifickou extrakci vlivem neutrálního pH. Druhou cestou je využití dešťové vody, která simuluje podmínky půdního prostředí. V experimentální části jsou diskutovány, jak přečištěné vzorky extrahované pufrem, tak vzorky s dešťovou vodou, které byly podrobeny měření pH a konduktivity, termogravimetrické analýze (TGA), elementární analýze (EA) a infračervené spektrometrii s Fouierovou transformací (FTIR-ATR). Pomocí termogravimetrie byla stanovena vlhkost a obsah popela, který pro nás představuje anorganický nespalitelný podíl. Na základě stanoveného obsahu popela a vlhkosti byly extrakční výtěžky přepočteny na bezpopelové hm. %. Výsledky EA nám poskytly informace o obsahu biogenních prvků a základních fyzikálně-chemických charakteristik v biouhlu. Naproti tomu, metoda FTIR definovala přítomnost jednotlivých funkčních skupin a specifických konstitučních jednotek přítomných v extraktech. Tyto informace nám umožňují lepší pochopení environmentálního vlivu biouhlu na půdní ekosystém.

KLÍČOVÁ SLOVA

biouhel, extrakce, dešťová voda, pufr, půda, organická hmota, TGA, EA, FTIR-ATR

ABSTRACT

This bachelor thesis characterizes biochar from a physico-chemical point of view. The theoretical part deals with biochar as a soil conditioner, its properties, use, production, and last but not least, effect of its sorroundings. For better characterization of organic and inorganic matter a phosphate buffer was used. This buffer ensures their specific extraction due to a neutral pH. The second path is to use rainwater, which simulates the condition of the soil environment. In the experimental part are discussed both; purified buffer-extracted samples and rainwater samples, which were studied by thermogravimetric analysis (TGA), elemental analysis (EA) and by infrared spectroscopy with Fouier transform (FTIR-ATR). Conductivity and pH were also measured. Moisture and ash content, which represent the inorganic non-combustible fraction, were determined using thermogravimetry. The extraction yields were converted to ashless wt. % based on these values. Results of EA provided us with information on the content of biogenic elements and basic physico-chemical characteristics of biochar. In contrast, the FTIR method defined the presence of individual functional groups and specific constitutive units, which are present in the extracts. This information allows us to better understand the environmental impact of biochar on the soil ecosystem.

KEY WORDS

biochar, extraction, rainwater, buffer, soil, organic matter, TGA, EA, FTIR-ATR

VOJÁČKOVÁ, Beáta. *Studium a charakterizace organických látek ve vzorku biouhlu.* Brno, 2021. Dostupné také z: https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/131385. Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Vojtěch Enev.

PROHLÁŠENÍ

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

……...
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Mé poděkování patří vedoucímu práce Ing. Vojtěchovi Enevovi, Ph.D za jeho odborné vedení, pomoc, ochotu a pochopení. Také bych chtěla poděkovat mé rodině za podporu při studiu.

OBSAH

ÚVOD **7**
1 TEORETICKÁ ČÁST **8**
1.1 Historie Biouhlu 8
1.2 Biouhel dnes 8
1.2.1 Fyzikální vlastnosti *8*
1.2.2 Chemické vlastnosti *9*
1.2.3 Použití *10*
1.3 Výroba 10
1.3.1 Hydrotermální karbonizace *11*
1.3.2 Torrefakce *11*
1.3.3 Zplyňování *12*
1.3.4 Pyrolýza *12*
1.4 Matrice pro výrobu 13
1.5 Obsah organických látek 13
1.5.1 Struktura *14*
1.6 Vliv biouhlu 14
1.6.1 Rostlinná produkce *15*
1.6.2 Půdní mikroorganismy a půdní biota *15*
1.6.3 Emise skleníkových plynů *15*
1.6.4 Půda *16*
1.6.5 Úrodnost půdy *16*
1.7 Interakce biouhlu s kontaminanty 16
1.7.1 Interakce s organickými sloučeninami *17*
1.7.2 Interakce s anorganickými sloučeninami *17*
2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY **18**
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST **20**
Chemikálie a materiály 20
Přístroje a pomůcky 20
3.1 Fyzikálně-chemická charakterizace biouhlu a organických frakcí 20
3.1.1 Termogravimetrická analýza *21*
3.1.2 Elementární analýza *21*

3.2 Metody ... 22
3.2.1 Extrakce organických složek biouhlu ... 22
3.2.2 Purifikace vzorků extrahovaných fosfátovým pufrem ... 22
3.2.3 Lyofilizace roztoků ... 23
3.2.4 Infračervená spektroskopie s Fouierovou transformací ... 23
4 VÝSLEDKY A DISKUZE ... 24
4.1 pH a konduktivita ... 24
4.2 Organický podíl vzorků ... 26
4.3 Elementární a TG analýza ... 28
4.4 Infračervená spektrometrie s Fouierovou transformací ... 31
4.4.1 Vzorky extrahované pufrem ... 31
4.4.2 Vzorky s dešťovou vodou ... 33
ZÁVĚR ... 35
SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ ... 37
SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK ... 41

ÚVOD

Základní produkt pyrolýzy biouhel, se stal zajímavým objektem výzkumu, díky jeho vlastnostem jako je velikost pórů, pH a biokompatibilita s půdním ekosystémem. Jeho aplikace do půdy za účelem sekvestrace uhlíku a vylepšení její úrodnosti má však svá ale. Původní materiál, ze kterého je biouhel vyroben může obsahovat toxické látky, což je způsobeno například kontaminací z odpadních a čistírenských kalů. Tato skutečnost zapříčiňuje přítomnost těchto toxických látek v rostlinách a ovlivňuje jejich další použití. Jeho chemické i fyzikální vlastnosti se odvíjí od způsobu výroby a materiálu, ze kterého je vyroben. Pro výzkum byl použit biouhel Káňa, z nadace „Každé kilo se počítá“, vyrobený v České republice. Tato nadace se věnuje právě snížení uhlíkové stopy a zúrodňování půdy. Biouhel by mohl zlepšit současné i budoucí hospodaření s rostlinami v různých odvětvích, aniž by docházelo k nepříznivým účinkům na zdraví lidí a zvířat. Důležité je také zmínit, že biouhel se vyrábí z odpadního materiálu, který je součástí odpadu mnoha velkým firem. Proto by jeho začlenění do procesů výroby mohlo zlepšit nakládání s odpady, které jsou v těchto průmyslových odvětvích produkovány a tím výrazně zlepšit dopady na životní prostředí.

Bakalářská práce je zaměřena na základní fyzikálně-chemickou charakterizaci biouhlu s ohledem na stanovení obsahu organických látek, které se mohou uvolňovat do půdního prostředí. Pro hlubší pochopení této problematiky byly použity dvě cesty. Nejprve působení dešťové vody, jakožto simulaci podmínek v půdním prostředí a následně použití pufru. Díky pufru byla provedena extrakce organických látek, kterou neutrální pH umožňuje. Pro získání reprezentativního vzorku organické hmoty, byly uskutečněny purifikační kroky pomocí směsi kyseliny chlorovodíkové a fluorovodíku. Dále byla provedena dialýza prostřednictvím celulózových membrán.

K fyzikálně-chemické charakterizaci byla použita elementární (EA) a termogravimetrická analýza (TG). Na závěr byly vzorky charakterizovány pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací. Tyto metody nám poskytují dobrý přehled o obsahu a povaze anorganických a organických sloučenin, vyskytujících se v biouhlu.

Teoretická část bakalářské práce se věnuje jeho základním vlastnostem, použití a výrobě. Dále je také práce zaměřena na vliv biouhlu z hlediska jeho environmentálního použití.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Historie Biouhlu

Část organického uhlíku v nejrůznějších půdách pochází z požárů. Při nich se většina biomasy promění v popel, čili nespalitelné anorganické látky, část ale nedodoutná a zbyde jako černý uhel. Tento ne zcela spálený materiál je výsledkem neřízené „přírodní“ pyrolýzy, která probíhá tam, kde se během lesního požáru v požářišti nacházejí místa s omezeným přístupem vzduchu. Týká se to jak stepí v černozemních oblastech, tak i lesů [1]. Produkce biouhlu byla v egyptských společnostech po 70 století využívanou praxí. Zdá se však, že výroba biouhlu nebyla jejich hlavním cílem. Egypťané používali tekuté dřevěné dehty k balzamování těl svých mrtvých. Používání biouhlu jako úpravy půdy bylo poprvé zahájeno před 2 500 lety v Jižní Americe [2].

Lidé si blahodárných účinků uhlu v půdách všimli v tropických oblastech. V místech, kde spalovali odpadní biomasy a kde se vyskytovaly požáry, nenechali vše dodoutnat a místo toho míchali nedohořený uhel s další biomasou a vytvořili tím antropogenní, velice úrodné půdy, v Brazílii nazývané dnes portugalsky „Terrapreta“ (půda černá). Tyto půdy tam existují dodnes, a na rozdíl od půd přírodních, které se po odlesnění promění v neúrodný písek, jsou černé a úrodné doposud [1]. Rozbory prokázaly, že „Terrapreta“ je ve srovnání s „klasickými“ pralesními půdami bohatší na fosfor, vápník, síru a dusík, obsahuje nesrovnatelně více organické hmoty, vyniká schopností zadržet vláhu i živiny a když je obdělávána šetrným způsobem, udrží si svoji úrodnost neuvěřitelně dlouho [3].

Vzhledem k mnoha výhodám biouhlu bylo na celém světě zavedeno mnoho výzkumů a iniciativ zaměřených na jeho rozvoj s cílem rozšířit znalosti a spolupráci na studium biouhlu a jeho environmentálních aplikacích [2].

1.2 Biouhel dnes

Přestože se pojem „biouhel“ používá dlouho, jako odborný termín byl zaveden nedávno. Je to produkt s pórovitou strukturou bohatý na uhlík, který je získán například po pyrolýze organické biomasy. Elementární složení a strukturní konfigurace biouhlu silně koreluje s teplotou, úrovní ohřevu a zachování jednotného času při jeho výrobě. Používá se hlavně ke zvýšení obsahu živin v půdě a k sekvestraci uhlíku z tohoto prostředí [4].

1.2.1 Fyzikální vlastnosti

Fyzikální vlastnosti biouhlu závisí nejenom na výchozí biomase, ale také na způsobu, jakým je biouhel vyroben. (karbonizace, pyrolýza aj.). Stupeň změny původní struktury biomasy, mikrostrukturní přeskupení a opotřebení, to všechno závisí na podmínkách zpracování [5].

Systém rozdělení velikostí pórů aktivního uhlíku je dlouho uznáván jako důležitý faktor pro průmyslové aplikace. Je logické, že tato fyzikální resp. morfologická vlastnost biouhlu je důležitá pro jeho chování v půdních podmínkách. Plocha povrchu závisí na velikosti pórů, které se dělí na mikro póry menší než 2 nm, mezo póry o velikosti 2 až 50 nm a makro póry

větší než 50 nm. Mikro póry nejvíce přispívají k velikosti specifického povrchu biouhlu a jsou zodpovědné za vysoké adsorpční schopnosti molekul malých rozměrů, jako jsou plyny a běžná rozpouštědla. Makro póry jsou důležité pro prorůstání kořenů půdou a jako stanoviště pro širokou škálu půdních mikroorganismů tzn. fytoedafonu, kam z pravidla řadíme řasy, sinice bakterie, aktinomycety a houby, ale i některé zástupce zooedafonu (heterotrofních prvoků) [5]. Uhlík a další živiny podporují růst ekto- a endomykorhizálních hub a také růst gram- pozitivních anaerobních bakterií, které produkují organické kyseliny. Přítomnost mykorhizálních hub podporuje zadržování živin a vody a také chrání plodiny před různými chorobami [6].

Pórovitost biouhlu se mění v důsledku unikajících těkavých plynů během procesu karbonizace, a tak se mění i celkový měrný povrch biomasy. Velká plocha povrchu je spojena s řadou dalších bio charakteristik (např. výměnná kapacita kationtů nebo kapacita zadržování vody), a proto je důležitá pro řadu aplikací biouhlu. Pro biouhly z pyrolýzy je charakteristický velký specifický povrch, naproti tomu biouhly z karbonizace mají tuto plochu velmi malou [7].

V případě biouhlu můžeme pozorovat dva typy hustoty: hustotu částic a objemovou či zdánlivou hustotu. Hustota částic je hustota na molekulární úrovni, vztahující se ke struktuře uhlíku. Objemová hustota určuje hodnotu konzistence materiálu zahrnující dutiny a póry. Zvýšení hustoty částic je často doprovázeno snížením objemové hustoty, zatímco se během pyrolýzy vyvíjí poréznost. To však neplatí vždy. Objemová hustota se s porézností také zvyšuje, a to při teplotách pyrolýzy do 800 °C. Při zvýšení nad 900 °C se objemová hustota zvyšuje a poréznost snižuje v důsledku slinování. Hustota částic slouží jako přibližný indikátor nejvyšší použitelné teploty pro biouhel, bez ohledu na jeho předchozí výzkum [5].

Stupeň hydrofilnosti či hydrofobnosti biouhlů ovlivňují dva hlavní procesy, které se vyskytují během pyrolýzy: pokles funkčních skupin mění afinitu materiálu a zvýšení poréznosti mění množství vody, které může být sorbováno, ať už máme na mysli na povrch biouhlu či do jeho objemu. Hydrofobita je výsledkem alifatických povrchových funkčních skupin. Ty jsou eliminovány okolo teplot 400 až 500 °C. Hydrofilita neošetřené biomasy je jedním z důvodů, proč může vnější skladování vést ke strukturální a mikrobiální degradaci. Schopnost materiálu zadržovat vodu závisí mimo jiné na poréznosti a propojení pórů. Lze očekávat, že biouhly produkované při vysoké teplotě (bráno do 900 °C) budou mít ve struktuře více vody. I když mají nízkoteplotní biouhly porézní strukturu, nemusí být přístupné z důvodu menší velikosti pórů, jejich menší propojenosti a zbývajícím dehtovým složkám, které je ucpávají [7].

1.2.2 Chemické vlastnosti

Každý biouhel má odlišné chemické vlastnosti, jako je pH a koncentrace různých prvků nebo živin (např. uhlík, kyslík, fosfor, draslík, vápník…). Tyto vlastnosti jsou opět závislé na surovinách, ze kterých biouhel pochází a na výrobní teplotě. Obecně, jsou biouhly z mořských řas, hnoje a zbytků plodin bohatší na živiny, mají vyšší pH a méně stabilní uhlík, než biouhly vyrobené ze surovin bohatých na lignocelulózu jako je dřevo. Dalším důvodem snížení pH biouhlu může být přítomnost negativně nabitých fenolových, karboxylových a hydroxylových

skupin na jeho povrchu [8]. Biouhly ze stejné suroviny, vyrobené za vysokých teplot (>400 °C), pravděpodobně mají větší hodnoty pH, než za nízkoteplotní výroby (<400 °C) [9].

Vysoká míra aplikace biouhlu do půdy může nepříznivě ovlivnit rostliny citlivé na sůl. To souvisí s elektrickou vodivostí, která je úměrná množství a povaze solí rozpustných v roztoku biouhlu. Roztoky s vyšší koncentrací solí mají větší schopnost vést elektrický proud. Podobně jako u pH závisí elektrická vodivost také na surovině a teplotě pyrolýzy. Biouhly produkované při vyšších teplotách mají obecně vyšší hodnoty měrné vodivosti. Vodivost závisí také na obsahu popela v biouhlu. Biouhly ze dřeva a papíru mají obecně nižší hodnoty elektrické vodivosti než biouhly z hnoje [9].

Poměry H/C a O/C mají tendenci být nejvyšší u biouhlů vyrobených za nízkých teplot a vznikajících ve velmi krátkých intervalech ohřevu. Biouhlům, které jsou vyráběny nad 350 °C, dominují aromatické uhlovodíky (aryly) s nízkým poměrem H/C. Tyto nízké poměry jsou pozorovány u produkce v laboratořích; za vysokých teplot a při dlouhodobém zahřívání, které má tendenci odstraňovat rostlinné biopolymerní struktury uhlíku jako je lignin, celulóza a hemi-celulóza (nad 500 °C). Chemická struktura biouhlu se může velmi lišit, proto je jejich chemická stabilita, do značné míry ovlivněna stupněm aromaticity [10].

1.2.3 Použití

Jedním z primárních použití biouhlu je pro nápravu životního prostředí. Využívá se pro odstranění kontaminantů z půdy, vody a plynů. To je řízeno pomocí jejich interakce s aktivními funkčními skupinami (–COOH; –OH; R_1-$COOR_2$). Organické látky imobilizuje pomocí hydrofobní elektrostatické přitažlivosti (či odpuzováním) prostřednictvím intra a intermolekulárních interakcí CH_3–π elektronových vazeb, zatímco v případě anorganických látek jsou uplatňovány interakce ion-ion, chelatace a srážení. Dále se používá pro zmírnění změny klimatu; čerpá uhlík z atmosféry a poskytuje ho suchozemským ekosystémům, také zlepšuje kvalitu vody a půdy [11]. Tuto schopnost využívá i ve stavebnictví, kde se přidává jako přísada do cementu [12]. V posledních letech byl značný zájem o biouhel pozorován také v metalurgickém, elektronickém, chemickém, textilním a farmaceutickém průmyslu. Seznam produktů na bázi biouhlu, které jsou již na světovém trhu, zahrnuje: mikrobiologické přípravky, doplňky v krmivech pro zvířata, složky barev a barviv, polovodiče a baterie, složky kosmetiky a léčiv, konzervační látky, přísady do textilií při výrobě funkčních oděvů a výplňové materiály do polštářů a matrací. Potenciální využití biouhlu jsou mimořádně slibná, avšak komplexní analýza produktu by měla zahrnovat i diskuzi o jeho nevýhodách, což je ve většině případů vynecháno [13].

1.3 Výroba

Tradičním způsobem výroby biouhlu je tepelný rozklad biomasy v prostředí s nedostatkem kyslíku v širokém rozmezí teplot (300–1000 °C), což je proces obecně známý jako pyrolýza. V závislosti na teplotě pyrolýzy je produkce rozdělena do čtyř kategorií: hydrotermální karbonizace, torrefakce, zplyňování a pyrolýza, která se dělí na rychlou, pomalou a bleskovou. Pro výrobu je rozhodující znát chemické složení biomasy, jelikož na tomto kritériu závisí dynamika tepelné degradace. Biomasa bohatá na lignin produkuje

lepší biouhel s vyšší výhřevností. Čím vyšší je obsah ligninu v biomase, tím vyšší je výtěžek biouhlu. Naopak biomasa s vyšším obsahem celulózy pyrolyzuje rychleji, než biomasa s vyšším obsahem ligninu [14].

Tabulka 1: klasifikace výrobních procesů [15]

výroba	**teplota (°C)**	**doba trvání**	**rychlost ohřevu**	**typický výtěžek produktu (%)**		
				pevný	**kapalný**	**plynný**
pomalá pyrolýza	300–650	5 min–12 h	10–30 °C·min^{-1}	25–35	20–30	25–35
zplyňování	600–900	10–20 s	50–100 °C·s^{-1}	<10	<5	>85
torrefakce	200–300	30 min–4 h	10–15 °C·min^{-1}	60–80	–	20–40
hydrotermální karbonizace	180–260	5 min–12 h	5–10 °C·min^{-1}	45–70	5–25	2–5

1.3.1 Hydrotermální karbonizace

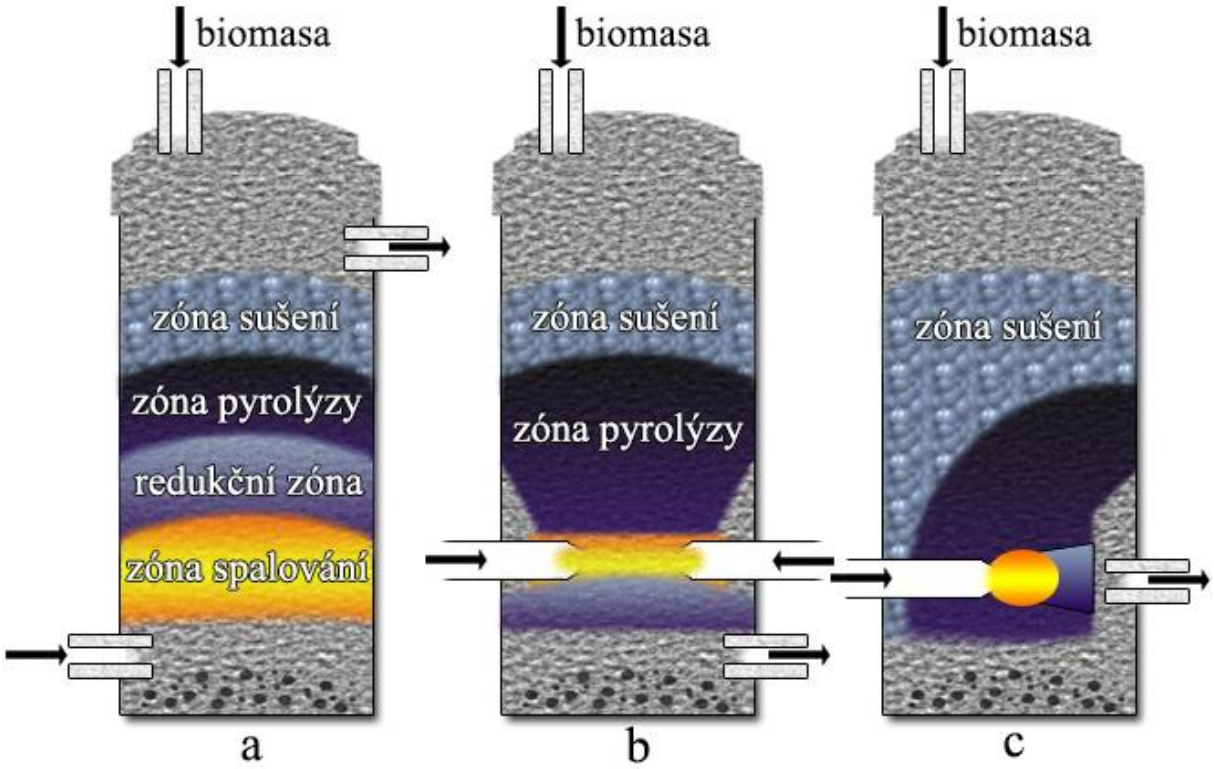
Hydrotermální karbonizace může být definována, jako kombinace dehydratace a dekarboxylace původní biomasy, která vede k zvýšení obsahu uhlíku. Probíhá při zvýšené teplotě, kdy je biomasa suspendována ve vodě. Při hydrotermální karbonizaci je na tuto suspenzi vyvíjen tlak po dobu několika hodin. Tímto způsobem, může být z biomasy vytvořeno palivo bohaté na lignin, jež z některých jeho vazeb mezi konstitučními jednotkami tohoto biopolymeru mohou být porušeny např. alkoxylové skupiny substituované na aromátech pocházejících z ligninu. Tento materiál je pak nenáročný na další technologické zpracování. To může přispět k širšímu využití biomasy pro energetické účely. Ačkoli hydrotermální karbonizace je známá již téměř století, v současném výzkumu přeměny biomasy se jí věnuje malá pozornost [16].

1.3.2 Torrefakce

Torrefakce je termochemický proces v inertním prostředí nebo s omezeným přístupem vzduchu či kyslíku, kde se biomasa pomalu zahřívá na teplotu v rozmezí 200–300 °C a udržuje se při těchto podmínek po určitou dobu, což vede k téměř úplnému snížení obsahu hemicelulózy, zatímco se maximalizuje výtěžek hmoty pevného produktu [17]. Torrefakce je také známá jako mírná pyrolýza nebo nízkoteplotní pyrolýza, protože se používá nižší reakční teplota ve srovnání s konvenční pyrolýzou (>400 °C) [18]. Zlepšuje vlastnosti produktu mnoha způsoby: snižuje vlhkost, zvyšuje hustotu energie, snižuje poměr O:C, zlepšuje zápalnost a reaktivitu [19]. Proces torrefakce vede přibližně k 30% ztrátě hmoty, přičemž pouze 10 % energie obsažené v biomase se ztrácí ve formě plynů. Proces získal značný zájem v oblasti bioenergie jako důležitý krok ke zlepšení fyzikálně-chemických vlastností biomasy. Torrefikovanou biomasu však nelze označit úplně jako „biouhel“, protože je to jen začátek procesu pyrolýzy [15].

1.3.3 Zplyňování

Zplyňování biomasy probíhá tak, že nedokonalé spalování vede k produkci hořlavých plynu sestávajících z oxidu uhelnatého, vodíku a stopových množství metanu. Tato směs se nazývá produkční plyn. Biouhel v něm funguje jako vedlejší produkt. Protože v generátoru interaguje vzduch, kyslík a biomasa, je klasifikován podle způsobu, jakým je do něj zaváděn vzduch nebo kyslík. Existují tři typy zplyňovacího postupu: ze spoda (downdraft), se shora (updraft) a napříč (cross draft) [20].



Obrázek 1: typy generátorů pro zplyňování biomasy; a) updraft b) downdraft c) crossdraft [21]

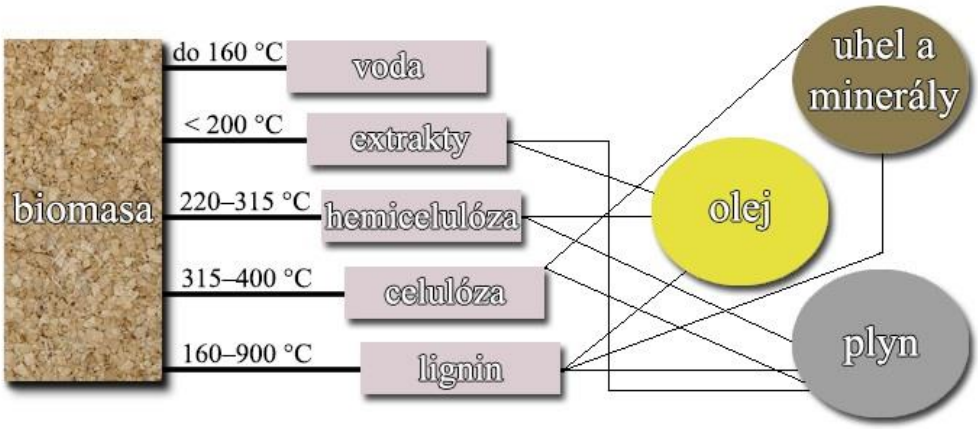
1.3.4 Pyrolýza

Pyrolýzu lze označit jako přímý termální rozklad organické matrice, který poskytuje pevné, kapalné i plynné produkty. Produkty pocházející z pyrolýzy mohou být: uhel (nízká teplota, nízká rychlost zahřívání a dlouhá doba setrvání), kapalné produkty (nízká nebo střední teplota, vysoká rychlost ohřevu a krátká doba setrvání) a palivový plyn (proces s vysokou teplotou a nízkou rychlostí zahřívání, dlouhá doba setrvání) [14]. Zatímco výtěžek se zvyšující se teplotou klesá, specifický povrch a obsah uhlíku v biouhlu roste [22].

Vysoká rychlost ohřevu podporuje rychlou těkavost a zvyšuje pórovitost, zatímco jeho zpomalení (<10 °C·min^{-1}) podporuje tvorbu stabilní matrice po rozkladu a zabraňuje uvolňování těkavých sloučenin [22].

Jak už bylo zmíněno, pyrolýza se dělí do tří hlavních procesů: pomalá, rychlá a blesková. Nejtradičnější je pyrolýza pomalá, která je nejvíce používaná v Brazílii. Je pravděpodobně nejběžnějším způsobem výroby biouhlu při nízkých rychlostech zahřívání, relativně nízké teplotě (300–650 °C) a dlouhé době setrvání (hodiny až dny). Rychlá pyrolýza je hlavním

procesem používaným při výrobě bio-oleje. Tento proces zahrnuje rychlejší zahřívání a mnohem kratší dobu setrvání, než je tomu v případě pomalé pyrolýzy. Protože rychlá pyrolýza se obvykle provádí při vysokých teplotách (nad 500 °C), zvyšuje se aromaticita výtěžku a snižuje se atomový poměr O/C [14]. Jinými slovy, při této pyrolýze jsou v původní biomase eliminovány kyselé funkční skupiny, které jsou především substituovány na aromatických stavebních jednotkách ligninu. Do úvahy přicházejí i alkoholové funkční skupiny přítomné v biopolymerech jako je celulóza či hemi-celulóza. Blesková pyrolýza se provádí v ještě kratší době a rychlost ohřevu je zde velmi vysoká.



Obrázek 2: pyrolýza biomasy při různých teplotách a distribuce složek do konečných produktů [15]

1.4 Matrice pro výrobu

Jako vstupní suroviny pro výrobu biouhlu je vhodná široká škála organických materiálů. Lze ho vyrábět ze surovin jako je tráva, hnůj, štěpka, rýžová slupka, pšeničná sláma a dalších zbytků zemědělské produkce [22]. Biomasa pro výrobu se dělí na jednotlivé kategorie podle toho, odkud pochází. Nejznámější je biomasa ze zelených rostlin, volného dřeva z lesů či splaškových kalů. Používá se také zemědělský či kuchyňský odpad [23]. Biouhel určen pro komerční použití může obsahovat dřevěnou štěpku, kůru stromů, zbytky plodin včetně skořápek ořechů a rýžových slupek. Dále organický odpad jako bagasu z cukrovarnického průmyslu, odpad z oliv, podestýlky z chovů drůbeže, hnůj produkovaný chovem krav atd. Ve skutečnosti se vylučování těchto surovin z velkých průmyslových a zemědělských výrob prokázalo jako velmi užitečné, v porovnání s jejich likvidací jako odpadu [24].

Standardní biouhel, vytvořen v UK Biochar research Centre, je směs deseti biouhlů vyrobený z pěti nejvíce používaných surovin: rýžových slupek, řepky olejky, pšeničné slámy, *Ozdobnice čínské* a měkkého dřeva nahosemenných rostlin. Tento biouhel je určen pro výzkumné účely [25].

1.5 Obsah organických látek

Nejvýraznější výchozí suroviny mají odlišné složení z hlediska celulózy, hemicelulózy, ligninu a minerálů. Tyto rozdíly se projevují odlišným chováním během pyrolýzy. Během tepelného zpracování se organické složky postupně degradují. Hemicelulóza je první, která podléhá degradaci v teplotním rozmezí 200–260 °C, poté celulóza (240–350 °C) a lignin

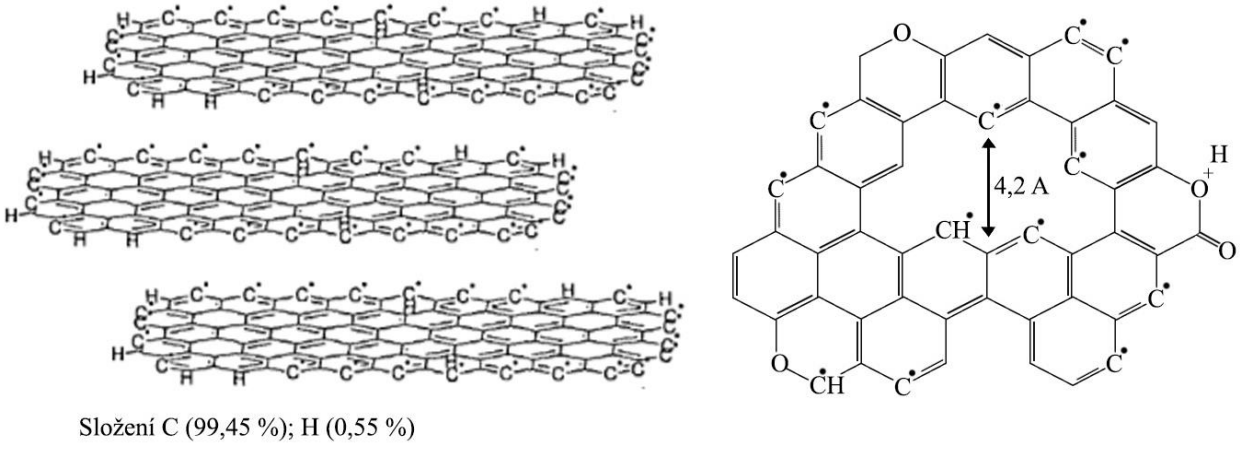
(280–500 °C) [24]. Tepelná degradace celulózy má za následek značnou ztrátu hmoty ve formě těkavých látek, což zanechává tuhou amorfní uhlíkovou matrici. Se zvyšující se teplotou pyrolýzy se aromatický uhlík podílí na ztrátě těkavých látek (zpočátku vody, následně uhlovodíků, dehtových par, H_2, CO a CO_2) a přeměny alkylových jednotek na aryl C [26].

V důsledku odlišného tepelného chování celulózy, hemicelulózy a ligninu ovlivňuje podíl těchto složek ve výchozí biomase stupeň reaktivity a určuje poměry těkavého uhlíku (bio-olej a plyn) a stabilizovaného uhlíku (uhel)v produktech pyrolýzy. Pro výrobu bio-oleje a topného plynu se používají suroviny s nízkým obsahem ligninu, minerálů a dusíku (např. bylinná biomasa a zemědělské vedlejší produkty) [24].

Kolem 330 °C začínají polyaromatické grafenové listy růst napříč a následně se spojí na úkor amorfní fáze. Při teplotě vyšší než 600 °C se karbonizace stává dominantním procesem. Karbonizace se vyznačuje odstraněním většiny zbývajících, jiných než uhlíkových atomů a následným relativním zvýšením obsahu uhlíku, kterého může být až 90 hm. % v biouhlech ze dřevěných surovin [26].

1.5.1 Struktura

Obecně se připouští, že každá částice biouhlu obsahuje dvě hlavní strukturní frakce: skládané krystalické grafenové listy a náhodně uspořádané amorfní aromatické struktury. Vodík, kyslík, dusík, fosfor a síra se vyskytují převážně uvnitř aromatických kruhů jako heteroatomy. Předpokládá se, že přítomnost heteroatomů je velkým příspěvkem k vysoce heterogenní povrchové chemii a reaktivitě biouhlů [26].



Obrázek 3: předpokládaná struktura uhlu. Vlevo je zobrazen model mikrokrystalické grafitické struktury a vpravo aromatická struktura obsahující kyslíkové a uhlíkové volné radikály [26]

1.6 Vliv biouhlu

Biouhel, jako obnovitelný zdroj, je slibným produktem pro řízení úrodnosti půdy, díky svým ekonomickým a environmentálním výhodám. Pro hodnocení těchto výhod, jsou však zcela zásadní experimenty a studie [27].

1.6.1 Rostlinná produkce

Biouhel podporuje produktivitu rostlin pomocí několika mechanismů, například jeho tmavá barva mění tepelnou dynamiku a urychluje klíčení, což poskytuje více času na růst. Biouhel může také zlepšit schopnost zadržovat vodu v půdě [28]. Bylo zjištěno, že aplikace biouhlu na zemědělské a lesní půdy v nich zvyšuje obsah výživových prvků. Zatímco některé mechanismy způsobující zvýšenou dostupnost živin byly podrobně popsány a shrnuty, na zkoumání vlivu biouhlu na specifické mechanismy cyklizace živin byl proveden jen malý výzkum. Řada studií například popsala vysoké koncentrace dostupných živin na povrchu nově vytvořeného biouhlu vyráběného v širokém rozmezí teplot a oxidačních podmínek a z řady surovin, což naznačuje, že samotné biouhly mohou mít v krátkém časovém horizontu hnojivé účinky [29]. Tyto účinky však závisí opět na produkčních proměnných biouhlu a jsou krátkodobé, protože živiny jsou využívány rostlinami či jsou vyplavovány z půdy. Dlouhodobé účinky biouhlu na živiny nastávají až složitými reakcemi s půdními částicemi v podobě organominerálního komplexu [28].

1.6.2 Půdní mikroorganismy a půdní biota

Přídavky biouhlu do půdy může přímo a nepřímo ovlivnit mikrobiální komunitu. Tyto komunity mohou být podporovány poskytováním útočiště, nutrientů (zdroj uhlíku) a živin (minerálů). Jeho fyzikální vlastnost zvýšení schopnosti zadržování vody může zmírnit nepříznivý efekt vysychání tohoto mikrobiálního společenství. Vliv biouhlu na imobilizaci rozpuštěné organické hmoty (DOM) a živin může nepřímo ovlivnit biologii půdy. Zjistilo se také, že půdní pH slouží jako klíčový parametr ovlivňující složení společenství a jeho aktivitu. Zatímco houby dominují při nižším pH, bakterie jsou více hojné při vyšší hodnotě pH [30].

Krátkodobé změny vlastností půdy, jako je dostupnost nestabilního uhlíku, minerálů a zvýšeného pH, mohou také vyprchat díky mineralizaci a adsorpci rostlin. Jednorázové přidání biouhlu v krátkodobých experimentech nemůže vymezit dlouhodobé účinky. Tři měsíce po aplikaci biouhlu do půdy se zvýšilo její pH a míra mineralizace dusíku. Také se zlepšilo její dýchání a účinek denitrifikace. Tyto vlastnosti ale po 14 měsících naprosto vymizely. Jiní autoři nezjistili žádné rozdíly v půdě doplněné o biouhly 3 roky po aplikaci, ale jeho opakovaná aplikace zvýšila mikrobiální růst a kolonizaci mykorhizálních hub [31].

1.6.3 Emise skleníkových plynů

Efektivita používání biouhlu jako přístupu ke zmírnění klimatických změn spočívá hlavně v jeho opakovaném vzdoru proti mikrobiálnímu rozkladu a tím na jeho pomalejší návrat prostřednictvím oxidu uhličitého do atmosféry. Kromě toho může biouhel změnit emise dalších skleníkových plynů z půdy, jako jsou oxid dusný nebo metan. Takové změny mohou buď snížit, nebo urychlit změnu podnebí [31]. Tento přímý účinek je však obtížně uskutečnitelný z důvodu skloubení složitosti půdních procesů s úpravou biouhlu s ohledem k půdě (typ, teplota, vlhkost). Další důvod je nedostatek znalostí o zvětrávání a stárnutí biouhlu, či špatné porozumění vztahu mezi emisemi skleníkových plynů v laboratorním a zemědělském měřítku [32].

Existují však další možné cesty, jak biouhel zmírňuje emise skleníkových plynů; například využití bioenergie z jeho výroby snižuje emise z produkce fosilních paliv, anebo jeho přídavek do půdního horizontu omezuje ekonomický tlak na přeměnu původních půd na zemědělské [32].

1.6.4 Půda

Fyzikální a chemické vlastnosti biouhlu jsou klíčové pro zlepšování úrodnosti půdy. Vědci uvádí, že aplikace biouhlu by mohla zvýšit dostupnou kapacitu vody o více než 22 obj. %. Také biouhel z rýžových slupek může zvýšit smykovou pevnost a parametry struktury pórů půdy o 20 %. Kromě toho by mohl zlepšit zhutnění o více než 10 %, snížit objemovou hustotu z 1,47 na 1,44 $mg \cdot m^3$ a zvýšit pórovitost z 0,43 na 0,44 $m^3 \cdot m^{-3}$ [27]. Zlepšení fyzikálních a chemických vlastností půdy se však mění s ohledem na její typ, druh biouhlu (z jakého zdroje) a rychlosti jeho aplikování [33]. Aplikace biouhlu může zvýšit pH půdy. Hodnota pH zemědělské půdy se zvýšila o téměř jednu jednotku, působením biouhlu ze dřeva. Toto zvýšení by mohlo změnit typ živin a usnadnit adsorpci některý prvků pomocí kořenového systému rostlin. Změny fyzikálních nebo chemických vlastností však nebyly vždy potvrzeny. Například v jedné z britských studií bylo uvedeno, že elektrická vodivost půdy a objemová hustota, nebyly významně ovlivněny ani po 3 letech aplikace biouhlu [27].

1.6.5 Úrodnost půdy

Jak už bylo mnohokrát zmíněno, schopnosti biouhlu poskytovat nebo zlepšit bio-dostupnost živin v půdě jsou dány surovinami a podmínkami jeho výroby. Obecně platí, že aplikace biouhlu zlepšuje úrodnost půdy, ale účinek je zřetelnější pro chudé půdy (např. kyselé, zasažené erozí atd.) než pro už původně úrodné [34]. Například biouhel ze splaškových kalů zvyšuje ukazatele úrodnosti půdy včetně kapacity výměny kationtů a nemá žádné vlivy na kyselost půdy [35]. Osvědčená metoda, jak zvýšit úrodnost půdy je kombinace biouhlu a kompostu, což je labilní organická hmota bohatá na mineralizovatelné živiny. Účinek zúrodnění je tím vyšší, čím více směsi je použito a čím větší je obsah biouhlu. Kompostování tak kombinuje vysokou sekvestraci uhlíku v biouhlu a hnojící účinky kompostu [36].

1.7 Interakce biouhlu s kontaminanty

Půdní prostředí je schopné ukládat, transformovat a odstraňovat znečišťující látky kombinací biologických, chemických a fyzikálních procesů. Trvalý průzkum a těžba minerálních a uhlovodíkových zdrojů, nepřiměřené agrochemické využívání, nekontrolovatelné spalování i zvyšování populace a urbanizace však vedly k zavádění nebo kontaminaci půdního prostředí rozličnými xenobiotiky. Prostředí může být znečištěno organickými a anorganickými chemikáliemi v důsledku náhodných nebo přirozeně se vyskytujících událostí, jako jsou výrobní procesy, těžba nerostů, špatné zacházení s životním prostředím, s činností spojených s likvidací odpadu, aplikace hnojiv, nelegální ukládání odpadů, prosakování podzemních skladovacích nádrží a mnoho dalších [37].

1.7.1 Interakce s organickými sloučeninami

Četné studie prokázaly, že biouhel má adsorpční vlastnosti vůči organickým kontaminantům. Jejich adsorpce se však liší podle typu biouhlu a jejich vlastností. Zvýšení teploty prostředí ji zvyšuje, což naznačuje, že adsorpce je endotermický proces. Na povrchu biouhlu jsou bohaté skupiny obsahující kyslík, které mohou působit jako vazebná místa pro adsorpci polárních polutantů [38]. Hydrofobní organické kontaminanty se v přírodě vyskytují hojně a často ve vysokých koncentracích [37]. Tyto nepolární škodliviny vykazují jednovrstevnou adsorpci na fázovém rozhraní biouhlu. Mezi biouhlem a organickým kontaminantem mohou však nastat i specifické sorpční interakce, jako je vytváření vodíkových vazeb s ionizovatelnými kontaminanty a vícevrstvá adsorpce polárních škodlivin. Polarita a aromaticita znečišťujících látek se proto stávají klíčovým ukazatelem jejich sorpčního chování. Shodující se polarita kontaminantů může přispívat k adsorpci pomocí rozdělení podle jejich podobnosti a mísitelnosti. Vyšší aromaticita xenobiotik vede k vyšší afinitě adsorpce biouhlu. Na druhou stranu, větší molekulární velikost znečišťujících látek by omezila mechanismus vyplňování pórů, což by vedlo k nižší adsorpční kapacitě [38].

1.7.2 Interakce s anorganickými sloučeninami

O organických polutantech víme, že se musí adsorbovat na biouhel, aby byly odolnější vůči působení prostředí a chráněny proti mikrobiální degradaci [39]. Anorganické kontaminanty však mikrobiálním působením degradovány být nemohou (např. těžké kovy). Jejich nestabilní zatížení v půdě má největší ekologický význam, protože mají největší okamžitý dopad na životní prostředí. V tomto ohledu mohou tyto materiály přispívat ke snížení biologické dostupnosti kovů a následně je tak imobilizovat v půdní matrici a snížit tím jejich environmentální riziko [38]. Vědci uvádí, že adsorpce se na biouhlu výrazně zvýšila, protože došlo k odstranění anorganických sloučenin, které blokovaly některá organická adsorpční místa. Adsorpci těžkých kovů biouhlem významně ovlivňuje pH roztoků [40]. Chelatační účinky biouhlu snižují jejich biologickou dostupnost, což může vést k imobilizaci základních rostlinných živin [39].

Vědci také zjistili, že vyšší teplota zvýhodňuje adsorpci Pb^{2+} iontů na biouhlech získaných z borového dřeva a rýžových slupek. Zvýšená teplota poskytla dostatečnou energii pro imobilizaci Pb^{2+} iontů v objemu biouhlu resp. uvnitř jejich organizované struktury [40].

2 SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

V publikaci [41] vědci předpověděli nejlepší volbu biouhlu z hlediska surovin, typu pyrolýzy a její teploty. Data čerpali z 5400 vědeckých studií a více než 50 000 jednotlivých pozorování. Ve srovnání s rychlou pyrolýzou vede pomalá pyrolýza k vzniku biouhlu; s vyšším obsahem uhličitanu vápenatého a popela, s větším specifickým povrchem a s vyšší koncentrací minerálů obsahujících Fe^{2+}, Fe^{3+} a NO_3^-. Teplota pyrolýzy ovlivňuje stabilitu biouhlu; teploty nad 500 °C vedou k delší životnosti biouhlu (> 1000 let). Toto zjištění v kombinaci s dalšími, např. že vyšší teploty pyrolýzy podporují stabilitu struktury uhlíku, větší specifický povrch a provzdušňování půdy, naznačují, že vyšší teploty mohou vést k dlouhodobému skladování uhlíku a zlepšení půdy. Nejdůležitější je však výběr vstupní suroviny. Suroviny na bázi dřeva obvykle vedou k největšímu specifickému povrchu biouhlu. Suroviny na bázi plodin, trávy a hnoje vedly k zvýšení iontově výměnné kapacity, což by mohlo ovlivnit sorpci živin po aplikaci do půdy. Shromážděná data také ukázala, že lze předpovědět obsah různých živin (např. N, P, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+}, $Fe^{2+/3+}$ a Cu^{2+}) podle toho, z jaké suroviny je biouhel vyroben. Nejvíce dusíku bylo obsaženo v biouhlu z měkkého dřeva, kukuřice, prasečího a kravského hnoje. Fosfor byl obsažen v kukuřici, pšenici a rýžovém odpadu a draslík v biouhlech z tvrdého dřeva, měkkého dřeva, a pšenice. Tyto informace mohou být užitečné právě pro vytvoření specifického biouhlu z hlediska aplikace výše zmíněných makroprvků do půdního prostředí.

Ve studii [42] zkoumali vědci účinky dávkování biouhlu na půdu a růst rostlin ve skleníku. Byly použity dvě běžné rostliny; *Mračňák Theophrastův (Abutilon theophrasti) a Jetel plazivý (Trifolium repens)*. Rostliny byly pěstovány v půdě se zvyšujícími se dávkami biouhlu ze dřeva, a to o aplikačních dávkách: 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40 a 50 $t \cdot ha^{-1}$. Vědci monitorovali výměnu plynů na úrovni listů, koncentraci chlorofylu a měřili velikost plochy listů. Na konci experimentu bylo měřeno množství biomasy, její výživa a vlastnosti půdy (pH, elektrická vodivost, obsah uhlíku a dusíku). Tyto data byly vysoce závislé na velikosti dávky biouhlu. Mezi jednotlivými druhy rostlin se však lišily v některých rysech. Zrychlení růstu bylo způsobeno zvýšením adsorpce K^+, P a Mg^{2+}. Předem definované aplikační dávky také obecně zvýšily koncentraci mikroživin, zejména bóru. Stechiometrie živin se podstatně změnila v *Mračňáku*, kde se zvýšily poměry C/N, P/N a K/N, což naznačuje eliminaci dusíku nebo jeho nedostatek při vyšších dávkách. To podporuje obecnou hypotézu, že fyziologické reakce na biouhel jsou závislé na jeho dávce a jsou tak poháněny hlavně změnami přístupnosti k živinám. Reakce na biouhel jsou však asymetrické, takže při nízkých dávkách dochází k prudkým účinkům. Heterogenita v půdně pyrogenního uhlíku je v dobré korelaci s množstvím aplikovaného biouhlu a způsobuje, tak heterogenní růstovou reakci.

Studie [43] měla hlavně za cíl studovat vliv opakované dávky biouhlu na fyzikální vlastnosti půdy (obsah vody a teplotu) v mírném podnebném pásu. Použitý biouhel byl vyroben z papírenského kalu a obilných slupek; pyrolýzou při 550 °C po dobu 30 minut. Obsah půdní vody a teplota byly měřeny v hloubce 5–100 m. Experiment byl započat v roce 2014 přídavkem jednorázové dávky 20 $t \cdot ha^{-1}$ biouhlu a následně byl opakován v roce 2018. Pro kontrolu byl proveden test na poli bez druhé posilující dávky. Měření ukázalo významný

pozitivní efekt biouhlu na obsah půdní vody, který byl nejvyšší na starším poli. Mezi kontrolním a novějším však nebyl žádný významný rozdíl, což mohlo být způsobeno krátkou dobou mezi přídavkem biouhlu a měřením, ale také to znamená, že začlenění biouhlu do půdy je omezené. Dále nebyl zjištěn žádný významný rozdíl mezi teplotami. Jiná studie [44] hodnotila účinky opakované dávky (0, 10, a 20 $t \cdot ha^{-1}$) v kombinaci s hnojením (0, 40 a 80 $kg \cdot ha^{-1}$) na vlastnosti půdy a emisích N_2O, a to rovněž v mírném podnebném pásu. Výsledky ukázaly, že biouhel obecně zlepšoval vlastnosti půdy, jako je pH (KCl), obsah CO_2 (nárůst ze 4 % až na 100 %), obsah půdní vody (z 1 % na 15 %) a schopnost prostředí vést vodu (z 5 % na 95 %). Účinky byly významnější v případě opakované dávky biouhlu, a také při zvýšení jeho množství a vyšší úrovni hnojení. Snížení emisí N_2O, díky opakované aplikaci biouhlu, mohly souviset se zvyšující se hodnotou půdní reakce.

Ve studii [45] byly sledovány účinky biouhlu, z čistírenských kalů a jeho prekurzorů, na akumulaci kovů (Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} a Zn^{2+}) v půdě a jejich příjem rostlinami. Experiment trval 1 rok a zahrnoval rostliny; *Kukuřici setou (Zea mays)* a *Ředkev setou (Raphanus sativus)*. Tato studie posoudila rizika pro lidské zdraví a odhadla periodu bezpečné aplikace biouhlu. Aplikace (<15 $t \cdot ha^{-1}$) zvýšila pouze výtěžek ředkviček a významně snížila akumulaci kovů v obou rostlinách. Analýza kvocientu nebezpečnosti kovů ukázala, že při konzumaci jedlých částí rostlin nejsou pro člověka žádná zdravotní rizika (index <1). Nicméně, aplikace biouhlu vyšší než 15 $t \cdot ha^{-1}$ způsobila překročení prahové hodnoty Cd^{2+} u ředkviček (0,1 $mg \cdot kg^{-1}$). Celkový obsah Cd^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+} a Zn^{2+} v půdě se postupně zvyšoval s nárůstem přídavku biouhlu. Hodnocení rizik kontaminace půdy na základě indexu geoakumulace, faktoru kontaminace a indexu zatížení znečištěním naznačila, že aplikace biouhlu na zemědělské půdě by měla být <15 $t \cdot ha^{-1}$. Vzhledem ke koncentraci kovů v rostlinách ředkvičky a kukuřice a rizikům kontaminace v půdě se doporučuje souvislost bezpečné periody aplikace biouhlu na 7,5 $t \cdot ha^{-1}$ za rok a zároveň nepřekročení hranice jeho dávkování po dobu 15 let.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Chemikálie a materiály

- Biouhel, Biouhel.cz s.r.o.
- deionizovaná voda;
- ultračistá deionizovaná voda;
- membránový filtr, 0,45 μm, Pragochemaspol s.r.o.;
- filtrační papír, 150 mm, Filpap s.r.o.;
- hydrogenfosforečnandisodný dihydrát, Sigma-Aldrich;
- dihydrogenfosforečnansodný dihydrát, Sigma-Aldrich;
- kyselina fluorovodíková, 38–40 %, p.a., Lach-Ner s.r.o.;
- kyselina chlorovodíková, 35 % p.a., Penta s.r.o.

Přístroje a pomůcky

- Analytické váhy, d=0,01 g, MERCI, s.r.o.;
- analytické váhy, d=0,0001 g, SCALTEC SBC 31;
- překlopná míchačka;
- pH metr, Salinger&Mack GPH014;
- digitální konduktometr, Greisinger GMH3431;
- Lyofilizátor Benchtop K, VirTis;
- membránová vývěva, KNF LabLaboport;
- Centrifuga Rotina, Hettich;
- Elementární analyzátor EA 3000 CHNS/O, EuroVector;
- Termogravimetrický analyzátor TGA Q5000, TA Instruments;
- FTIR spektrometr Nicoleti*S*50, ThermoScientific;
- dialyzační celulózové membrány 1000 Da, Spectra/Por;
- běžné laboratorní sklo.

3.1 Fyzikálně-chemická charakterizace biouhlu a organických frakcí

Pro účely výzkumu byl použit biouhel Káňa od české firmy Biouhel.cz s.r.o., který byl očištěn od nečistot a velkých částic (např. kameny). Do celkově 24 nádobek bylo na analytických vahách naváženo, s přesností na 4 desetinná místa, vždy ~ 5 g tohoto biouhlu a napipetováno 150 ml extrakčního činidla (dešťová voda × standardní fosfátový pufr). Nádobky byly následně rozděleny do dvou skupin a to podle druhu použitého extrakčního činidla. Pro první sérii vzorků byl použit 1 M standardní fosfátový pufr ($Na_2HPO_4 \times NaH_2PO_4$). Neutrální pH tzn. $6{,}8 \pm 0{,}1$ pufru zajišťuje extrakci co nejrozmanitějších množství anorganických a organických sloučenin, které byly předmětem následujícího studia. Druhá série vzorků byla realizována pomocí přírodní dešťové vody (dále DV), která byla sbírána do plastových nádob v areálu Fakulty chemické, VUT v Brně. Dešťová voda má za úkol simulovat podmínky v půdním prostředí. Byly také změřeny hodnoty pH a vodivosti obou extrakčních činidel.

Tabulka 2: navážky vzorků biouhlu

frakce	vzorek	m_{PUFR} (g)	m_{DV}(g)
1. týden	1	5,0125	4,9938
	2	5,0357	5,0393
2. týden	3	5,0187	5,0652
	4	5,0522	4,9948
4. týden	5	5,0286	5,0489
	6	5,0086	5,0134
6. týden	7	5,0973	5,0694
	8	4,9960	5,0220
8. týden	9	5,0951	5,0778
	10	5,0256	5,0891
10. týden	11	5,0304	5,0565
	12	4,9866	5,0206

3.1.1 Termogravimetrická analýza

Původní vzorek biouhlu a jeho organické frakce byly termogravimetricky analyzovány pomocí TGA analyzátoru (TA Instruments, Q5000). Za účelem stanovení obsahu nespalitelného podílu tj. popela, sorbované vlhkosti a v neposlední řadě i celkového obsahu organických sloučenin byly vzorky spáleny v atmosféře vzduchu (oxidativní atmosféra) z laboratorní teploty na konečnou teplotu 800–1000 °C. V případě vzorků extrahovaných pomocí dešťové vody byla konečná teplota TA analýzy zvolena na hodnotu 1000 °C, a to především z důvodu kvantitativního stanovení obsahu popela (hm. %), jelikož tyto vzorky nebyly následně přečištěny v purifikačních krocích, jak to bylo v případě vzorků izolovaných pomocí standardního fosfátového pufru. Na platinovou pánvičku bylo naváženo 1–5 mg vzorku původního biouhlu Káňa a lyofilizovaných vzorků extraktů. Tyto vzorky byly spalovány při konstantním průtoku vzduch 50 $ml \cdot min^{-1}$ a rychlosti ohřevu pece 10 $°C \cdot min^{-1}$. Obsah sorbované vlhkosti byl stanoven pomocí derivované křivky úbytku hmotnosti vzorku, a to z inflexního bodu této derivace. Po zjištění hodnoty sorbované vlhkosti a obsahu popela bylo možné vypočíst obsah korespondující s množstvím organických sloučenin přítomných v izolovaných frakcích. Stanovený obsah lyofilizovaných vzorků byl přepočten na hodnotu sušiny bezpopelového vzorku biouhlu.

3.1.2 Elementární analýza

Pomocí elementární analýzy byl stanoven obsah biogenních prvků C, H, N, S a to v hmotnostních procentech. Za tímto účelem byl použit elementární analyzátor Euro-Vector EA 3000, který umožňuje kontinuální stanovení výše zmíněných prvků. Do cínových kapslí bylo naváženo přibližně 1,0–1,3 mg vzorku a následně byla tato kapsle zabalena do podoby malé krychličky. V této souvislosti bylo dbáno, aby nedošlo k porušení cínové stěny balíčku, což by mělo za následek vysypávání naváženého vzorku z kapsle. Elementární analyzátor byl kalibrován na standardní sloučeninu sulfanilamid, kdy jednotlivé navážky této standardní

látky byly naváženy v rozmezí 0,5–1,5 mg, čímž je pokryta celá stanovovaná škála možných hm. % pro jednotlivé prvky. Pracovní teplota reaktoru byla v tomto případě 980 °C, přičemž v okamžiku nástřiku oxidativního média do prostoru reaktoru je tato teplota podstatně vyšší, a to z důvodu silně exotermické reakce oxidace kovového cínu na SnO_2. Nosným plynem bylo v tomto případě velmi čisté helium. Obsah kyslíku byl dopočítán na základě stanoveného obsahu popela, vlhkosti a jednotlivých elementů. Nicméně je zapotřebí říci, že obsah těchto prvků byl přepočten na atomová procenta, a to především z důvodu podhodnocení obsahu vodíku díky jeho nejnižší atomové hmotnosti.

3.2 Metody

3.2.1 Extrakce organických složek biouhlu

Jednotlivé frakce byly podrobeny míchání na překlopném míchacím zařízení po dobu deseti týdnů. První dva vzorky byly odebírány ze zařízení po týdnu míchání, zbytek vzorků byl odebírán každé dva týdny. To bylo uskutečněno z důvodu zjištění závislosti působení času extrakce na sledováná hodnotící kritéria. Další fáze zahrnovala centrifugaci při 4000 otáčkách za minutu po dobu 20 minut a následně filtraci, nejprve pomocí filtračního papíru a následně pomocí filtrační jednotky a membránového filtru (velikost pórů 0,45 μm) za sníženého tlaku. Po filtraci byly u obou frakcí změřeny hodnoty pH a vodivost jednotlivých filtrátů pomocí digitálního pH metru a konduktometru. Následně byl vypočítán průměr těchto hodnot z každého týdne. Tímto způsobem byly připravené dešťové frakce vymraženy a ponechány k lyofilizaci.

3.2.2 Purifikace vzorků extrahovaných fosfátovým pufrem

Frakce s fosfátovým pufrem byla podrobena purifikaci pomocí směsi kyselin; chlorovodíkové a fluorovodíkové o koncentraci 0,5 % obj. Tento krok odstranil ze vzorků anorganické nečistoty. Vzorky byly poté umístěny do dialyzačních membrán a ponechány dialýze v ultračisté vodě po dobu dvou týdnů.

Obrázek 4: dialýza jednotlivých vzorku (vlevo) a ukázka dialyzační membrány (vpravo)

3.2.3 Lyofilizace roztoků

Přečištěné vzorky s pufrem a vzorky s dešťovou vodou byly vymraženy v mrazáku a poté lyofilizovány do úplného vysušení pomocí lyofilizátoru (freezedrying) Benchtop K od firmy VirTis. Obrázek 5 ukazuje zásadní rozdíl mezi lyofilizovanými vzorky. Vzorky s DV se nám jevily jako znečištěné anorganickými sloučeninami, kdežto vzorky extrahované pufrem vykazovaly organický charakter.

Obrázek 5: ukázka zlyofilizovaných vzorků dešťové vody (vlevo) a pufru (vpravo)

3.2.4 Infračervená spektroskopie s Fouierovou transformací

Pro zjištění strukturních jednotek a specifických funkčních skupin organických látek byla použita infračervená spektroskopie s Fouierovou transformací (FTIR). Spektrometr Nicolet *i*S50, který používá metodu zeslabeného úplného odrazu (ATR) pro práškové vzorky, byl nastaven následovně: Rozmezí vlnočetu 4000–400 cm^{-1} s rozlišením 8 cm^{-1}. Celkový počet skenů byl nastaven na 128 pro pufr a 64 pro DV.

4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Fyzikálně-chemická charakteristika biouhlu a studium organické hmoty v něm obsažené umožňuje zkoumat jeho působení na půdu. Srovnání závislosti použití dešťové vody (DV) a pufru má za úkol nám pomoci lépe porozumět, jak by mohly tyto organické látky ovlivnit klíčové vlastnosti půdy. Přesnou charakterizaci organické hmoty ve vzorku biouhlu nám umožnila purifikace vzorků extrahovaných pufrem a dialýza. Tento standardní fosfátový pufr měl hodnotu pH 6,8 a vodivost 10,1 $mS \cdot cm^{-1}$ a DV měla hodnotu pH 5,6 a vodivost 1,3 $mS \cdot cm^{-1}$. V Tabulce 3 můžeme vidět základní obsah biogenních prvků námi použitého biouhlu Káňa, který byl podroben TGA i EA.

Tabulka 3: výsledky TGA a EA biouhlu Káňa

C	H	N	S	O	H/C	O/C	N/C	vlhkost	popel
(at. %)								(hm. %)	
36,42	58,78	1,84	nd[1]	2,97	1,61	0,08	0,05	8,03	29,06

Jak je popsáno v kapitole *1.3.4;* vysoký poměr H/C a nízký poměr O/C naznačuje, že byl biouhel vyroben při vysokých teplotách. Poměr H/C také indikuje tvorbu aromatických sloučenin, jenž přispívají ke zvýšení stability biouhlu, avšak jeho vyšší hodnota naznačuje, že výše zmíněné Ar jednotky jsou v biouhle zastoupeny v minoritním množství. Poměr O/C je nízký, díky procesu karbonizace během pyrolýzy. Zde dochází k dehydratačním reakcím, které snižují hydrofilnost povrchu biouhlu. Právě tyto vlastnosti dodávají biouhlu dlouhodobou stabilitu a umožňují mu vydržet v půdě velmi dlouhou dobu [46].

4.1 pH a konduktivita

Pomocí měření konduktivity a pH byly výluhy biouhlu Káňa podrobeny základní fyzikálně-chemické charakterizaci. Jak již bylo zmíněno výše, tak dešťová voda byla v této bakalářské práci použita k simulaci podmínek, které panují v půdním ekosystému. Je očividné, že na extrakci vodou extrahovatelných složek biouhlu bude mít vliv hodnota pH a iontová síla použitého extrakčního činidla. Za tímto účelem byl použit standardní fosfátový pufr o hodnotě pH ~ 7.

Dá se očekávat, že během extrakčního postupu by měla být hodnota pH výluhů prakticky nezměněna, avšak jak je z Tabulky 4 patrné, tak k jistým změnám v hodnotě tohoto ukazatele dochází. V prvních dvou týdnech dochází k mírnému nárůstu hodnoty pH oproti původní hodnotě pufru, což je pravděpodobně způsobeno extrakcí anorganických sloučenin, které mají neutrální až mírně alkalickou reakci. Dle infračervené spektrometrie se jedná o uhličitany, fosforečnany případně sírany. Dále přichází v úvahu i rozličné adsorpční rovnováhy mezi vzorkem biouhlu a extrakčním činidlem případně extrahovanými sloučeninami. Dále si v Tabulce 4 nelze nepovšimnout, že toto hodnotící kritérium v průběhu extrakční doby mírně klesá. Tento pokles hodnoty pH výluhů lze připsat přítomnosti organických sloučenin, které jsou bohatě substituovány reaktivními funkčními skupinami, jako jsou karboxylové,

[1] nedefinováno

hydroxylové atd. Na základě infračervené spektrometrie bylo zjištěno, že tyto kyselé organické sloučeniny mají povahu jednoduchých aromatických sloučenin s bohatou substitucí aromatického jádra výše zmíněnými funkčními skupinami.

Z výsledků uvedených v Tabulce 4 vyplývá, že konduktivita v prvních dvou týdnech sekvenční extrakce zůstává prakticky nezměněna, avšak k zjevnému snížení vodivosti výluhů dochází po této době, a dále pak od 6. týdne extrakce dochází k postupnému zvýšení vodivosti na obvyklou resp. původní hodnotu. Jak již bylo zmíněno výše, tak v tomto případě hraje významnou úlohu adsorpce, ať už samotného extrakčního činidla anebo extrahovaných sloučenin k povrchu biouhlu Káňa.

V tabulce 5 vidíme, že vzorky s dešťovou vodou vykazují podobné vlastnosti, jako vzorky s pufrem, pokud se jedná o pH. V prvním týdnu dochází k nárůstu hodnoty pH, což je pravděpodobně opět způsobeno extrakcí anorganických sloučenin z biouhlu. Na rozdíl od vzorků s pufrem je tento nárůst však znatelnější, z důvodu nepřítomnosti tlumivého roztoku. Od druhého týdne dochází k mírnému poklesu hodnot pH a jejich následnémů ustálení, což by mohla mít na svědomí opět adsorpce extrahovaných sloučenin k povrchu biouhlu.

Z infračervené spektrometrie také víme, že u vzorků s DV jsou v první fázi izolovány i organické sloučeniny, které v průběhu extrakce klesají. Ty byly zmíněny již výše a jsou důvodem mírného poklesu konduktivity v prvním týdnu extrakce a jejího následného postupného zvýšení. Roli zde také hraje extrakce anorganických sloučenin z biouhlu, které jsou více popsané a definované v kapitole *4.4.2*.

Tabulka 4: výsledky měření pH a vodivosti vzorků extrahovaných pufrem

frakce	**vzorek**	**pH**	**⌀ pH**	**vodivost a její ⌀ ($mS \cdot cm^{-1}$)**	
1 týden	1	6,93	6,88 ± 0,05	10,46	10,48 ± 0,02
	2	6,83		10,50	
2 týden	3	7,04	7,02 ± 0,02	10,25	10,39 ± 0,14
	4	7,00		10,52	
4 týden	5	6,99	6,98 ± 0,01	8,88	8,43 ± 0,46
	6	6,97		7,97	
6 týden	7	6,95	6,98 ± 0,03	9,64	9,51 ± 0,13
	8	7,01		9,38	
8 týden	9	6,94	6,93 ± 0,02	10,14	10,24 ± 0,10
	10	6,91		10,34	
10 týden	11	6,86	6,86 ± 0,01	10,46	10,48 ± 0,02
	12	6,85		10,50	

Tabulka 5: výsledky měření pH a vodivosti vzorků s DV

frakce	vzorek	pH	⌀ pH	vodivost a její ⌀ (mS·cm^{-1})	
1 týden	1	8,16	8,15 ± 0,02	1,09	1,13 ± 0,05
	2	8,13		1,18	
2 týden	3	8,13	8,12 ± 0,02	1,74	1,69 ± 0,05
	4	8,10		1,63	
4 týden	5	7,99	7,98 ± 0,01	1,78	1,78 ± 0,01
	6	7,97		1,79	
6 týden	7	7,55	7,60 ± 0,05	1,71	1,74 ± 0,03
	8	7,65		1,77	
8 týden	9	7,92	7,82 ± 0,11	1,75	1,78 ± 0,03
	10	7,71		1,81	
10 týden	11	7,57	7,60 ± 0,03	1,84	1,79 ± 0,05
	12	7,62		1,74	

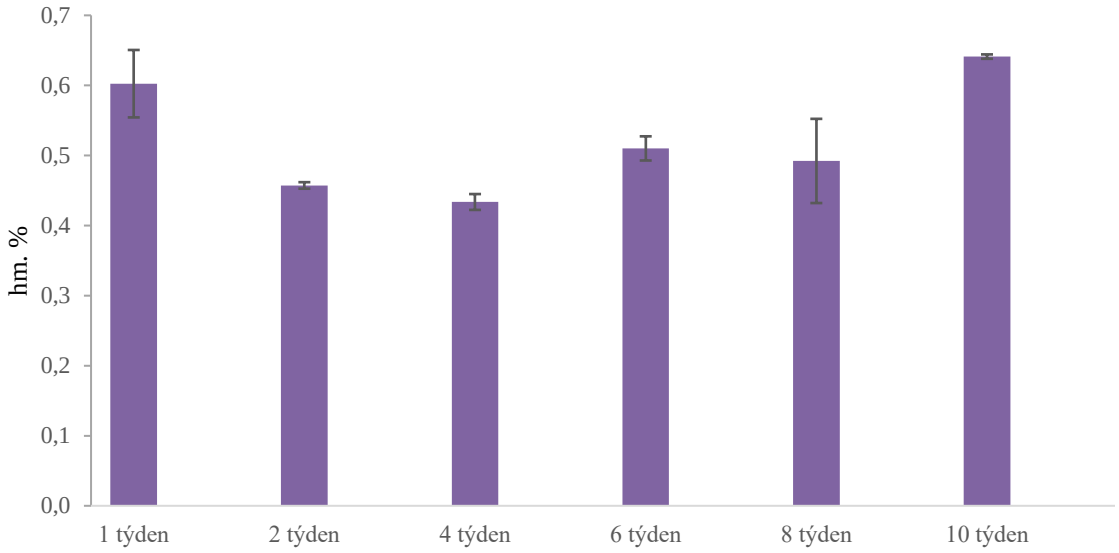
4.2 Organický podíl vzorků

Termogravimetrická analýza lyofilizovaných vzorků výluhů byla v této bakalářské práci použita ze dvou hlavních důvodů, a to k zjištění obsahu nespalitelného podílu tj. popela a sorbované vlhkosti, jež byly použity pro výpočet obsahu kyslíku v hm. %. Dále tyto hodnoty byly využity pro výpočet extrakčního výtěžku během sekvenční izolace těchto vzorků. Obsahy výtěžků extrakce byly přepočteny na sušinu bezpopelové matrice původního vzorku biouhlu Káňa.

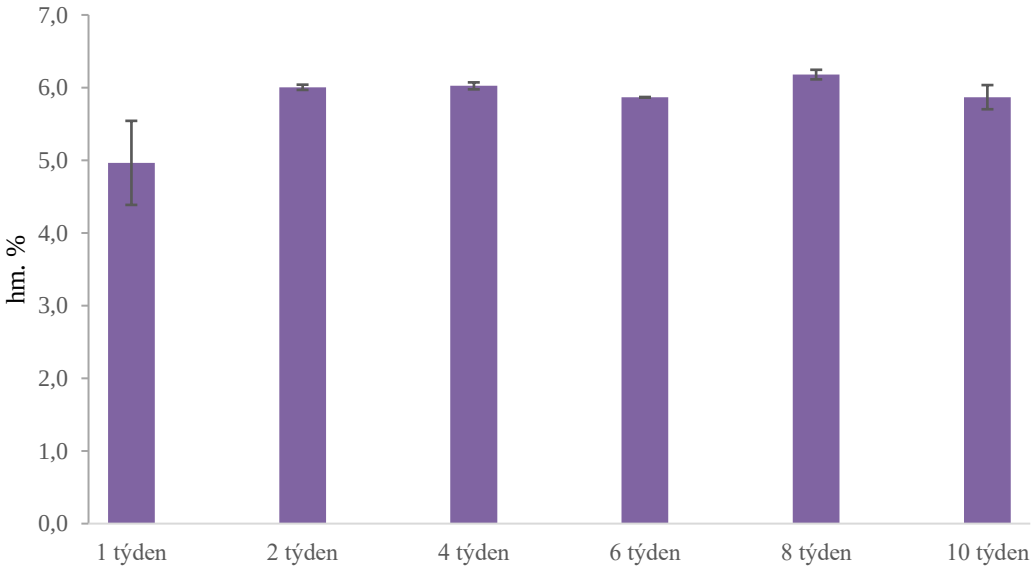
Jak je vidět na sloupcovém grafu (viz. Obrázek 6) výtěžků purifikovaných vzorků organické hmoty extrahovaných pomocí standardního fosfátového pufru, tak během sekvenční extrakce se v průběhu této procedury izoluje více méně vždy stejné množství organických sloučenin. Přesněji řečeno extrakční výtěžek se pohyboval v rozmezí 0,43–0,64 hm. %. Tento výsledek je poměrně hodnotným, pokud si uvědomíme, že i po desetitýdenním loužení nedošlo k významnému poklesu extrakčního výtěžku. V této souvislosti lze předpokládat, že pokud by byl tento půdní kondicionér zapraven do půdního ekosystému, tak nejméně po tuto analyzovanou dobu by mohlo docházet k loužení organických sloučenin do půdního prostředí. Z hlediska zkvalitnění organické hmoty v půdách, které jsou postiženy erozí, suchem a jinými negativními vlivy se zdá být tento biouhel kvalitním kondicionérem, jež je schopen uvolňovat do půdního prostředí organické sloučeniny. Na základě FTIR analýzy se dá usuzovat, že tyto organické sloučeniny jsou převážně lehce hydrolyzovatelné aromatické či alifatické kyseliny mající svůj původ v látkách jako je lignin či v jiných biopolymerních sloučeninách, jež jsou nedílnou součástí vstupní organické hmoty biouhlu před pyrolyzním procesem.

Již dnes je dobře známo, že tyto jednoduché organické sloučeniny hrají významnou roli nejen v obohacení půdního prostředí o OM, ale také slouží jako signální molekuly pro řadu živých organismů či společenstev tzn. půdní biota × rostlina resp. plodina.

Jedna z teorií POM rovněž naznačuje, že tyto jednoduché organické sloučeniny jsou přímo dorozumívacím jazykem celé řady organizmů, to znamená, že jednotlivé společenstva se těmito molekulami navzájem mezi sebou dorozumívají, a to v důsledku, co nejefektivnější spolupráce v půdním ekosystému.



Obrázek 6: množství vypočítaného organického podílu vzorků extrahovaných pufrem



Obrázek 7: množství vypočítaného organického podílu vzorků s DV

Obrázek 7 ukazuje, že i v přítomnosti DV se hodnoty množství vyluhovaných organických sloučenin, jenž se pohybují mezi 4,96–6,18 hm. %, příliš nemění. Nárůst hodnot zapříčiňuje skutečnost, že vzorky nebyly přečištěny, a proto musíme vzít v úvahu přítomnost anorganických příměsí. Nicméně, právě TGA vzorků s DV nám potvrzuje, že i v půdních podmínkách dochází stále ke stejné izolaci množství organických sloučenin a dává za pravdu našemu předchozímu tvrzení, že se biouhel zdá být kvalitním půdním kondicionérem.

4.3 Elementární a TG analýza

I když je elementární analýza CHNS/O poměrně jednoduchá metoda, tak v případě studia jakékoliv organické hmoty se stává nezastupitelnou technikou v rámci základní charakterizace těchto organických sloučenin. Na tomto místě je nutné podotknout, že prvkové složení lyofilizovaných vzorků bylo přepočteno na atomová %, a to z důvodu, že v případě hmotnostních procent je obsah vodíku velmi podhodnocen. Obsah kyslíku byl dopočítán na základě stanovených hodnot popela a sorbované vlhkosti. Výhoda přepočtu hm. % na procenta atomová, je rovněž i v rychlé determinaci obsahu kyslíku v kyslík obsahujících funkčních skupinách, alifaticity, aromaticity, stupně kondenzace, oxidace, (de)methylace atd. V případě atomového poměru H/C lze z jeho hodnoty vyčíst míru alifaticity×aromaticity, methylace×demethylace atd. Naproti tomu atomový poměr O/C je velmi dobrý indikátor oxidace a (de)karboxylace studovaných organických sloučenin.

V případě purifikovaných vzorků výluhů extrahovaných pomocí fosfátového pufru byla hodnota vlhkosti stanovena v rozmezí 8,6–10,8 hm. %. Tato vlhkost je způsobena interakcí sorbované vlhkosti prostřednictvím vodíkových vazeb kyselých funkčních skupin či hydratací anorganických sloučenin sorbovanou vlhkostí. Po purifikační proceduře tzn. přečištění pomocí směsného roztoku HCl-HF a následné dialýzy proti deionizované vodě byl u všech výluhů obsah nespalitelného podílu velmi podobný, který se nacházel v rozmezí 7,9–11,3. Tyto nízké hodnoty zbytkové hmotnosti svědčí o relativně úspěšné purifikační proceduře, kdy v porovnání s nepřečištěnými vzorky byl jejich obsah až 6× vyšší (viz. Tabulka 6). Oproti vzorkům izolovaných dešťovou vodou nebyla detekována organická síra, což může být způsobeno buď specifitou extrakčního činidla či purifikační procedurou přečištění.

Tabulka 6: výsledky TGA pro obě zkoumané frakce

frakce	vzorek		vlhkost (hm. %)	popel (hm. %)		vlhkost (hm. %)	popel (hm. %)
1 týden	1	Pufr	8,11	13,18	Dešťová voda	4,73	57,71
	2		9,05	9,31		5,80	53,28
2 týden	3		11,41	8,15		5,17	57,22
	4		10,15	7,56		6,47	55,83
4 týden	5		11,03	13,05		4,97	53,20
	6		8,66	7,01		5,44	51,83
6 týden	7		10,06	9,53		4,16	60,47
	8		11,29	8,45		4,47	62,57
8 týden	9		10,21	10,95		5,19	55,71
	10		10,43	8,85		3,83	57,71
10 týden	11		10,44	9,51		4,36	60,91
	12		10,43	9,50		3,91	60,98

Jak vyplývá z výsledků uvedených v Tabulce 7, tak jednotlivé purifikované frakce organické hmoty jsou primárně tvořeny uhlíkem, vodíkem a kyslíkem. V extrahovaných vzorcích je minoritně zastoupen dusík, jehož obsah se nacházel v rozmezí 1,2–1,7 at. %.

V detailnějším pohledu na získané výsledky lze spatřit, že obsah organického uhlíku se v průběhu extrakce mírně zvyšoval, zatímco sledovaný obsah organického kyslíku a vodíku nevykazoval zjevný trend v závislosti na čase extrakce. Nicméně lze vysledovat, že v případě obsahu vodíku dochází k mírnému nárůstu v případě vzorku izolovaného po šestém a desátém týdnu extrakce.

Poměrně vysoký atomový poměr H/C (Tabulka 9) svědčí, že v průběhu macerace biouhlu jsou extrahovány spíše alifatické organické sloučeniny s jistou mírou substituce kyslík obsahujícími funkčními skupinami. V celkovém pohledu na atomové poměry H/C a O/C lze usoudit, že izolovaná organická hmota má povahu lipidických případně bílkovinných sloučenin, jejichž oblasti atomových poměrů jsou determinovány v rozsahu 1,5–2,5 H/C a 0,05–0,45 O/C. V této souvislosti můžeme konstatovat, že extrahované vzorky neobsahují organické sloučeniny či jejich fragmenty jako je celulóza, hemi-celulóza a lignin. Pro tyto biopolymery a jejich konstituční jednotky jsou charakteristické vyšší hodnoty atomových poměrů O/C a nižší hodnoty H/C. Tyto výsledky jsou v dobré shodě s procesem pyrolýzy, pokud si uvědomíme, že v průběhu tohoto procesu dochází k silné karbonizaci původní organické hmoty, přičemž v důsledku tohoto procesu jsou výše zmíněné biopolymerní sloučeniny degradovány na jednoduché fragmenty, jež se v minoritním množství mohou nacházet v původní matrici biouhlu viz. nízké extrakční výtěžky uvedené na Obrázku 6. Lze předpokládat, že tyto organické sloučeniny mohou vstupovat do porézní struktury biouhlu a následně mohou být uvolňovány do půdního ekosystému během macerace tohoto kondicionéru. Z hlediska environmentálního použití jsou cenné právě ty sloučeniny, jež obsahují ve svých strukturách kyslík a dusík obsahující funkční skupiny. Jak již bylo nastíněno výše, tak mateřská matrice biouhlu (silně karbonizovaná hmota) spíše ovlivňuje půdní prostředí svou specifickou morfologií, jež umožňuje adsorpci rozličných výživových prvků či populace mikroorganismů do porézní struktury tohoto kondicionéru.

Není žádné překvapení, že frakce organické hmoty vzorků s DV jsou také primárně tvořeny uhlíkem, vodíkem a kyslíkem. (Tabulka 8) V minoritním množství je zde zastoupen dusík a síra. Zatímco hodnoty dusíku se v průběhu extrakce příliš nemění, síra není ve vzorcích přítomna po již čtvrtém týdnu. Tato informace nám ukazuje, jak je biouhel a hlavně délka jeho pobytu v půdě prospěšná. Detailněji můžeme vidět, že obsahy jednotlivých prvků nevykazují žádný trend a stále kolísají, stejně jako tomu bylo u obsahu kyslíku a vodíku vzorků s pufrem. Jedinou změnu zaznamenává vodík, jenž v desátém týdnu výrazně snížil svůj obsah na cca 30 % oproti původním hodnotám.

Hodnoty v Tabulce 10; poměry H/C přispívají k tvrzení, že v průběhu macerace jsou extrahovány spíše aromatické organické sloučeniny. Ty jsou velmi blízké stavebním jednotkám ligninu s jistou mírou substituce jejich aromatických konstitučních jednotek a to zejména kyslík obsahujícími skupinami. To můžeme usoudit právě na základě nižších hodnot H/C a vyšších hodnot O/C. Musíme však mít na paměti, že obsah kyslíku je dopočítán na základě TGA a víme, že obsah anorganických příměsí ve vzorcích je vysoký. Proto lze předpokládat, že obsah kyslíku je zkreslen právě těmito příměsi. Jak už bylo zmíněno, tak tyto příměsi mají tedy na svědomí i vyšší hodnoty extrakčních výtěžků, které můžeme vidět na Obrázku 7.

Tabulka 7: výsledky elementární analýzy vzorků extrahovaných pufrem

frakce	C	H	N	S	O
	(at. %)				
1 týden	25,51 ± 0,15	64,74 ± 0,07	1,74 ± 0,16	nd	8,01 ± 0,24
2 týden	27,13 ± 0,78	64,21 ± 0,78	1,48 ± 0,19	nd	7,19 ± 0,19
4 týden	25,82 ± 0,34	64,13 ± 2,41	1,18 ± 0,02	nd	8,87 ± 2,78
6 týden	26,23 ± 0,11	66,08 ± 0,79	1,20 ± 0,02	nd	6,49 ± 0,71
8 týden	26,52 ± 0,70	64,72 ± 1,66	1,29 ± 0,06	nd	7,46 ± 0,90
10 týden	26,14 ± 0,63	65,32 ± 1,47	1,20 ± 0,07	nd	7,34 ± 0,77

Tabulka 8: výsledky elementární analýzy vzorků s DV

frakce	C	H	N	S	O
	(at. %)				
1 týden	23,96 ± 1,25	21,85 ± 4,44	0,47 ± 0,00	0,81 ± 0,92	52,91 ± 2,26
2 týden	24,13 ± 1,62	12,08 ± 7,16	0,47 ± 0,06	0,31 ± 0,26	63,02 ± 5,23
4 týden	21,34 ± 0,30	20,35 ± 3,31	0,36 ± 0,03	0,11 ± 0,05	57,85 ± 3,03
6 týden	24,28 ± 3,47	24,80 ± 2,27	0,39 ± 0,05	nd	50,54 ± 5,80
8 týden	22,16 ± 0,33	20,79 ± 2,58	0,55 ± 0,02	nd	56,50 ± 2,22
10 týden	26,29 ± 2,17	5,87 ± 5,39	0,57 ± 0,02	nd	67,27 ± 3,23

Tabulka 9: jednotlivé poměry prvků získané na základě elementární analýzy u vzorků s pufrem

frakce	H/C	O/C	N/C
1 týden	2,54 ± 0,02	0,31 ± 0,01	0,07 ± 0,01
2 týden	2,37 ± 0,10	0,27 ± 0,00	0,05 ± 0,01
4 týden	2,48 ± 0,06	0,34 ± 0,11	0,05 ± 0,00
6 týden	2,52 ± 0,04	0,25 ± 0,03	0,05 ± 0,00
8 týden	2,44 ± 0,13	0,28 ± 0,03	0,05 ± 0,00
10 týden	2,50 ± 0,12	0,28 ± 0,02	0,05 ± 0,00

Tabulka 10: jednotlivé poměry prvků získané na základě elementární analýzy u vzorků s DV

frakce	H/C	O/C	N/C
1 týden	0,92 ± 0,23	2,21 ± 0,02	0,02 ± 0,00
2 týden	0,51 ± 0,33	2,61 ± 0,04	0,02 ± 0,00
4 týden	0,95 ± 0,17	2,71 ± 0,10	0,02 ± 0,00
6 týden	1,03 ± 0,05	2,12 ± 0,54	0,02 ± 0,00
8 týden	0,94 ± 0,13	2,55 ± 0,06	0,02 ± 0,00
10 týden	0,23 ± 0,22	2,56 ± 0,09	0,02 ± 0,00

4.4 Infračervená spektrometrie s Fouierovou transformací

4.4.1 Vzorky extrahované pufrem

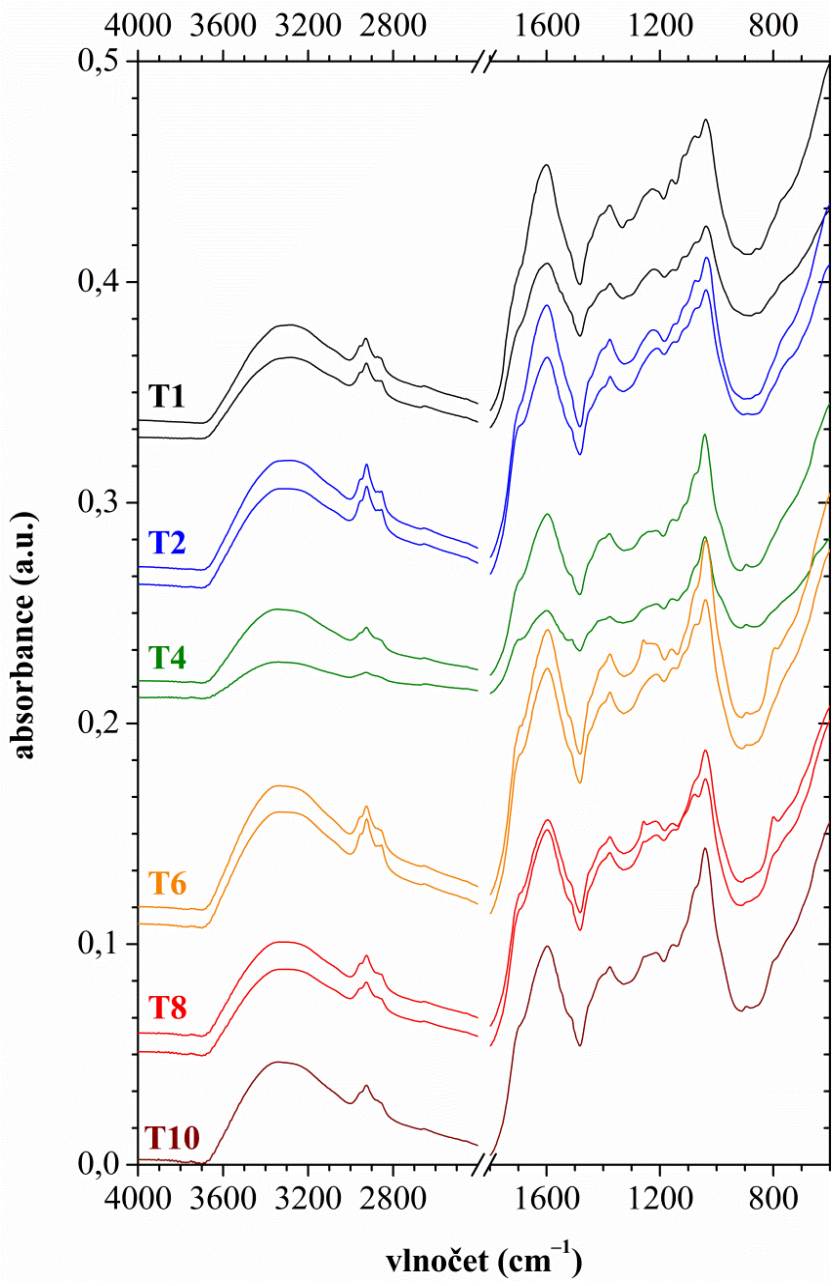
Na Obrázku 8 jsou uvedena FTIR spektra vzorků organických frakcí extrahovaných standardním fosfátovým pufrem ze vzorku biouhlu. Jednotlivé frakce byly přečištěny pomocí směsného roztoku HCl a HF o koncentraci 0,5 % obj. Následně byly tyto vzorky dialyzovány oproti deionizované vodě po dobu 2 týdnů. Po negativní zkoušce na přítomnost Cl^- a F^- iontů byly roztoky vymraženy v ethanolové lázni a následně vysušeny pomocí lyofilizace (freezedrying) na laboratorním lyofilizátoru. Již při hrubém zhodnocení FTIR spekter je zřejmé, že přečištěné vzorky neobsahují anorganické příměsi, tzn. popeloviny, které by se projevily jako ostré a intenzivní absorpční pásy v oblasti tzv. fingerprintu tj. oblasti otisku palce (1500–400 cm^{-1}). Tento poznatek je v dobré shodě se závěry, které byly získány pomocí TG analýzy, kdy stanovený obsah nespalitelného podílu u těchto vzorků nepřevyšoval hodnotu 13,18 hm. %.

Ve všech infračervených spektrech byl lokalizován široký a intenzivní absorpční pás při 1600 cm^{-1}, který odpovídá valenční symetrické vibraci C=C vazeb v aromatických strukturních jednotkách. Tato hypotéza byla podpořena přítomností méně výrazného pásu či raménka při 1510 cm^{-1}, který je obvykle připisován valenční symetrické vibraci C=C vazeb v Ar jednotkách pocházejících z ligninu tzn. původní surovině dřevní hmoty. Přítomnost karboxylových funkčních skupin se ve spektrech projevovala jako méně výrazné raménko při 1710 cm^{-1}, které je vždy spojováno s valenční symetrickou vibrací C=O vazeb v –COOH funkčních skupinách. Nicméně je zapotřebí uvést, že karboxylové funkční skupiny se v těchto vzorcích nacházejí v podobě solí tzn. karboxylátového anionu COO^-, o čemž vypovídají absorpční pásy anebo ramena lokalizované při 1400 cm^{-1} a 1379 cm^{-1}, které odpovídají valenční symetrické vibraci C–O vazeb v COO^- skupinách. Nicméně druhý zmíněný absorpční pás může rovněž souviset s deformační symetrickou vibrací C–H vazeb prozrazujících přítomnost methylových funkčních skupin. Méně výrazný absorpční pás lokalizovaný při 1262 cm^{-1} lze přiřadit specifické absorpci C–O vazeb v aryl-esterch, přičemž přítomnost tohoto pásu byla více patrná pro extrakty izolované v druhé polovině extrakčního postupu tzn. od šestého týdne. Při nižších vlnočtech byl lokalizován poměrně široký absorpční pás při 1220 cm^{-1}, který je zpravidla připisován více strukturním komponentům, jako jsou C–O valenční vibrace a O–Me[2] defoirmační vibrace v karboxylových skupinách či C–O valenční vibrace v aryl-etherech.

Ve všech ATR-FTIR spektrech byl identifikován absorpční pás s hodnotou specifické absorpce při 1158 cm^{-1}, který nelze přiřadit ničemu jinému, než C–O–C vibraci v alkyl- a aryl-etherech. Dále si ve spektrech nelze nepovšimnout absorpčního pásu či eminentního raménka při 1080 cm^{-1}, který můžeme připsat symetrické valenční vibraci C–O–C vazeb v etherech, anebo C–O valenční vibraci v sekundárních alkoholech. Nejvíce intenzivním absorpčním pásem je pík lokalizovaný při 1050 cm^{-1}, který lze připsat valenční symetrické vibraci C–O vazeb v primárních alkoholech odvozených od polysacharidů přítomných

[2] kation kovu

v původní surovině tzn. celulóza, hemicelulóza či jiným cukerným biopolymerům. Alifatické strukturní jednotky jsou ve spektrech prozrazeny přítomností dubletu při 2931 cm^{-1} a 2854 cm^{-1}, který je výhradně připisován asymetrické a symetrické vibraci C–H vazeb v $–CH_2–$ funkčních skupinách. Asymetrická vibrace C–H vazeb v methylových skupinách se v FTIR spektrech projevuje jako méně výrazné raménko.

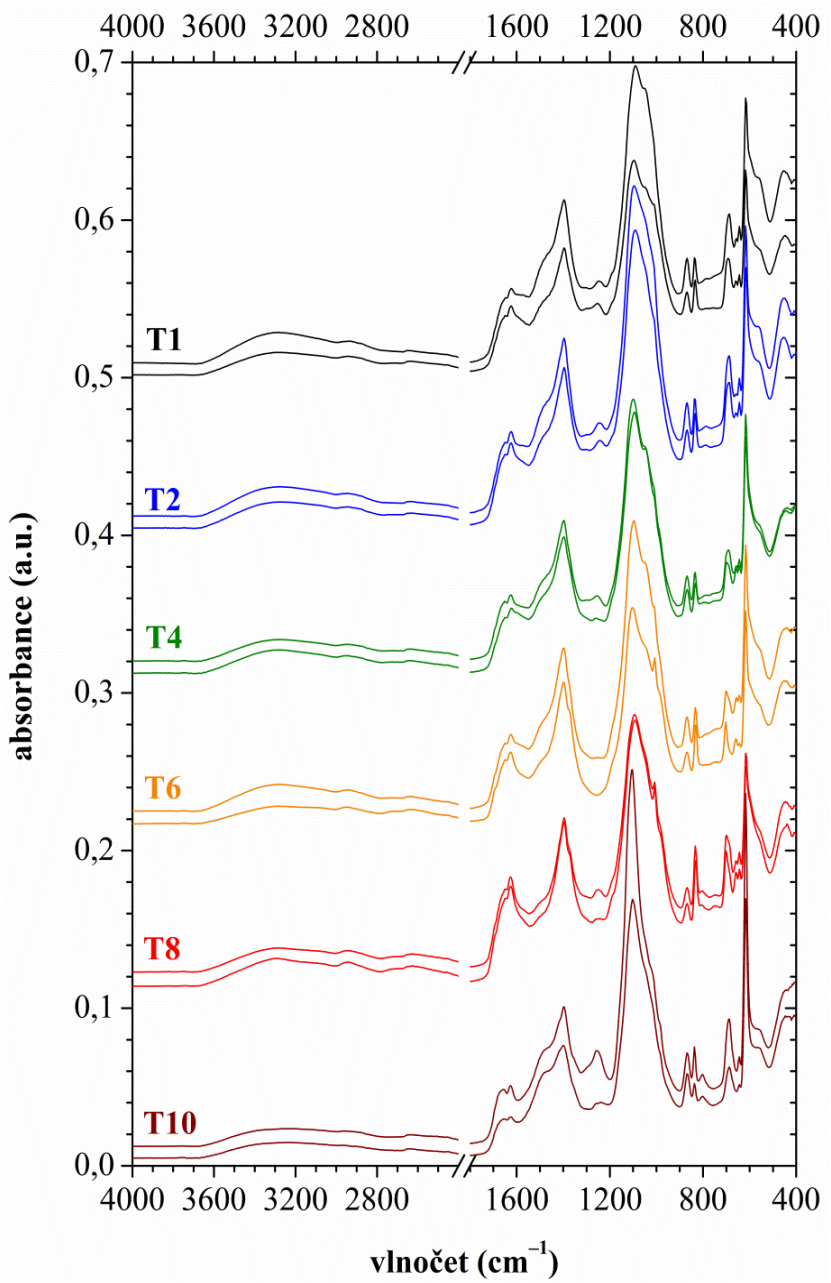


Obrázek 8: ATR-FTIR absorpční spektrum vzorků extrahovaných pufrem

4.4.2 Vzorky s dešťovou vodou

Na Obrázku 9 jsou uvedena ATR-FTIR spektra vzorků extraktů izolovaných DV. Na první pohled je zřejmé, že většina přítomných absorpčních pásů odpovídá specifickým absorpcím anorganických látek, což je v dobré shodě s obsahy nespalitelného podílu tj. popela stanoveného pomocí termogravimetrické analýzy. Mimo jiné si na Obrázku 9 můžeme povšimnout toho, že v prvních fázích extrakční procedury jsou izolovány i organické sloučeniny, jejichž obsah se v průběhu extrakční procedury snižuje.

Široký absorpční pás lokalizovaný v oblasti vlnočtů 3500–3100 cm^{-1} odpovídá valenční symetrické vibraci O–H vazeb v hydroxylových skupinách rozličných konstitučních jednotek tzn. alkoholy, karboxylové kyseliny, hydratované anorganické sloučeniny apod. S největší pravděpodobností lze připsat absorpční pásy lokalizované při 1653 cm^{-1} a 1628 cm^{-1} valenčním symetrickým vibracím C=O vazeb v amidových, ketonických resp. karboxylátových skupin. Dále si v FTIR spektrech extraktů izolovaných v prvních 14 dnech můžeme povšimnout méně výrazného raménka při 1051 cm^{-1}, které je obvykle připisováno valenční symetrické vibraci C–O vazeb v primárních alkoholech. Naproti tomu absorpční pás lokalizovaný při 1015 cm^{-1}, který se v prvních fázích extrakčního postupu jevil jako méně výrazné raménko a s delším časem extrakce nabýval na intenzitě, tak tento eminentní absorpční pás lze připsat valenční symetrické vibraci P=O vazeb v PO_4^{3-} anorganických příměsí. Tato hypotéza byla podpořena absorpčním pásem lokalizovaným při 567 cm^{-1}, který odpovídá deformačním vibračním módům výše zmíněného anionu. O přítomnosti síranových anionů vypovídají ostré a intenzivní absorpční pásy lokalizované při 1108 cm^{-1}, 692 cm^{-1} a v neposlední řadě i 620 cm^{-1}, které odpovídají valenčním a deformačním vibracím S=O a S–O vazeb v SO_4^{2-}anionu. Nejspecifičtějšími absorpčními pásy jsou ty, jejichž specifická absorpce nastává při 1480 cm^{-1}, 1406 cm^{-1}, 872 cm^{-1} a 841 cm^{-1}. Výše zmíněné absorpční pásy lze jednoznačně připsat valenčním asymetrickým a symetrickým vibracím C=O a C–O vazeb v rozličně hydratovaných uhličitanech. Méně výrazný absorpční pás lokalizovaný při 2950 cm^{-1} je výhradně přisuzován valenční asymetrické vibraci C–H vazeb v methylových skupinách. Ostatní absorpční pásy odpovídající alifatickým strukturním jednotkám, jako jsou methylové a methylenové funkční skupiny, které jsou v těchto spektrech nevýrazné, přičemž vytvářejí široký absorpční pás bez zjevných maxim absorpce.



Obrázek 9: ATR-FTIR absorpční spektrum vzorků s dešťovou vodou

ZÁVĚR

Tato bakalářská práce charakterizuje biouhel, jakožto půdní kondicionér, z fyzikálně-chemického hlediska s ohledem na stanovení obsahu organických látek, které se mohou do půdního prostředí uvolňovat. Vzhledem k mnohým výhodám biouhlu, se rozvíjí jeho výzkum a použití ve stále se zvětšujícím měřítku. To umožňuje jeho rozmanité složení, díky různým druhům původní biomasy, která se používá k jeho výrobě. Námi byl zkoumán biouhel Káňa od firmy Biouhel.cz s.r.o., vyrobený v České republice.

Teoretická část bakalářské práce okrajově nastiňuje jeho historii a detailně popisuje jeho doposud prozkoumané fyzikálně-chemické vlastnosti. Také pojednává o jeho použití, výrobě, struktuře a vlivu na jeho okolí zahrnující interakci s kontaminanty. Současná problematika se zabývá posouzením nejlepší možné volby pro výběr surovin k výrobě a jeho dávkování vzhledem k množství, opakování a míře kontaminace.

V experimentální části popisujeme dvě frakce; první frakce zahrnuje extrakci fosfátovým pufrem, který umožňuje stabilní pH, jenž je potřeba k extrakci organických látek, druhá frakce zkoumá maceraci biouhlu v dešťové vodě. Ta pro nás představuje simulaci chování biouhlu v půdním prostředí. Vždy ~5 g biouhlu bylo smícháno s jednotlivými extrakčními činidly. Každá frakce byla poté podrobena extrakční procedůře po dobu deseti týdnů. Vzorky byly odebírány nejprve po týdnu a od druhého týdne byla posunuta doba odebírání na dva týdny. Lepší charakterizaci organických sloučenin zajistilo přečištění vzorků, extrahovaných tlumivým roztokem, směsí roztoků kyselin HCl-HF a následně dialýza v ultračisté vodě po dobu dvou týdnů. Obě frakce byly dále zmraženy a podrobeny lyofilizaci.

Krajní roli pro nás hrálo pH a konduktivita zmíněných roztoků. Tyto údaje poskytly informace o možných fyzikálních procesech při extrakci a potvrdily naše další zjištění v souvislosti s budoucími použitými metodami.

Termogravimetrická analýza přinesla hodnoty obsahu sorbované vlhkosti a popela jednotlivých vzorků, které byly použity pro výpočet jejich extrakčního výtěžku a také přispěly výpočtu poměrů hodnot H/C a O/C, pro které tvořila základ elementární analýza. Obsah extrahovatelných sloučenin potvrdil prospěšnost biouhlu, minimálně v rozsahu zkoumaného období, kdy nedošlo k významnému poklesu extrakčního výtěžku ani u jedné z použitých frakcí. Elementární analýza dokázala přítomnost jak alifatických, tak aromatických organických sloučenin v jednotlivých vzorcích. Tyto výsledky jsou však zkresleny u vzorků s dešťovou vodou, kde přítomnost majoritního množství anorganických příměsí hraje stěžující roli ve kvantitativním posouzení obsahu kyslíku.

Nejdůležitější fází našeho výzkumu byla infračervená spektroskopie s Fouierovou transformací, která používá metodu zeslabeného úplného odrazu. Tato metoda poskytla hodnotné informace v oblasti druhů funkčních skupin, nacházející se v biouhlu. Zatímco u vzorků extrahovaných pufrem byly přítomny organické látky a tím potvrzeno úspěšné přečištění, absorpční pásy vzorků s DV odpovídaly spíše anorganickým látkám. To nám však nezabránilo v zjištění, že během procedury byly izolovány i organické sloučeniny, jejichž obsah se v průběhu extrakční procedury snižoval.

Samozřejmě je vhodné uznat, že použití více analytických metod, by bylo pro pochopení této problematiky lepší, nicméně to nebylo z časových důvodů možné. Na základech této práce se dá ovšem rozvinout další laboratorní výzkum.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

[1] *Sedmá generace: společensko-ekologický časopis*, 2015. 7. Hnutí Duha Brno. ISSN 1212-0499.

[2] WU-JANG, Huang, 2017. *Engineering Applications of Biochar* [online]. IntechOpen [cit. 2020-03-29]. ISBN 978-953-51-4722-0. Dostupné z: https://www.intechopen.com/books/engineering-applications-of-biochar

[3] HOLUB, Peter: Terra Preta - Tajemství černé země. *Biom.cz* [online]. 2009-10-21. Dostupné z WWW: <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/terra-preta-tajemstvi-cerne-zeme>. ISSN: 1801-2655.

[4] CHOUDHURY, Hiranjit, 2015. *Biology, biotechnology and sustainable development*. India: Research India Publications. ISBN 978-93-84443-19-1.

[5] DOWNIE, Adriana, Alan CROSKY a Paul MUNROE, 2009. Physical Properties of Biochar. LEHMANN, Johannes a Stephen JOSEPH. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. UK and USA: Earthscan. ISBN 978-1-84407-658-1.

[6] RICIGLIANO, K. Terra Pretas: Charcoal Amendments Influence on Relict Soils and Modern Agriculture. Journal of Natural Resources and Life Sciences Education. Madison: American Society of Agronomy, 2011, 40, 69-72. ISSN 10599053

[7] WEBER, Kathrin a Peter QUICKER, 2018. Properties of biochar. *Fuel: Volume 2017* [online]. 240-261. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/journal/fuel/vol/217/suppl/C

[8] GUL, Shamim, Joann K. WHALEN, Ben W. THOMAS, Vanita SACHDEVA a Hongyuan DENG, 2015. Physico-chemical properties and microbial responses in biochar-amended soils: Mechanisms and future directions. *Agriculture, Ecosystems & Environment* [online]. 46-59. Dostupné z: https://www.sciencedirect.com/journal/agriculture-ecosystems-and-environment/vol/206/suppl/C

[9] SHEN, Qinhua, a Michaela MEI DOLK, 2017. Biochar pH, electrical conductivity and liming potential. SINGH, Balwant, Marta CAMPS-ARBESTAIN a Johannes LEHMANN. *Biochar: a guide to analytical methods*. Australia: CSIRO publishing, s. 23-24. ISBN 9781486305094.

[10] KRULL, Evelyn S., Jeff A. BALDOCK, Jan O. SKJEMSTAD a Ronald S. SMERNIK, 2009. Characteristics of Biochar: Organo-chemical Properties. LEHMANN, Johannes a Stephen JOSEPH. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. UK and USA: Earthscan. ISBN 978-1-84407-658-1.

[11] OLIVIERA, Fernanda R., Anil K. PATEL, Deb P. JAISI, Sushil ADHIKARI, Hui LU a Samir Kumar KHANAL, 2017. Environmental application of biochar: Current status and perspectives. *Bioresource Technology*. **246**, 110-122.

[12] SOURADEEP, Gupta a Kua Wei HARN, 2017. Factors Determining the Potential of Biochar As a Carbon Capturing and Sequestering Construction Material. *Journal of Materials in Civil Engineering*. **29**(9).

[13] GĄSIOR, Daria a Wilhelm Jan TIC, 2017. Application of the Biochar-Based Technologies as the Way of Realization of the Sustainable Development Strategy. *Economic and Environmental Studies*. **17**(3), 597-611. ISSN 2081-8319. Dostupné z: doi:10.25167/ees.2017.43.9

[14] NOVOTNY, Etelvino H., Claudia M. B. DE FREITAS MAIA, Márcia T. DE MELO CARVALHO a Beáta E. MADARI, 2015. BIOCHAR: Pyrogenic carbon for agricultural use - a critical review. *REVISÃO DE LITERATURA* [online]. DOI: 10.1590/01000683rbcs20140818. ISSN 1806-9657. Dostupné z: http://www.scielo.br/

[15] DUTTA, Animesh a Harpreet SINGH KAMBO, 2015. a comparative review of biochar and hydrochar in terms of production,physico-chemical properties and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. (45), 359-378. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.01.050

[16] FUNKE, Axel a Felix ZIEGLER, 2009. Hydrothermal carbonization of biomass: a summary and discussion of chemical mecha-nisms for process engineering. *Wiley InterScience* [online]. Germany, (4), 160–177. DOI: 0.1002/bbb.198. Dostupné z: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/bbb.198

[17] BASU, Prabir, 2013. *Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory*. 2. Dalhousee University: Elsevier. ISBN 978-0-12-396488-5.

[18] Conversion of Microalgae Biomass to Biofuels, 2020. CHOO, Min-Yee, Lee Eng OI, Tau Chuan LING, Eng-Poh NG, Hwei Voon LEE a Joon Ching JUAN. *Microalgae Cultivation for Biofuels Production*. Elsevier, s. 149-161. ISBN 978-0-12-817536-1.

[19] Exploitation and Biorefinery of Microalgae, 2018. SANKARAN, Revathy, Pau L. SHOW, Dillirani NAGARAJAN a Jo-Shu CHANG. *Waste Biorefinery*. Elsevier, s. 571-601. ISBN 978-0-444-63992-9.

[20] MEHTA, Jigesh Pankajbhai a Dharmesh KAPATEL, *PRODUCTION, CHARACTERIZATION AND APPLICATIONS OF BIO-CHAR PREPARED FROM BIOMASS* [online]. In: Nadiad, 2016. Dostupné z: www.researchgate.net

[21] YADAV, Prince, Amit DUTTA, Bhupendra GUPTA a Mukesh PANDEY, 2013. Performance Analysis of the Constructed Updraft Biomass Gasifier for Three Different Biomass Fuels. *International Journal of Modern Engineering Research (IJMER)*. **3**(4), 2056-2061. ISSN 2249-6645.

[22] PANDEY, Deepshikha, Achlesh DAVEREY a Kusum ARUNACHALAM, 2020. Biochar: Production, properties and emerging role as a support forenzyme immobilization. *Journal of Cleaner Production* [online]. (255). Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120267

[23] SANWAL Pankaj, Saxena JYOTI a Rawat JYOTI, 2019. *Biochar: a Sustainable Approach for Improving Plant Growth and Soil Properties* [online]. DOI:

10.5772/intechopen.82151. Dostupné z: https://www.intechopen.com/books/biochar-an-imperative-amendment-for-soil-and-the-environment/biochar-a-sustainable-approach-for-improving-plant-growth-and-soil-properties

[24] CIMÒ, Giulia, Pellegrino CONTE, Sebastiano CALVO a Giuseppe ALONZO, 2013. *Characterization of chemical and physical properties of biochar for energy purposes and environmental restoration*. Universita degli studi di palermo.

[25] Standard materials. *UK Biochar Research Centre* [online]. Dostupné z: https://www.biochar.ac.uk/standard_materials.php

[26] VERHEIJEN, F., S. JEFFERY, A.C. BASTOS, M. VAN DER VELDE a I. DIAFAS, 2010. *Biochar Application to Soils*. Italy: European Communities. ISBN 978-92-79-14293-2.

[27] DING, Yang, Yunguo LIU, Shaobo LIU, et al., 2016. Biochar to improve soil fertility. *Agron*. (36), 36. DOI: DOI 10.1007/s13593-016-0372-z.

[28] BIEDEREMAN, Lori A. a W. Stanley HARPOLE, 2013. Biochar and its effects on plant productivity and nutrient cycling: a meta-analysis. *GCB Bioenergy*. **5**, 202-214. Dostupné z: doi:10.1111/gcbb.12037

[29] GUNDALE, Michael J., Thomas H. DELUCA a M. Derek MACKENZIE, 2015. Biochar effects on soil nutrient transformations. LEHMANN, Johannes a Stephen JOSEPH. *Biochar for Environmental Management*. 2. Routledge. ISBN 9780415704151.

[30] RALEBITSO, T. Komang a Caroline H. ORR, 2016. *Biochar Application: Essential Soil Microbial Ecology*. Teesside University: Elsevier. ISBN 978-0-12-803433-0.

[31] LEHMANN, Johannes, Matthias C. RILLIG, Janice THIES, Caroline A. MASIELLO, William C. HOCKADAY a David CROWLEY, 2011. Biochar effects on soil biota. *Soil Biology and Biochemistry*. (43), 1812-1836.

[32] FIDEL, Rivka B., David A. LAIRD a Timothy B. PARKIN, 2019. Effect of Biochar on Soil Greenhouse Gas Emissions at the Laboratory and Field Scales. *Soil System*. **3**(8), 1-2. Dostupné z: doi:10.3390/soilsystems3010008

[33] ASLAM, Zeeshan, Muhammad KHALID a Muhammad AON, 2014. Impact of Biochar on Soil Physical Properties. *Scholarly Journal of Agricultural Science*. **4**(5), 280-284. ISSN 2276-7118.

[34] IGALAVITHANA, Avanthi Deshani, Yong Sik OK, Adel R.A. USMAN, Mohammad I. AL-WABEL, Patryk OLESZCZUK a Sang Soo LEE, 2016. The Effects of Biochar Amendment on Soil Fertility. *SSSA Special Publication*. DOI: doi:10.2136/sssaspecpub63.2014.0040.

[35] SOUSAA, A. A. T. C. a C. C. FIGUEIREDO, 2016. Sewage sludge biochar: effects on soil fertility and growth of radish. *Biological Agriculture & Horticulture*. **32**(2), 127-138. DOI: https://doi.org/10.1080/01448765.2015.1093545. ISSN 2165-0616

[36] SCHULZ, Hardy, Gerald DUNST a Bruno GLASER, 2013. Positive effects of composted biochar on plant growth and soil fertility. *Agronomy for Sustainable Development*. France: INRA and Springer-Verlag, **33**, 817-827. Dostupné z: doi:10.1007/s13593-013-0150-0

[37] OGBONNAYA, Uchenna a Kirk T. SEMPLE, 2013. Impact of Biochar on Organic Contaminants in Soil: a Tool for Mitigating Risk? *Agronomy*. (3), 349-375. DOI: 10.3390/agronomy3020349. ISSN 2073-4395.

[38] XIAO, Xin a Baoliang CHEN, 2016. Interaction Mechanisms between Biochar and Organic Pollutants. *SSSA Special Publication*. DOI: 10.2136/sssaspecpub63.2014.0044.

[39] BEESLEY, Luke, Eduardo MORENO-JIMÉNEZ, Jose L. GOMEZ-EYLES, Eva HARRIS, Brett ROBINSON a Tom SIZMUR, 2011. a review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils. *Environmental pollution*. **159**(12), 3269-3282. DOI: https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.07.023.

[40] TAN, Xiaofei, Yunguo LIU, Guangming ZENG, Xin WANG, Xinjiang HU, Yanling GU a Zhongzhu YANG, 2015. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. **125**, 70-85. DOI: https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.12.058.

[41] CUI, Liqiang, James A. IPPOLITO, et al., 2020. Feedstock choice, pyrolysis temperature and type infuence biochar characteristics. *Biochar*. **2**, 421–438. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1007/s42773-020-00067-x

[42] GALE, Nigel V. a Sean C. THOMAS, 2019. Dose-dependence of growth and ecophysiological responses of plantsto biochar. *Science of The Total Environment*. **658**, 1344-1354. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.239

[43] TARNIK, Andrej, 2019. Impact of Biochar Reapplication on Physical Soil Properties. *Materials Science and Engineering*. IOP Publishing, **603**(2). Dostupné z: doi:doi:10.1088/1757-899X/603/2/022068

[44] HORÁK, Jan, Tatijana KOTUŠ, Lucia TOKOVÁ, Elena AYDIN, Dušan IGAZ a Vladimír ŠIMANSKÝ, 2021. a Sustainable Approach for Improving Soil Properties and Reducing N2O Emissions Is Possible through Initial and Repeated Biochar Application. *Agronomy*. **11**(582). Dostupné z: doi:https:// doi.org/10.3390/agronomy11030582

[45] ZHANG, Jin, Hanyu HU, Minyan WANG, et al., 2021. Land application of sewage sludge biochar: Assessments ofsoil-plant-human health risks from potentially toxic metals. *Science of The Total Environment*. Elsevier, **756**. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144137

[46] BIRD, Michael I., Claudia KEITEL a Will MEREDITH, 2017. Analysis of biochars for C, H, N, O and S by elemental analyser. *Biochar: a guide to analytical methods*. CSIRO Publishing. ISBN 9781486305094.

SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

Zkratka	Význam
pH	potentialof hydrogen – vodíkový exponent
at. %	atomová procenta
hm. %	hmotnostní procenta
obj. %	objemová procenta
TGA	termogravimetrická analýza
EA	elementární analýza
ATR	attenuated total reflection – zeslabený úplný odraz
FTIR	Fourier transforminfrared
UK	United Kingdom – Velká Británie
DV	dešťová voda
nd	nedefinováno
OM	organická hmota
DOM	dissolved organic matter – rozpuštěná organická hmota
POM	particulate organic matter – nerozpuštěná organická hmota