



# 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

# ANALÝZA VODNÝCH VÝLUHŮ BIOUHLU POMOCÍ SEPARAČNÍCH METOD

ANALYSIS OF BIOCHAR AQUEOUS EXTRACTS BY SEPARATION METHODS

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Dominika Tučková

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Ludmila Mravcová, Ph.D.

BRNO 2019

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1282/2018 Akademický rok: 2018/19  
Ústav: Ústav fyzikální a spotřební chemie  
Studentka: **Bc. Dominika Tučková**  
Studijní program: Chemie pro medicínské aplikace  
Studijní obor: Chemie pro medicínské aplikace  
Vedoucí práce: **Ing. Ludmila Mravcová, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Analýza vodných výluhů biouhlu pomocí separačních metod

### Zadání diplomové práce:

1. Zpracování literární rešerše na téma stanovení organických látek extrahovaných z biouhlu, jejich biodostupnosti a potenciálních rizicích využití biouhlu pro zemědělské účely.
2. Výběr vhodné metody pro analýzu vodných výluhů biouhlu a její optimalizace.
3. Ověření metody stanovení na vybraných vzorcích biouhlu.
4. Analýza dosažených výsledků a zhodnocení použitelnosti testovaných metod.

### Termín odevzdání diplomové práce: 10.5.2019:

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

-----  
Bc. Dominika Tučková  
student(ka)

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

-----  
prof. Ing. Miloslav Pekař, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2019

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

## **ABSTRAKT**

Předložená diplomová práce se zabývá analýzou vodných výluhů biouhlu pomocí separačních metod. Veškeré analyzované biouhly jsou vytvořené z čistírenských kalů mikrovlnnou pyrolýzou. Práce si klade za cíl optimalizovat vhodnou metodu přípravy vzorku a jeho analýzu v laboratorním prostředí.

Se stále rostoucí světovou populací stoupá naléhavost otázky udržitelného hospodářství jak v zemědělství, tak v nakládání s odpadem. Tato skutečnost směřuje uvažování většiny států k prosazování tzv. cirkulární ekonomiky. Využití čistírenských kalů, jako vstupní suroviny pro výrobu biouhlu, dokonale odpovídá této strategii. Dosud ovšem nejsou přínosy a rizika využívání biouhlu dostatečně popsány ani v krátkodobém, ani dlouhodobém měřítku.

Organické látky, které mohou být rizikové, byly z vodných výluhů biouhlů extrahovány třemi technikami extrakcí kapalina–kapalina, extrakcí tuhou fází a mikroextrakcí na tuhé fázi. Získané vzorky byly analyzovány pomocí metody GC–MS/TOF. Jednotlivé metody mezi sebou byly porovnány. Pro ověření vhodnosti vybrané metody analýzy vzorku bylo vybráno a analyzováno několik biouhlů připravených z čistírenských kalů z ČOV Brno a ČOV Drahovice.

## **ABSTRACT**

This master's thesis deals with the analysis of biochar extracts by separation methods. All analyzed biochar was produced from waterworks sludge by microwave pyrolysis. The aim of the thesis is the optimization of the sample preparation method and its analysis in a laboratory environment.

With the ever-growing world population, the problem of a sustainable economy in both agriculture and waste management is becoming increasingly urgent. This fact has led most countries to consider promoting the so-called Circular Economy. The use of sewage sludge as a feedstock for biochar production is perfectly in line with this strategy. So far, however, the short term and the long term benefits and risks of using biochar have not been sufficiently described.

Potentially hazardous organic substances were extracted from the biochar extracts by three techniques: liquid-liquid extraction, solid-phase extraction, and solid-phase micro-extraction. The obtained samples were analyzed using the GC-MS/TOF method. The individual methods were compared. Several biochar samples from WWTP Brno and WWTP Drahovice were selected and analyzed to verify the suitability of the selected sample analysis method.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Čistírenské kaly, biouhel, vodné výluhy, SPME, extrakce kapalina–kapalina, GC–MS/TOF

## **KEY WORDS**

Sewage sludge, biochar, water leachate, SPME, liquid–liquid extraction, GC–MS/TOF

TUČKOVÁ, Dominika. *Analýza vodných výluhů biouhlu pomocí separačních metod*. Brno, 2019. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/117725>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav fyzikální a spotřební chemie. Vedoucí práce Ludmila Mravcová.

### **PROHLÁŠENÍ**

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

.....  
podpis studenta

### **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych ráda poděkovala svévedoucí diplomové práce Ing. Ludmile Mravcové, Ph.D. za trpělivost, ochotu, cenné rady a odborné vedení při psaní této diplomové práce.

Dále bych ráda poděkovala své rodině za podporu po celou dobu mého studia a za pomoc během studia. Svým kamarádkám, které mě podporovaly celých pět let a nedovolily mi to vzdát. Děkuji jim za všechny rychlé kávy a obědy, společné sdílení studijních materiálů a za všechen společný smích i pláč během studia. V neposlední řadě bych ráda poděkovala svému psovi Maximovi za pomoc při zvládnání stresových situací.

## Obsah

<b>1 Úvod</b> .....	<b>8</b>
<b>2 Teoretická část</b> .....	<b>10</b>
2.1 Historie .....	10
2.2 Fyzikální a chemické vlastnosti.....	11
2.2.1 Struktura.....	11
2.2.2 Povrchová aktivita biouhlu .....	13
2.2.3 Distribuce velikosti částic .....	14
2.2.4 pH biouhlu .....	14
2.2.5 Distribuce velikosti pórů a konektivita .....	15
2.2.6 Hustota a mechanická pevnost.....	16
2.3 Termochemické zpracování biomasy – příprava biouhlu .....	16
2.3.1 Zplyňování .....	19
2.3.2 Hydrotermální karbonizace.....	19
2.3.3 Konvenční pyrolýza (CP).....	19
2.3.4 Mikrovlnná pyrolýza.....	21
2.3.5 Obecný předpoklad reakcí probíhajících během pyrolýzy biomasy .....	23
2.4 Čistírenské kaly – vstupní materiál pro výrobu biouhlu .....	24
2.4.1 Celková produkce kalů z čištění odpadních vod.....	24
2.4.2 Vznik, složení a vlastnosti čistírenských kalů .....	26
2.4.3 Zpracování kalů .....	26
2.4.4 Rizika čistírenských kalů v zemědělství .....	27
2.4.5 Biouhel z čistírenských kalů .....	27
2.5 Využití biouhlu.....	29
2.5.1 Aplikace biouhlu do systému hospodářských půd .....	30
2.5.2 Kompostování .....	33
2.5.3 Chov hospodářských zvířat .....	33
2.5.4 Dekontaminace .....	33
2.5.5 Úprava pitné vody.....	33
2.6 Rizika použití biouhlu v zemědělství .....	34
2.7 Metody úpravy vzorku – extrakční techniky.....	36
2.7.1 Extrakce kapalina – kapalina (LLE) .....	36
2.7.2 Extrakce tuhou fází (SPE).....	37
2.7.3 Mikroextrakce tuhou fází (SPME).....	38

2.8	Chromatografické metody .....	40
2.8.1	Plynová chromatografie (GC).....	40
2.8.1.1	Provedení a součásti GC .....	40
2.9	Hmotnostní spektrometrie (MS).....	42
2.9.1	Elektronová ionizace (EI) .....	43
2.9.2	Analyzátor doby letu (TOF).....	43
2.10	Technika GC/MS .....	44
2.11	Další analytické metody používané pro charakterizaci biouhlu.....	44
<b>3</b>	<b>Experimentální část.....</b>	<b>46</b>
3.1	Použité přístroje, pomůcky a chemikálie.....	46
3.1.1	Přístrojové vybavení a ostatní pomůcky .....	46
3.1.2	Použité softwarové vybavení .....	46
3.1.3	Vybraná vlákna pro SMPE .....	46
3.1.4	Chemikálie .....	46
3.1.5	Nastavené parametry analýzy .....	47
3.1.6	Seznam analyzovaných biouhlů.....	47
3.2	Obecný postup přípravy vodných výluhů biouhlů .....	48
3.3	Optimalizace přípravy vodný výluhů biouhlu .....	48
3.3.1	Přípava vodných výluhů biouhlu s různou hmotností biouhlu .....	49
3.3.2	Příprava vodných výluhů s rozdílným časem odstředění biouhlu .....	49
3.4	Pracovní postup LLE extrakce organickými rozpouštědly .....	49
3.5	Pracovní postup SPE extrakce organnickými rozpouštědly.....	49
3.6	Příprava vzorků pro DI a HS–SPME za laboratorní teploty a při 60 a 80 °C .....	50
3.7	Příprava vodných výluhů o různém pH.....	50
3.8	Příprava vzorku biouhlu pro měření bez přípravy vodného výluhu.....	51
3.9	Příprava vzorků pro porovnávání ČOV Brno a Drahovice .....	51
<b>4</b>	<b>Výsledky a diskuze .....</b>	<b>52</b>
4.1	Optimalizace vstupní hmotnosti biouhlu.....	52
4.2	Optimalizace času odstředění biouhlu.....	52
4.3	Vyhodnocení LLE extrakce.....	53
4.4	Vyhodnocení SPE extrakce .....	55
4.5	Optimalizace SPME metody .....	56
4.5.1	Porovnání DI a HS–SPME.....	56
4.5.2	Výběr SPME vlákna .....	57
4.5.3	Vliv přídavku NaCl.....	57

4.5.4	Výběr optimální teploty .....	57
4.5.5	Souhr vybraných podmínek .....	57
4.6	Optimalizované podmínky pro analýzu biouhlu–souhrn .....	58
4.7	Látky přímo uvolňované z biouhlu bez jejich převedení do vodného roztoku .....	58
4.8	pH biouhlu a jeho vliv na vodné výluhy .....	59
4.9	Aplikace vybrané metody na skupiny vzorků biouhlů .....	64
4.9.1	Porovnání biouhlů z hlediska různých druhů aditiv.....	64
4.9.2	Porovnání biouhlů z různých ČOV .....	70
4.10	Charakteristika nejčastějších sloučenin HS–SPME při 60 °C.....	74
<b>5</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>76</b>
<b>6</b>	<b>Seznam použitých zdrojů .....</b>	<b>78</b>
<b>7</b>	<b>Seznam použitých zkratk a symbolů .....</b>	<b>86</b>
7.1	Seznam zkratk.....	86
7.2	Seznam symbolů.....	86
<b>8</b>	<b>Seznam příloh .....</b>	<b>87</b>
<b>9</b>	<b>Přílohy .....</b>	<b>88</b>

# 1 ÚVOD

Česká republika má 10 649 800 obyvatel [1]. Počet obyvatel Evropské unie je 739 988 375 [2]. Na celém světě v současné době žije přibližně 7,564 miliardy lidí, přičemž populační růst je stále větší než úmrtnost, a to hlavně v rozvojových zemích [2]. V tuto chvíli jsou to pouze čísla, která jsou vytištěna na papíře, jsou nezajímavá a úzce se nás nedotýkají. Každé číslo však symbolizuje člověka, který potřebuje jíst, pít a zároveň produkuje odpad.

Většinu potravin, které lidé potřebují k přežití, získáváme díky zemědělství. K tomu, abychom vypěstovali kvalitní potraviny, potřebujeme vhodnou půdu. Množství hodnotné zemědělské půdy závratně ubývá, denně svět přijde až o 25 hektarů [1]. Již teď nedokáže naše planeta lidskou populaci dostatečně uživit ani se zbavit odpadu, který lidstvo produkuje. Pokud se nyní podíváme na počet lidí žijících na planetě Zemi, musíme si uvědomit, ať chceme nebo ne, že tento problém se týká i nás.

V dnešní „moderní“ době záleží na úhlu pohledu, ze kterého se na problém podíváme. Za neúrodnost můžeme vinit samotné rostliny nebo jejich škůdce. V minulém století se tento problém řešil zejména používáním celé řady různých pesticidů, což ovšem bylo nakonec více ke škodě než k užitku. V mnohých případech vedlo jejich nadměrné používání až k devastaci zemědělské půdy. Nemluvě o dopadu používání pesticidů na lidské zdraví. Dnes se problémem udržitelného zemědělství intenzivně zabývá vědecká společnost. Nabízí možnosti jako šlechtění nebo genetickou modifikaci rostlin (GMO), které vydrží horší zemědělské podmínky. Takové rostliny však mohou zničit kultury pěstované přirozeně a zatím neznáme jejich dlouhodobý dopad na lidský organismus. Proto je široká veřejnost spíše odmítá, pokud má jinou možnost.

Cesta, která vede přes „úpravu“ rostlin, nepředstavuje striktně jediné řešení problému. Jinou variantou (možná trochu přirozenější) je řešit otázku rekultivace zemědělské půdy. Do této kategorie spadá i používání biouhlu v zemědělství. Tuto technologii úpravy půd pro zemědělské účely používaly v historii vyspělé civilizace například v oblastech amazonského pralesa. Dodnes jsou tyto oblasti zemědělsky využívány. Jak se ukazuje, biouhel zvyšuje výnosy plodin, zadržuje v půdě vodu, díky tomu snižuje vyplavování živin, zvětšuje zastoupení uhlíku v půdě, zabraňuje emisím různých nežádoucích plynů a v neposlední řadě pomáhá půdu zbavit zmíněných pesticidů. Většina těchto kladů používání biouhlu ovšem do dnešní doby není plně potvrzena ani v krátkodobém, ani v dlouhodobém měřítku.

Biouhel nabízí částečně i možnost řešení likvidace organického odpadu, například čistírenských kalů nebo jiné vhodné biomasy. Odpad může být velice dobře recyklován pro další využití. Tento přístup je vhodný pro v současné době velmi prosazovaný koncept tzv. cirkulární ekonomiky (ang. Circular Economy).

Přestože biouhel je již zemědělci ve světě používán (hlavně v rozvojových zemích, kde rozhoduje zejména zvýšení výnosů) a i v České republice je komerčně dostupný, jeho užívání není zatím přesně a konečně legislativně ošetřeno. To souvisí s nedostatečným vědeckým zmapováním kontextu mezi výrobou a fyzikálně-chemickými vlastnostmi biouhlu. Ani role, kterou zastává v půdním systému po aplikaci na zdevastovanou a neúrodnou půdu není zcela známá. Z tohoto pohledu je třeba co nejdříve doplnit chybějící informace a zaujmout patřičné stanovisko pro rozsáhlé používání biouhlu jako prostředku pro rekultivaci zemědělské půdy.



Biouhel, který se pro stále narůstající populaci jeví jako záchrana, se při špatném zacházení může stát koncem zemědělství, jak ho známe dnes. Ať už totiž chceme nebo ne, mění půdní systémy, a proto se může stát spíše větším problémem než očekávanou spásou.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

Označení biouhel (ang. biochar) poprvé použil v roce 2005 Peter Read, výzkumný pracovník univerzity Massey na Novém Zélandu. Termín se používá jako označení pro pevný, porézní materiál s vysokým obsahem uhlíku, který vzniká tepelným rozkladem biomasy bez přístupu, nebo s omezeným přístupem kyslíku při relativně nízkých teplotách. Používá se hlavně jako doplněk do půdy pro zvýšení její úrodnosti [3].

V následující kapitole bude biouhel představen z hlediska historického kontextu; další kapitoly teoretické části se pak zaměří na jeho fyzikálně-chemické vlastnosti, možnosti výroby a také použití.

### 2.1 Historie

V 16. století evropští dobyvatelé popsali ve svých záznamech rozsáhlé civilizace uprostřed amazonského pralesa. Tyto zmínky se donedávna považovaly za nedůvěryhodné, protože navzdory tomu, že povodí Amazonky se pyšní bohatou flórou, tamější slabé a kyselé půdy nemohou zajistit dostatečnou zemědělskou produkci pro takové množství obyvatelstva [4].

V roce 1870 učinil americký geolog a průzkumník James Orton, brilantní objev. Všiml si, že vedle typicky šedé a kyselé půdy povodí Amazonky se zde vyskytuje i černá a velice úrodná půda. To podnítilo vědecký zájem o tuto „temnou zemi“ lokálně nazývanou „terra preta“ [4]. Rozdíl mezi půdou vyskytující se v povodí Amazonky a „terra preta“ je viditelný na následujícím obrázku (Obrázek 1).



Obrázek 1: Zachycení rozdílu mezi normální půdou a „terra preta“ [4]

Analýza složení půdy odhalila směs minerálních zbytků, spálených rostlinných materiálů a rozložených organických látek, což ukazuje, že půda byla pozměněna lidmi. Vypadá to tudíž, že povodí Amazonky mohlo být opravdu hojně osídleno civilizacemi, které dokázaly využít možnosti úpravy půdy. Podle dosavadních vědeckých výzkumů hlavní roli v „terra preta“ hraje uhlík, jehož vysoký obsah mění chemické chování půdy, usnadňuje zadržování živin a tím zlepšuje podmínky pěstování. Používané uhlí bylo pravděpodobně vyrobeno zuhelnatěním organického odpadu v primitivních pecích při nízkých koncentracích kyslíku. Prakticky se jednalo o velice čistý biouhel. Zatím ovšem není jasné, jestli byl uhlík přidán do půdy původními obyvateli Amazonie úmyslně [4].

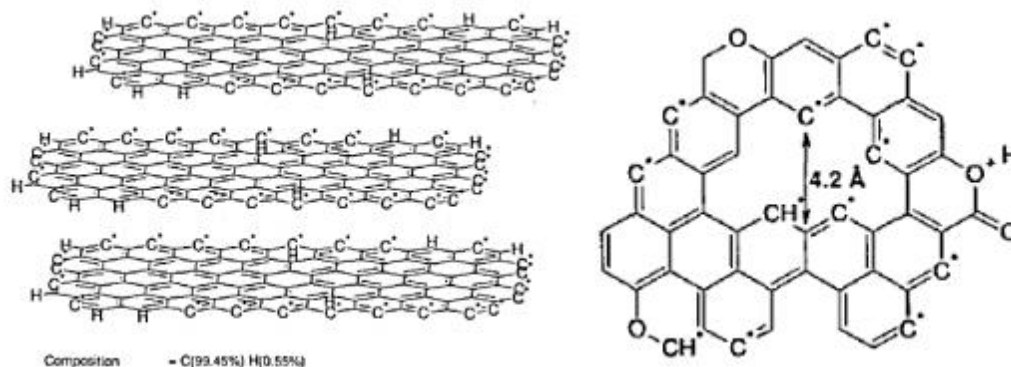
Stejné oblasti se nacházejí i na území Bolívie, kde dodnes obdělávají půdu někteří indiánští farmáři. Plodina vysazená na „terra preta“ má až čtyřikrát větší výtěžky. Zatímco chemická hnojiva nemohou udržet potřebné výnosy plodin ani několik po sobě jdoucích vegetačních obdobích, tyto tmavé zeminy „terra preta“ si zachovávají svojí plodnost po několik století [4].

## 2.2 Fyzikální a chemické vlastnosti

Vlastnosti biouhlu určují především výchozí suroviny a provozní podmínky pyrolýzy. Kombinace různých druhů vstupních surovin a široká škála chemických reakcí, které probíhají během jejich zpracování, dávají vzniknout biouhelnému produktu s jedinečnými strukturálními a chemickými vlastnostmi [5].

### 2.2.1 Struktura

Předpokládá se, že biouhel se skládá ze dvou hlavních strukturních motivů: ze skládaného krystalického grafénového listu a náhodně uspořádaných amorfních aromatických struktur, které většinou převládají [5]. Při teplotách pyrolýzy ovšem nevznikají dokonale poskládané listy šesterečných kruhů uhlíku spojených bez kyslíku a vodíku, což je charakteristické pro tvorbu grafitu; grafit se zde naopak v žádném významném rozsahu netvoří. Struktura biouhlu obsahuje mnohem více amorfního aromatického uspořádání uhlíku, které obsahuje kyslík a vodík (v některých případech i jiné atomy) [6]. Na následujícím obrázku je zobrazena běžně uznávaná struktura biouhlu (Obrázek 2). Ostatní přítomné prvky (vodíky, kyslíky, dusík, fosfor nebo síru) najdeme především v aromatických kruzích jako heteroatomy. Těmto prvkům je připisována vysoká reaktivita povrchu biouhlu [5].



Obrázek 2: Předpokládaná struktura biouhlu; vlevo je znázorněn model mikrokrytalické grafitové struktury a vpravo aromatická struktura obsahující kyslík a volné radikály uhlíku [5]

Celkové složení biouhlu je spíše heterogenní, najdeme zde stabilní i labilní oblasti. Jako hlavní složky jsou obecně jmenovány uhlík, minerální látky, těkavé látky a vlhkost [7]. Podíl složek rozhoduje o chemických a fyzikálních vlastnostech biouhlu jako celku, což potom určuje jeho vhodnou aplikaci i specifčnost pro danou lokalitu [5]. V následující tabulce (Tabulka 1) je zobrazen relativní poměr rozsahu hlavních složek.

Tabulka 1: Relativní poměr rozsahu hlavních složek biouhlu [5]

Složka	Poměr (w w <sup>-1</sup> )
vázaný uhlík	50–90
těkavé látky	0–40
vlhkost	1–15
popel (minerální látky)	0,5–5

Zastoupení těchto složek je závislé na zdroji materiálu a podmínkách pyrolýzy. Například pyrolýzou vstupních surovin na bázi dřeva získáme hrubší a odolnější materiály. Naproti tomu biouhly z rostlinných zbytků (např. kukuřice nebo žita) jsou jemnější, bohatší na živiny a díky tomu rychleji rozložitelné příslušnými mikroorganismy. Tráva, obilné slupky a zbytky slámy zajišťují v biouhlu vysoký podíl popela. Kritickou složkou je také vlhkost, jejíž vyšší obsah navyšuje náklady na výrobu a přepravu biouhlu [7].

Z dosavadních popsaných vlastností vyplývá, že i přes rozličnost vstupních surovin a provozních podmínek pyrolýzy jsou vysoký obsah uhlíku a jeho aromatická struktura hlavními, stále se opakujícími rysy. Tyto vlastnosti významně odpovídají za chemickou stabilitu biouhlu [8]. Celkový obsah uhlíku v biouhlu se pohybuje v rozmezí 172–905 g·kg<sup>-1</sup> podle použitého materiálu. Dusík v biouhlu najdeme v obsahu 1,8–56,4 g·kg<sup>-1</sup>. Tento dusík však není vždy v dostupné formě pro rostliny, a proto se jeho relativně velký obsah nemůže považovat za prospěšný. Poměr C : N se v různých biouhlech velice liší. Na základě použitých vstupních surovin se obsah fosforu v biouhlu pohybuje v rozmezí 2,7–480 g·kg<sup>-1</sup> a koncentrace draslíku dosahují 1–58 g·kg<sup>-1</sup> [5].

Z dosavadních experimentů vyplývá, že složení a relativní zastoupení funkčních skupin v biouhlu závisí na různých faktorech, což už také bylo několikrát zmíněno. Různé teploty zpracování například ovlivňují obsah dusíku, který dosahuje maxima kolem 300 °C. S teplotou roste i podíl aromatického uhlíku. Nižší teploty (<500 °C) podporují vyšší podíl K, Cl, Si, Mg, P a S [5], [6]. V následující tabulce (Tabulka 2) je zaznamenáno zastoupení některých prvků v několika příkladech reprezentativních vstupních surovin při stejných podmínkách.

Tabulka 2: Příklad obsahu některých prvků v závislosti na vstupní surovině [6]

Suroviny	Al	Ca	Fe	Mg	Na	K	P	Si
	(mg·kg <sup>-1</sup> )							
cukrovarnické řízky	–	1 500	130	6 300	90	2 700	280	1 700
skořápka kokosu	70	1 500	120	390	1 200	2 000	90	260
kokosový substrát	150	480	190	530	1 800	2 400	50	3 000
kukuřičný klas	–	180	20	1 700	140	9 400	450	9 900
kukuřičné stonky	1 900	4 700	520	5 900	6 500	30	2 100	13 000
bavlněný odpad	–	3 700	750	4 900	1 300	7 100	740	13 000
mleté skořápky	3 600	13 000	1 100	3 500	470	18 000	280	11 000
proso	–	6 300	1 000	11 000	1 400	3 900	1 300	150 000
rýžové slupky	–	1 800	530	1 600	130	9 100	340	220 000
rýžová sláma	–	4 800	200	6 300	5 100	5 400	750	170 000
pšeničná sláma	2 500	7 700	130	4 300	7 900	29 000	210	44 000
olivová jádra	18 000	97 000	24 000	20 000	7 900	–	–	–
mandle	5 000	80 000	6 100	14 000	5 500	–	–	–
lesní polomy	4 900	130 000	10 000	19 000	4 200	–	–	–
piliny	9 800	170 000	29 000	27 000	10 000	–	–	–
odpadní dřevo	4 900	130 000	10 000	19 000	4 200	–	–	–
vrbové dřevo	20	3 900	30	360	150	1 400	340	–
demoliční dřevo	480	3 600	350	420	670	750	60	–
sláma	5 800	8 600	3 400	3 700	3 200	22 000	600	–
kostní moučka	7 600	260 000	4 900	13 000	5 800	23 000	100 000	–

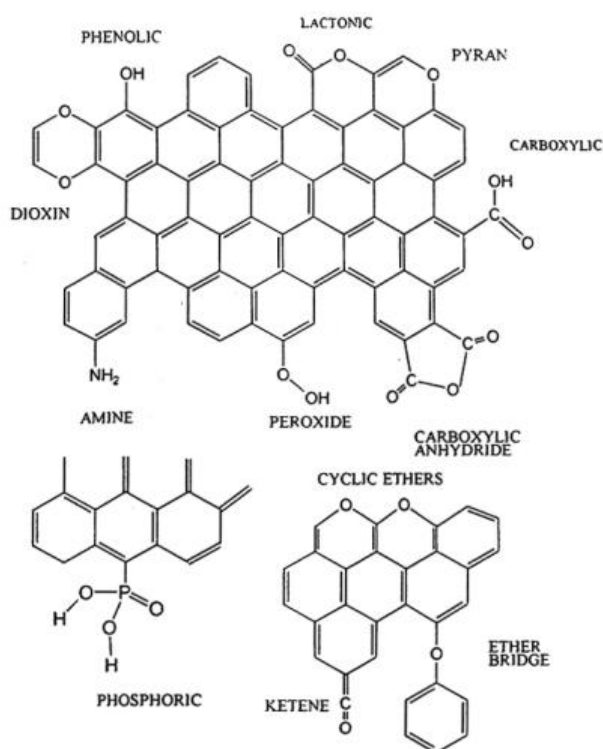
V dnešní době však neexistují obecně dostupné standardy biouhlu a v literatuře většinou není uvedena ani jeho kompozice. To do značné míry přispívá k nedokonalému pochopení chování biouhlu [5].

### 2.2.2 Povrchová aktivita biouhlu

Komplexní složení biouhlu s heteroatomy vysvětluje způsob jeho interakce s celou řadou organických i anorganických sloučenin v životním prostředí. Povrchová chemie biouhlu je poměrně bohatá a pestrá [6].

Vodík, kyslík, dusík, fosfor a síra jsou součástí aromatických kruhů jako heteroatomy, jak už bylo zmíněno v kapitole 2.2.1. Přítomnost heteroatomů vede k povrchové heterogenitě, která je způsobena zejména rozdíly v elektronegativitě [6], [9].

Během pyrolýzního procesu dochází k rozbíjení a přeskupování chemických vazeb vstupních surovin. Toto zpracování materiálu vede ke vzniku značného množství funkčních skupin, které se vyskytují hlavně na povrchu grafenových listů a v oblastech pórů. Tyto povrchové funkční skupiny ovlivňují sorpční povahu biouhlu, jako povrchový náboj a dostupnost elektronů. Mezi skupiny patří například: OH, NH<sub>2</sub>, aldehydy, ketony, estery, NO<sub>2</sub> nebo karboxylové skupiny [5]. Na následujícím obrázku (Obrázek 3) jsou znázorněny heteroatomy a funkční skupiny, které se v biouhlu běžně vyskytují.



Obrázek 3: Heteroatomy a funkční skupiny, které se běžně vyskytují v biouhlu [6]

Funkční skupiny (na povrchu nebo v pórech biouhlu) pracují jako donory nebo akceptory elektronů. Skupiny typu OH, NH<sub>2</sub>, OR nebo O(C=O)R jsou brány jako elektronové donory, a to díky přítomnosti  $\alpha$  nebo  $\pi$  elektronů. Naopak (C=O) OH, (C=O) H nebo NO<sub>2</sub> jsou klasifikovány jako akceptory elektronů (kvůli přítomnosti prázdných orbitalů). Nalezneme i oblasti, kde koexistují oba případy. V důsledku uspořádání jednotlivých oblastí pak můžeme v biouhlu najít hydrofobní i hydrofilní oblasti, stejně tak jako kyselé nebo bazické. Například silné Brøstedovy kyseliny jsou zde zastoupeny karboxylovými skupinami. Méně kyselé

skupiny jsou fenoly a karbonyly [6], [9]. Pro stanovení kyselých a bazických funkčních skupin biouhlu může být použita Boehmova titrace [10].

### 2.2.3 Distribuce velikosti částic

Distribuce velikosti částic se značně liší v závislosti na vstupní surovině a technice pyrolýzy použité k výrobě biouhlu. V průběhu zpracování dochází k přeměnám chemických vazeb, jejichž intenzita závisí na použité technologii [11]. Obecně můžeme tvrdit, že vstupní suroviny typu kukuřice nebo žito poskytují jemnější a křehčí strukturu. Naproti tomu dřevěný materiál nabízí hrubší výstupní materiál, jak prokázal Sohi a kol. ve své práci v roce 2009 [8].

Vliv surovin a podmínek jejich zpracování na distribuci velikosti částic byl sledován v článku Downie a kol. v roce 2009. Byly použity piliny podrobené pomalé kontinuální pyrolýze (rychlost ohřevu  $5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , rozsah  $450\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Distribuce velikosti částic byla zjišťována síťovou analýzou. Bylo zjištěno, že velikost částic klesá s rostoucí teplotou pyrolýzy [12].

Ze studií obecně vyplývá, že rychlost ohřevu, tlak, doba zpracování, předúprava nebo následná úprava jsou rozhodující faktory pro tvorbu jemnějších částic nezávisle na původním materiálu [7], [11]. Pro vyšší rychlost ohřevu a kratší dobu zpracování jsou (z důvodu usnadnění reakce přenosu tepla a hmoty) potřeba jemnější vstupní produkty (velikost  $50\text{--}2000\text{ }\mu\text{m}$ ). Tento postup vede k získání jemnějšího materiálu [11]. V případě pomalé pyrolýzy mohou být zpracovávány větší vstupní částice, a proto je výsledný biouhel hrubší [12]. Také zvýšením tlaku (z atmosférického na 5, 10 nebo 20 barů) můžeme dosáhnout zvýšení podílu větších částic. Tento jev lze vysvětlit bobtnáním částic nebo jejich klastrováním během zpracování [11].

Popsaný charakter biouhlu je důležitý z hlediska jeho vhodného využití i podmínek aplikace. Současně je distribuce velikosti částic významným faktorem pro bezpečnou manipulaci a skladování biouhlu [5], [12].

### 2.2.4 pH biouhlu

Přestože se biouhel vyznačuje širokou variabilitou téměř ve všech charakteristikách, hodnota pH nevykazuje striktní závislosti na vstupních surovinách a podmínkách pyrolýzy. S ohledem na převážně heterogenní složení biouhlu je zajímavé, že hodnoty pH jsou poměrně homogenní. Jedná se většinou o neutrální až bazické hodnoty [6], [13].

Ze široké škály surovin bylo zjištěno rozmezí hodnot pH  $6,22\text{--}9,6$  a průměrná hodnota pH  $8,1$ . Tyto údaje uvedli Chan a Xu ve své studii z roku 2009 [13].

V článku B. Singha a kol. byly zjišťovány hodnoty pH různých druhů biouhlu v poměru  $1 : 5$ ,  $1 : 10$  a  $1 : 20$  s deionizovanou vodou po 1,5 hodině třepání a v poměru  $1 : 20$  ještě po 24 hodinách třepání při  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Získané hodnoty pH jednotlivých vzorků jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 3). Z dosažených hodnot vyplývá, že čím nižší je konečná teplota pyrolytického procesu, tím nižší je i výsledná hodnota pH biouhlu [14].

Tabulka 3: Hodnoty pH vodného výluhu biouhlu v závislosti na vstupním materiálu a teplotě pyrolýzy [14]

Biouhel	Teplota pyrolýzy (°C)	1:20		1:05	1:10	1:20
		1,5 h	24 h			
Pšeničná sláma	550	10,23	10,38	10,84	10,38	10,32
Pšeničná sláma	700	10,13	10,33	11,25	10,62	11,05
Proso	400	7,28	7,55	7,46	7,04	7,92
Proso	550	10,12	9,97	9,12	9,73	9,96
Borovice	400	7,38	7,56	7,02	6,68	7,33
Borovice	550	8,09	8,10	7,79	7,23	7,26
Eukalyptus	450	7,29	7,31	7,11	7,10	7,35
Eukalyptus	550	9,67	9,41	9,39	9,35	9,70
Drůbeží podestýlka	550	9,65	–	9,20	9,58	10,17
Komunální odpad	700	10,18	10,49	10,66	10,72	10,74
Rýžové slupky	550	10,77	10,50	10,29	10,79	10,99
Rýžové slupky	700	11,04	1,97	10,62	10,75	11,05

### 2.2.5 Distribuce velikosti pórů a konektivita

Celková plocha povrchu biouhlu úzce souvisí s velikostí přítomných pórů, které ovlivňují následné půdní procesy. Po aplikaci do půdy se v pórech zachycuje vlhkost a živiny, které vytváření ideální podmínky pro mikroorganismy a půdu provzdušňují. Distribuce velikosti pórů je proto důležitý faktor pro průmyslové aplikace, a to hlavně v zemědělských odvětvích [6].

Plocha povrchu biouhlu v závislosti na jeho pórovitosti se obecně zvyšuje se stoupající teplotou pyrolýzy, dokud nedosáhne teploty, při které dochází k deformaci. Ta má za následek naopak zmenšování povrchu biouhlu [6].

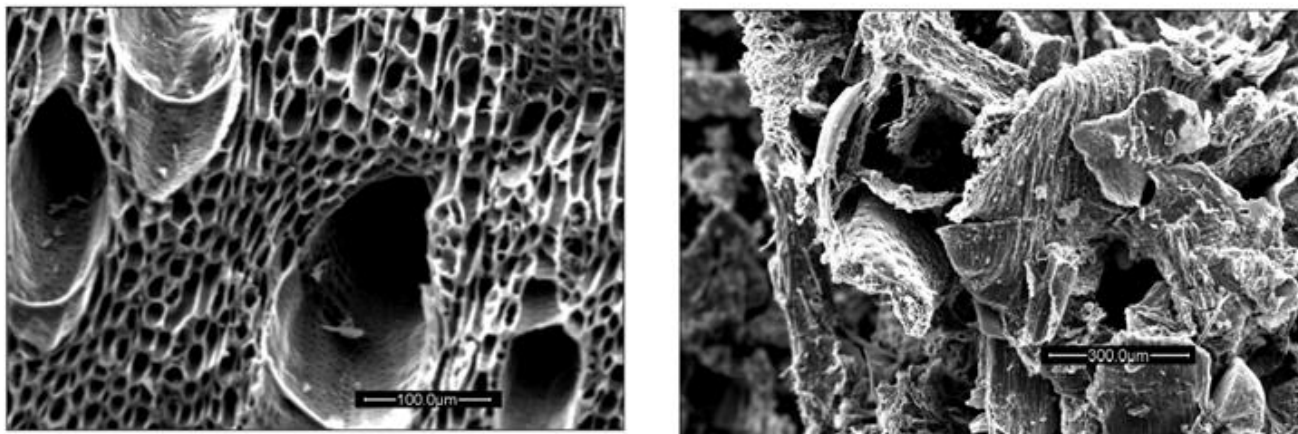
Během pyrolytického procesu dochází k uvolňování organických těkavých látek, které v materiálu zanechávají rozsáhlou síť pórů. Množství uvolněných látek závisí na podmínkách pyrolýzy a materiálu. Současně zůstává zachována pórovitost základního materiálu i v konečném produktu. Póry můžeme podle vnitřního průměru rozdělit na tři kategorie [12]:

- makropóry (vnitřní průměr > 50 nm)
- mesopóry (2 nm < vnitřní průměr < 50 nm)
- mikropóry (vnitřní průměr < 2nm)

K velikosti celkové plochy nejvíce přispívají mikropóry. Zároveň jsou nejvíce zodpovědné za adsorpční kapacity molekul malých rozměrů (např. plynů nebo rozpouštědel). Mikropóry vznikají nejčastěji při vyšších teplotách a delší době zpracování. Díky dosažení vyšších aktivačních energií a delšímu času dochází u většího množství reakcí k dokončení, což vede i k větší uspořádanosti struktur [10], [15].

Mesopóry jsou důležité pro procesy adsorpce na úrovni kapalina-pevná látka. Stejně jako v případě mikropórů se jedná o místa adsorpce molekul [6], [15].

Pokud je rychlost pyrolýzního ohřevu materiálu rychlejší, nevznikají mikropóry, ale výsledný materiál je naopak z větší části tvořen makropóry. Tyto póry vznikají v důsledku tavení materiálu [10]. Makropóry slouží především pro transport molekul, které jsou následně adsorbovány v oblastech mikropórů nebo mesopórů [16]. Zároveň ovšem hrají velmi důležitou roli i v oblasti aerace, hydrologie a jsou útočištěm půdních mikroorganismů [15]. Podoba makropórů je zobrazena na následujících snímcích (Obrázek 4).



*Obrázek 4: Porovnání snímků z elektronového rastrovacího mikroskopu (SEM) zobrazujících makropóry získané pomalou pyrolýzou; v prvním případě je vstupní surovinou dřevo, ve druhém drůbeží hnůj [6]*

### 2.2.6 Hustota a mechanická pevnost

V problematice biouhlů můžeme mluvit o dvou různých hustotách – o hustotě pevných látek a hustotě zdánlivé (neboli sypné). Sypná hustota označuje hustotu na molekulární úrovni, jedná se o materiál z více částic a zahrnuje tedy i poréznost materiálu. Pokud dojde ke zvýšení hustoty pevné látky, logicky dochází k poklesu zdánlivé hustoty [17].

Ztráta těkavých a kondenzovaných sloučenin během pyrolýzy z neorganizované fáze vznikajícího biouhlu a souběžné zvyšování fáze uspořádané (krystalická struktura podobná grafenové) vede ke zvyšování hustoty pevných látek. Maximální hodnota hustoty pevných látek se pohybuje v rozmezí 2,0–2,1 g·cm<sup>-3</sup>, což jsou hodnoty mírně pod hustotou tuhého grafitu (2,25 g·cm<sup>-3</sup>) [18]. Ve většině reálných případů hustota pevných látek dosahuje hodnot výrazně nižších, z důvodu poréznosti a struktury biouhlu. Reálně tedy dosahuje hodnot 1,5–1,7 g·cm<sup>-3</sup> [19].

Zdánlivá hustota roste se zvyšující se teplotou a časem pyrolýzního procesu. Opět zde nalezneme i závislost na výchozích surovinách, protože vyšší obsah těkavých látek zvyšuje hodnoty zdánlivé hustoty [6].

Mechanická pevnost velice úzce souvisí s pevnou hustotou materiálu. Větší molekulární uspořádanost (a tím i větší pevná hustota výchozího materiálu) poskytuje větší mechanickou pevnost. Tato vlastnost se používá pro definování kvality, protože se jedná o schopnost odolávání opotřebení. Například zemědělské odpady (skořápky ořechů nebo pecky) poskytují vysokou pevnost a tvrdost. Lze to vysvětlit vysokým obsahem ligninu a nízkým zastoupením popela [20].

### 2.3 Termochemické zpracování biomasy – příprava biouhlu

Existuje mnoho různých způsobů zpracování biomasy. Všechny tyto procesy se provádějí za teplot vyšších než 50 °C a s proměnlivou časovou závislostí. Díky různorodým postupům může být zpracovávána suchá i mokrá biomasa [21].

Dominantní termochemické procesy můžeme rozdělit do tří skupin: pyrolýza, zplyňování a spalování. Mezi další možnosti zpracování patří např. pražení nebo zpracování hydrotermální [21].



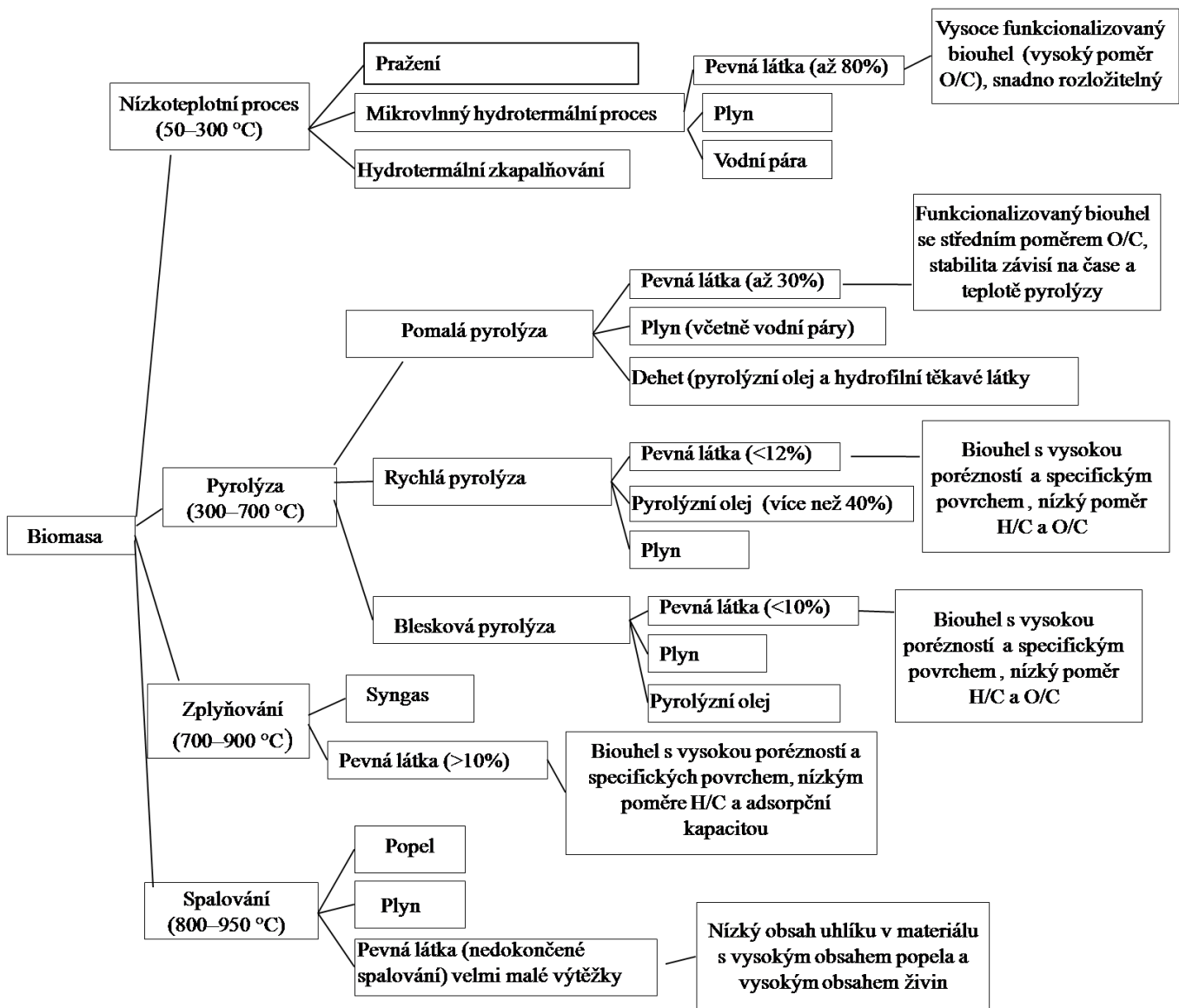
Termochemickým zpracováním biomasy získáme tři různé produkty, které vznikají v různých poměrech v závislosti na použitých vstupních surovinách a podmínkách procesu [22]:

- plyn – syngas, což je zkratka pro syntetický plyn, který obsahuje oxid uhelnatý, oxid uhličitý a vodík, může být použit pro syntézu jiných chemikálií (používá se jako meziprodukt pro výrobu syntetického zemního plynu, amoniaku nebo methanolu)
- kapalina – pyrolýzní olej; jedná se o komplexní směs organických sloučenin, zejména polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) a těkavých organických sloučenin (VOC)
- pevná látka – dřevěné uhlí, které je označováno jako biouhel, pokud se vyrábí pro přidávání do půdy za účelem zlepšení jejích vlastností; přiložený obrázek ukazuje, jak se změní materiál po thermochemickém zpracování (Obrázek 5)



Obrázek 5: Změna materiálu po thermochemickém zpracování (konkrétně po pyrolýze) [23]

Obecně nejvíce používané procesy produkce biouhlu jsou čtyři, přičemž rozdíly mezi nimi vytváří teplota a doba probíhajícího procesu. Tyto čtyři procesy jsou: blesková pyrolýza, rychlá pyrolýza, pomalá pyrolýza (často označovaná jako karbonizace) a zplyňování [5]. Pro biouhel ve formě suspenze můžeme použít hydrotermální karbonizaci biomasy pod tlakem [24]. Přehled technik, které mohou být použity při zpracování biomasy, je zaznamenán v následujícím schématu (Obrázek 6).



Obrázek 6: Přehled termochemických procesů pro zpracování biomasy [21]

Různé podmínky procesu vedou k různým poměrům konečných produktů. Zároveň to znamená, že podmínky mohou být přizpůsobeny pro požadovaný zisk produktů [5]. V následující tabulce (Tabulka 4) jsou shrnuty podmínky procesů, které budou v této kapitole více rozebrány, současně i s procentuálním množstvím produktů.

Tabulka 4: Shrnutí rozdílů mezi jednotlivými metodami [5], [21]

Proces	Teplota (°C)	Doba procesu	Biouhel (%)	Pyrolýzní olej (%)	Syngas (%)
Pomalá pyrolýza	300–600	min. až dny	35	30	35
Rychlá pyrolýza	400–600	10–20 s	20	50	30
Blesková pyrolýza	400–950	1 s	12	75	13
Zplyňování	800–1000	5–20 s	10	5	85
Hydrotermální karbonizace	160–800	1–12 hod.	30–60	N/A	N/A
Mikrovlnná pyrolýza	300–350	10–60 min.	N/A	N/A	N/A

### 2.3.1 Zplyňování

Technika zplyňování se v převážné většině případů používá k získání palivových plynů. Biouhel, jakožto pevná látka, vzniká pouze v množství menším než 10 % původní vstupní suroviny. Důvodem jsou vysoké teploty (většinou v rozmezí 800–900 °C) a použití oxidačního činidla, kterým je nejčastěji kyslík nebo vzduch [21].

Zplyňování je komplexní proces skládající se z několika kroků: sušení, pyrolýzy, redukce a oxidace. Tyto procesy probíhají postupně (sesuvné generátory) nebo souběžně (fluidní generátory). První tři kroky procesu jsou endotermní. Podle získávání tepla pro tyto procesy rozlišujeme zplyňování autotermní (přímé) a alotermní (nepřímé). V prvním případě teplo získáme částečným spálením paliva a do reaktoru je proto přiváděn kyslík. Naopak druhý případ se vyznačuje přiváděním tepla z okolí [25].

Touto technikou získáváme biouhel s vysokou koncentrací aromatických struktur. Při porovnání chemických vlastností výstupů různých procesů se ukazuje, že zplyňování poskytuje biouhel s podobnou aromaticností jako produkt pomalé pyrolýzy. Aromatické systémy v tomto biouhlu však více kondenzují do shluků, tzv. klastrů. Velikost aromatických klastrů je tedy více řízena reakční teplotou procesu než dobou jeho trvání. Výstupní biouhel při zplyňování má větší plochu povrchu (větší pórovitost). Nevýhodou je malé procento vznikajícího biouhlu s přítomností aromatických kontaminantů, polycyklických aromatických uhlovodíků (PAH) a s vyšším obsahem popela [21].

### 2.3.2 Hydrotermální karbonizace

V některých případech je obsah vlhkosti v biomase tak vysoký, že jeho sušení by bylo ekonomicky nevýhodné (např. některé tropické trávy mají 80–85 % vlhkosti). V takových případech je vhodné využít hydrotermální karbonizaci (HTC) materiálu [21].

Proces probíhá ve vodě při teplotách v rozmezí 160–800 °C. Protože pracujeme při teplotách nad 100 °C, musíme pracovat za zvýšeného tlaku, aby voda zůstala v kapalném stavu. Na druh produktu mají velký vliv vstupní suroviny a teplota procesu [24].

HTC můžeme rozdělit do tří tříd [21], [26]:

1. Hydrotermální karbonizace, probíhající při teplotách pod 247 °C, jejímž hlavním produktem je biouhel. Při tomto nízkoteplotním procesu se zisk biouhlu pohybuje od 30 do 60 %, protože převažuje karbonizace.
2. Hydrotermální zkapalňování, probíhající v teplotním rozmezí 247–374 °C. Tímto procesem získáváme hlavně kapalnou frakci, pyrolýzní olej.
3. Hydrotermální zplyňování, využívající teploty nad 374 °C. Můžeme se dostat až k teplotám okolo 800 °C, kdy už většina organických sloučenin ztrácí stabilitu. Získáváme především plyny, jako metan nebo vodík.

### 2.3.3 Konvenční pyrolýza (CP)

Konvenční pyrolýza je chemický proces rozkladu organických látek za nepřítomnosti kyslíku. Slovo pyrolýza je odvozeno od řeckého slova „pyro“, které označuje oheň, a „lýza“, což znamená rozklad na jednotlivé části. Tento proces probíhá spontánně i v přírodním prostředí, např. při požárech nebo při styku s lávou ze sopečné erupce. V praxi většinou není možné pracovat v prostředí bez přítomnosti kyslíku, proto bude vždy probíhat i malé množství oxidace [5].

Pyrolýzu můžeme podle podmínek procesu rozdělit na pomalou, rychlou a bleskovou. Tyto způsoby se liší svou maximální teplotou, rychlostí ohřevu a dobou procesu. Ovlivnitelnost zmíněných podmínek dělá z pyrolýzy velmi univerzální proces [21].

1. Pomalá pyrolýza je nejpoužívanější metodou pro výrobu biouhlu. Probíhá při nízkých teplotách (300–600 °C) a při pomalém zahřívání. Její trvání se počítá na hodiny až dny. Díky nízké teplotě a delší době procesu vznikají vysoce funkcionalizované biouhly. Nedochozí totiž k úplné degradaci a částečně zůstává zachována původní struktura sacharidů a fenolů. Z toho důvodu biouhel obsahuje velký poměr karboxylových a hydroxylových skupin, což je žádoucí pro jeho aplikaci v zemědělství [6], [21].
2. Rychlá pyrolýza se používá k produkci pyrolýzního oleje, jehož výtěžek může být až 75%. Tímto procesem získáme 10 až 15 % pevného produktu, biouhlu. Na rozdíl od pomalé pyrolýzy je zahřívání mnohem rychlejší a tím se zkracuje i doba procesu. Používají se teploty nad 500 °C a díky tomu je aromaticita biouhlu značně vysoká [21].
3. Blesková pyrolýza probíhá ještě rychleji než pyrolýza rychlá (reakční časy se pohybují v rámci několika sekund). S tím souvisí i blesková rychlost ohřevu. Tento proces vyžaduje speciální konfiguraci reaktoru a přítomnost tepelného vodiče, používají se teploty od 400 °C do 950 °C. Bleskový druh pyrolýzy se používá hlavně pro získání pyrolýzního oleje [21], [26].

Přestože procesy pyrolýzy staví na stejných základech, existují různé možnosti nastavení podmínek, které určují rozmanitost výstupních produktů. K této rozmanitosti přispívá i pestrá paleta vstupních surovin. Příklad rozdílů ve výtěžnosti v závislosti na surovinách je nastíněn v tabulce (Tabulka 5).

*Tabulka 5: Příklady vlivu různých vstupních surovin na výtěžnost biouhlu [27]*

Typy biomasy	Teplota (° C)	Výtěžek biouhlu (% hmot.)
Piliny z borovice (<2 mm)	300–450	26–58
Rýžové slupky (0,25–1,0 mm)	400–600	25,5–33
Kukuřičný klas (0,5–4 mm)	400–700	20,2–34,2
Kukuřičný klas (0,5–2,2 mm)	400–1000	5,7–30,6
Olivová slupka (0,5–2,2 mm)	400–1000	19,4–44,5
Kanalizační kal	350–950	39–52

Kromě druhu použitých surovin hraje důležitou procesní roli teplota a doba procesu. Toto tvrzení dokazuje následující tabulka (Tabulka 6), kde jsou jednoznačně viditelné rozdíly v chemickém složení biouhlu při různých podmínkách pyrolýzního procesu.

*Tabulka 6: Efekt teploty a doby procesu na složení biouhlu [6]*

Teplota (°C)	Doba procesu (minuty)	C (mg·g <sup>-1</sup> )	H (mg·g <sup>-1</sup> )	N (mg·g <sup>-1</sup> )	pH
400	30	282	20,4	38,3	7,7
600	60	271	11,4	31,9	11,5
800	60	264	4,2	16,1	11,3
950	60	249	3,5	9,4	11

#### 2.3.4 Mikrovlnná pyrolýza

Mikrovlnná pyrolýza (MP) je v dnešní době poměrně hojně využívaná a rozvíjená technika, která se jeví jako vhodná pro řešení aktuální problematiky kalového hospodářství čistíren odpadních vod [28].

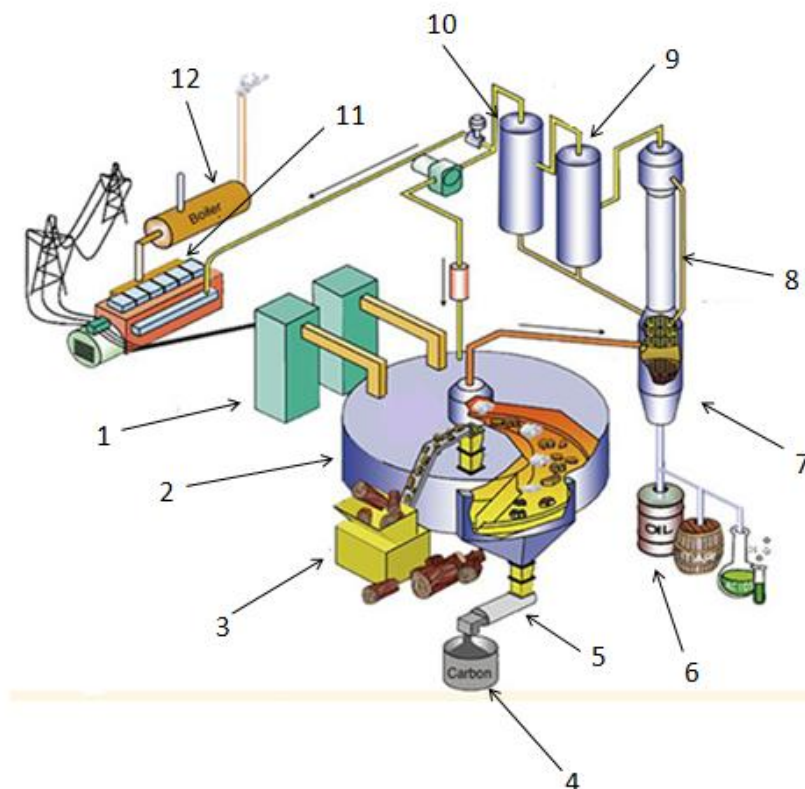
Konvenční pyrolýza, která je diskutovaná v kapitole 2.3.3, se od MP liší především tím, že reakční materiál má vyšší teplotu na vnějším povrchu než ve středu. Během thermochemických reakcí unikají těkavé látky prostorem o zvyšující se teplotě. Může proto docházet k nechtěným sekundárním reakcím [29], [30]. Z tohoto důvodu není konvenční pyrolýza dostatečně vhodná pro určité druhy materiálů, jako jsou například čistírenské kaly.

Při mikrovlnné pyrolýze využíváme mikrovlnné záření. Materiály můžeme dělit v závislosti na reakci s mikrovlnným zářením na absorbenty (mezi ně patří dielektrické materiály), vodiče a izolanty. Dielektrické materiály obsahující uhlík (mezi něž patří i biouhel) mají velice dobrou schopnost absorbovat mikrovlnné záření a převést ho na tepelnou energii. Obsahují totiž minimum nosičů náboje, a proto přenesou jen malou část mikrovlnného záření. Většina záření je absorbována a přeměněna na tepelnou energii [28], [31].

Princip MP spočívá ve využití rychle se měnícího mikrovlnného záření, které rozkmitává molekuly materiálu. To vede k nárůstu teploty, která je nejvyšší uvnitř reakčního materiálu a směrem k vnějšímu povrchu se snižuje. Zvyšující se teplota zapříčiňuje rozpad chemických vazeb a tvorbu vazeb nových. Přítomné těkavé látky, vznikající hlavně ve středu materiálu, prostupují materiálem dále k vnějšímu povrchu a unikají ven. Díky tomu, že vnější povrch má nižší teplotu než střed materiálu, nedochází k nechtěným sekundárním reakcím [30], [31].

Pro optimalizaci podmínek a zvýšení rychlosti procesu je potřeba vstupní materiál vhodně upravit. Biomasa se nejprve vysuší na určitou vlhkost (10–15 %) a rozeleme na požadovanou velikost (1–3 mm). Ve velké většině případů se biomasa smíchá s aditivem, které funguje jako absorbent mikrovlnného záření. V konečné fázi se připravený materiál stlačí do vhodné formy o určité velikosti. Většinou se jedná o peletky (průměr 6–10 mm) [27], [31].

Proces MP probíhá v konverzním reaktoru, v jehož prostředí je inertní atmosféra tvořená oxidem uhličitým nebo dusíkem. Připravený materiál je vystaven pulznímu mikrovlnnému záření, přičemž zdroj záření není v přímém kontaktu s materiálem, což zabraňuje mechanickému opotřebení [31], [32]. Popis reaktoru je zobrazen na následujícím schématu (Obrázek 7), níže je vyobrazena jeho reálná podoba (Obrázek 8).



Obrázek 7: Schéma mikrovlnného pyrolýzního zařízení od firmy Scandinavian fuel [32]  
 1 – zdroj mikrovlnného záření; 2 – tělo reaktoru; 3 – vstupní surovina; 4 – výstupní biouhel;  
 5 – chladič; 6 – další výstupní produkty (syngas a pyrolýzní olej); 7 – kolona; 8 – kondenzátor;  
 9 – čistič plynu 1; 10 – čistič plynu 2; 11 – kogenerační jednotka; 12 – čistič spalin



Obrázek 8: Zařízení na mikrovlnnou pyrolýzu od společnosti Bionicfuel [33]

Mezi jednoznačné výhody MP patří lepší řízení procesu, vyšší rychlost ohřevu, větší úspora energie. Tento způsob úpravy biomasy se jeví jako velmi efektivní [31]. Porovnání

základních výhod a nevýhod mikrovlnné a konvenční pyrolýzy je shrnuto v následující tabulce (Tabulka 7).

Tabulka 7: Výčet hlavních výhod a nevýhod mezi CP a MP [27], [31]

Konvenční pyrolýza (CP)		Mikrovlnná pyrolýza (MP)	
Výhody	Nevýhody	Výhody	Nevýhody
Jednoduchost návrhu a provozu	Produkty nízké kvality (např. tvorba PAH, produkce CO <sub>2</sub> ), velké trhliny	Rychlý, rovnoměrný ohřev celého objemu	Relativně obtížné měření teploty
Flexibilita vstupních surovin a produktů	Vyšší spotřeba energie v důsledku vyšší teploty (>600 °C)	Vysoce kvalitní výrobky	Nejistá ekonomika rozšiřování procesu
Dobře vyvinuté přístrojové vybavení, různé velikosti přístroje		Snížená teplota zpracování a tím snížená úspora energie	Omezená dostupnost mikrovlnných technologií
		Nížší nároky na úpravy vzorků	Potřeba mikrovlnných absorbérů ve vzorku
		Bezkontaktní, selektivní ohřev materiálu	

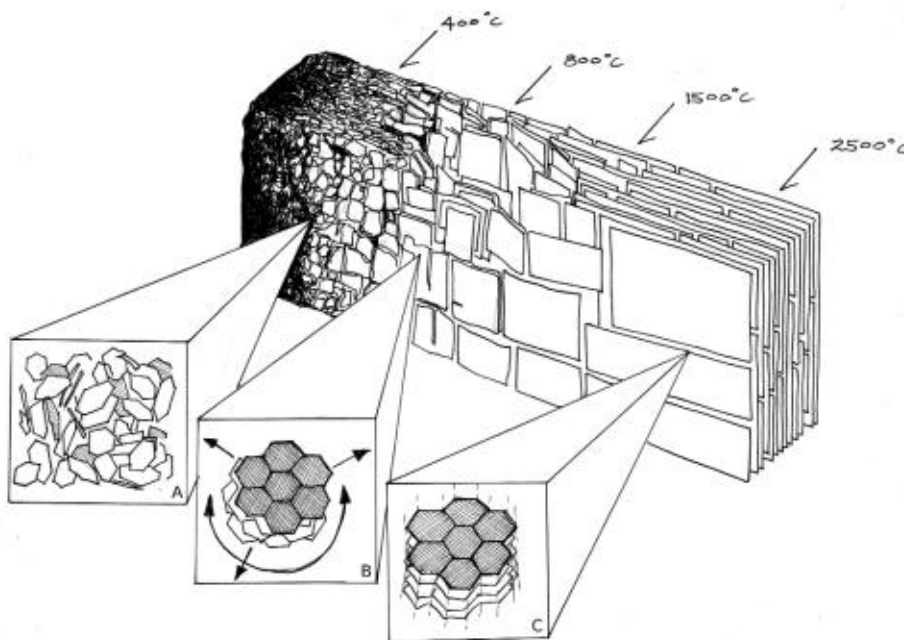
### 2.3.5 Obecný předpoklad reakcí probíhajících během pyrolýzy biomasy

Tepelná degradace biologického materiálu při teplotách mezi 250 a 350 °C způsobuje relativně vysoké hmotnostní ztráty formou těkavých látek. Tyto ztráty způsobují vznik tuhé amorfni uhlíkové matrice. S následným zvyšováním teploty procesu pyrolýzy se v biouhlu zvyšuje podíl aromatického uhlíku a narůstají ztráty těkavých látek (nejprve vody, následně dehtových výparů, vodíku, CO a CO<sub>2</sub>) [34].

Při teplotě kolem 300 °C začnou polyaromatické grafénové listy růst laterálně a spojoval se, čímž dochází k strukturalizaci amorfniho charakteru [6].

Následuje proces karbonizace, který se stává dominantním při teplotách nad 600 °C. Během tohoto procesu dochází k relativnímu zvýšení obsahu uhlíku, který může dosáhnout až 90 % hmt. [7]. Na následujícím nákresu (Obrázek 9) je zobrazen vliv teploty na vznikající uspořádání biouhlu.





Obrázek 9: Ideální vývoj struktury v závislosti na teplotě; (a) vysoký podíl aromatického uhlíku v amorfní formě, (b) náhodně uspořádané konjugované aromatické struktury, (c) vznik pravidelné krystalické 3D struktury [6]

## 2.4 Čistírenské kalý – vstupní materiál pro výrobu biouhlu

Během procesů, které probíhají v aktivačních nádržích čistíren odpadních vod, vzniká nezanedbatelné množství kalů, které v současné době není možné výrazně omezit. Likvidace čistírenských kalů je jedna z nejdůležitějších otázek vodního hospodářství v EU, ale také přímo v České republice. Možná likvidace nebo naopak zhodnocení a využívání odpadního kalu nabývá stále většího významu z hlediska ochrany životního prostředí i z hlediska ekonomického. Je více než logické, že nejlepší řešení daného problému spočívá ve využití energetického potenciálu produkovaných kalů v kombinaci se snižováním energetické náročnosti používaných procesů [35], [36], [37].

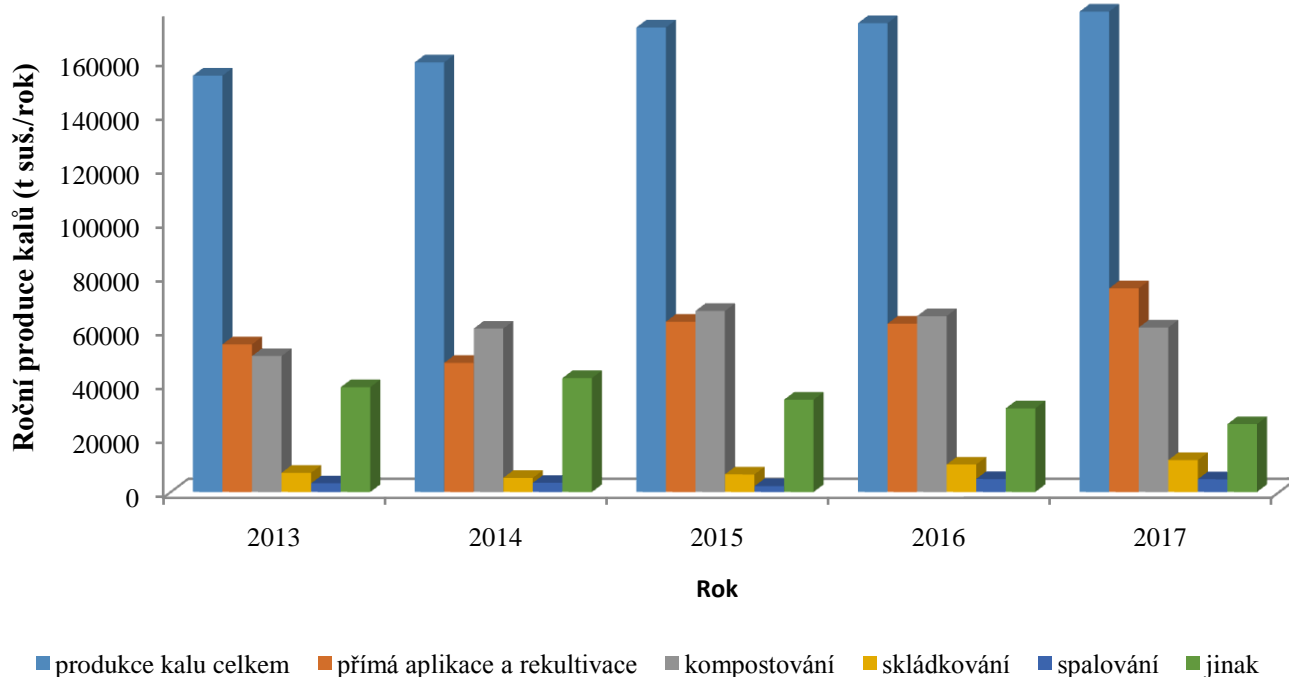
### 2.4.1 Celková produkce kalů z čištění odpadních vod

Celková produkce kalů v čistírnách odpadních vod (ČOV) v České republice je, stejně jako způsoby jejich zneškodnění nebo zpracování, každoročně uveřejňována Českým statistickým úřadem. Statistická ročenka České republiky vydaná koncem roku 2018 (poskytující souhrnné informace o našem státu za předchozí rok) uvádí, že v roce 2017 bylo vyprodukováno celkem 178 077 tun sušiny kalu, což je rekordní množství od začátku sledování produkce kalu. Tento stoupající trend můžeme pozorovat i v převážné většině ostatních států Evropské unie. V následující tabulce (Tabulka 8) jsou uvedeny údaje o množství vyprodukovaného kalu a jeho následném využití. Pro větší přehlednost jsou tyto údaje dále převedeny do grafu (Obrázek 10) [36], [37].



Tabulka 8: Množství vyprodukovaného kalu v ČR a způsoby nakládání s ním; uvedené hodnoty jsou zaznamenány v tunách [38]

Rok	Produkce kalů celkem	Způsob zneškodnění kalů				
		přímá aplikace a rekultivace	kompostování	skládkování	spalování	jinak
2005	171 888	34 467	88 820	12 027	20	36 554
2006	175 471	48 304	89 932	13 979	27	23 229
2007	172 303	55 349	80 393	8 536	47	27 978
2008	175 708	46 776	78 289	11 986	712	37 945
2009	168 164	42 442	80 727	5 931	2 179	36 885
2010	170 689	60 639	45 528	6 177	3 336	55 009
2011	163 818	61 750	45 985	9 527	3 538	43 018
2012	168 190	51 912	53 222	9 340	3 528	50 188
2013	154 274	54 713	50 384	7 123	3 232	38 822
2014	159 162	47 830	60 511	5 236	3 400	42 185
2015	172 997	63 061	67 065	6 513	2 167	34 191
2016	173 709	62 551	65 163	10 183	4 814	30 998
2017	178 077	75 451	60 930	11 809	4 736	25 151
Trend	růst	růst	pokles	růst	růst	pokles



Obrázek 10: Produkce čistírenských kalů v ČR [38]

V grafu je jednoznačně viditelný nárůst produkce čistírenských kalů. Současně jsou zajímavé i změny v oblasti použití kalů. Extrémní je nárůst přímé aplikace a rekultivace. Naopak klesá využívání kalů do kompostů, což může souviset s požadavkem hygienizace kalů. Nečekaná je zvyšující se hodnota skládkování, protože tato možnost je u nás legislativně zakázána od roku 1998 [35], [37].

Produkcí kalů nelze zabránit (vhodná technologie může jenom omezit jejich množství), navíc požadavky na vyšší kvalitu vody budou zvyšovat i množství produkovaného kalu. V současné době je předpisově řízeno pouze použití čistírenských kalů v zemědělství. Jedná se o vyhlášku č. 437/2016 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě, a vyhlášku č. 237/2017 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva. Kvalitu čistírenských kalů pravidelně sleduje Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělství v Brně (UKZUZ) [35], [37].

#### **2.4.2 Vznik, složení a vlastnosti čistírenských kalů**

Čistírenský kal je jeden z konečných produktů při čištění odpadních vod, ve kterém zůstává většina původního znečištění vody. Celkové množství kalů je závislé zejména na objemu a znečištění odpadní vody a na technologii, která je pro čištění použita. Obvykle však představuje množství kalů z celkového objemu čištěných vod pouze 1–2 %, ale je v nich koncentrováno 50–80 % původních nečistot [36].

Podle použité technologie mohou při aerobním čištění odpadní vody vznikat tři druhy kalů:

1. Primární, který vzniká hlavně sedimentací v usazovacích nádržích. Jeho struktura je zrnitá, tvořená hlavně nerozpuštěnými látkami. Obsah organických látek je v rozmezí 60–80 % a 20–40 % tvoří látky inertní.
2. Sekundární (biologický, přebytečný), který vzniká v procesu biologického čištění. Tvoří ho narostlá biomasa (60–75 %) a nerozpuštěné inertní látky (25–40 %). Odděluje se v dosazovacích nádržích.
3. Chemický (terciární), který vzniká při srážení fosforu a je součástí primárního nebo sekundárního kalu, podle místa aplikace srážedla. V některých ČOV vzniká jako samostatný kal.

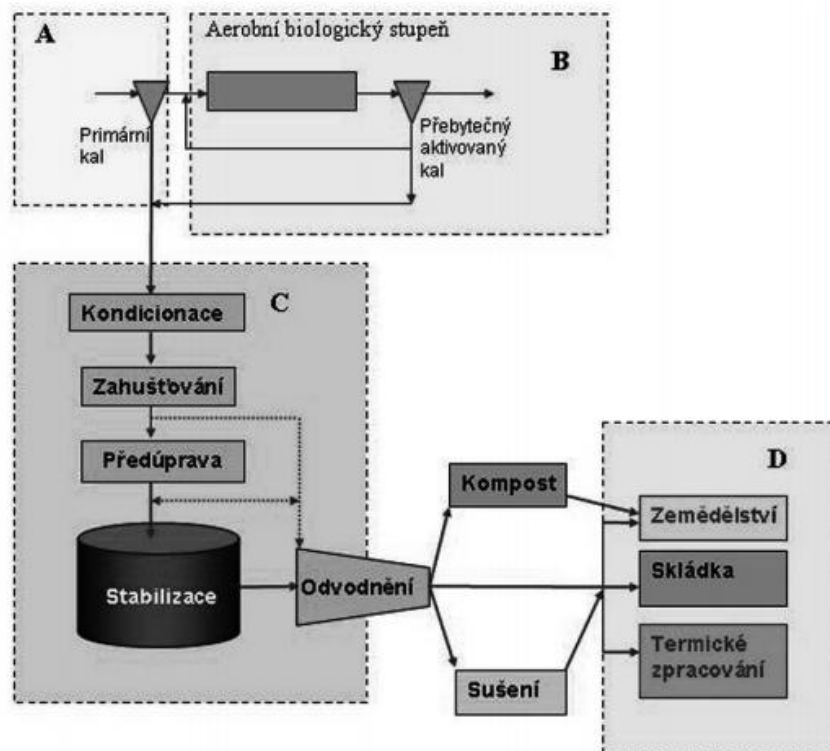
Všechny druhy kalů se v konečné fázi spojují a před dalším zpracováním se zahušťují. Tomuto spojenému kalu se říká surový kal [36].

#### **2.4.3 Zpracování kalů**

Předtím, než je s kaly dále nakládáno, musí být vhodně upraveny. Tato úprava má několik základních kroků, které závisí na druhu ČOV [35], [36]:

1. Odběr kalu – závisí na velikosti ČOV, jejím uspořádání a na druhu kalu, který je odebírán.
2. Zahušťování kalu – smyslem tohoto kroku je zvýšit koncentraci sušiny pro následné lepší zpracování, obvykle se zahušťuje na 5–6 %. Zahušťování může být gravitační nebo strojní.
3. Stabilizace kalu – může být použita anaerobní, anaerobní fermentace nebo aerobní stabilizace, zajišťuje částečné odbourání organických látek.
4. Odvodnění kalu – cílem je další zvýšení obsahu sušiny pro usnadnění skladování, přepravu a aplikace, vysoký obsah sušiny je základní podmínkou pro jeho spalování.
5. Hygienizace – v tomto kroku dochází k usmrcování mikroorganismů, k tomuto účelu mohou být využity chemické, fyzikální nebo biotechnologické metody.
6. Následné nakládání s kalem

Při výběru technologie zpracování čistírenských kalů je důležité minimalizovat bezpečnostní rizika i na úkor ceny navrhované technologie [35]. Možné schéma zpracování čistírenského kalu je zobrazeno na následujícím obrázku (Obrázek 11).



Obrázek 11: Obecné schéma zpracování čistírenského kalu: A – primární (mechanické) čištění; B – snižování produkce biomasy; C – způsoby předúpravy a stabilizace kalů; D – metody využití a likvidace kalů [35]

#### 2.4.4 Rizika čistírenských kalů v zemědělství

V současné době je kvalita čistírenských kalů výrazně sledována, a to hlavně kvůli možným nežádoucím dopadům na půdu při aplikaci v zemědělství, protože v kalech se hromadí až 80 % původních nečistot. Celková koncentrace prospěšných i znečišťujících složek v kalu závisí na počáteční kvalitě odpadní vody a na úrovni použité technologie [37].

V kalech velmi často najdeme těžké kovy, znečišťující organické látky (PAH, dioxiny, perfluoroalkylové sloučeniny atd.) nebo patogeny. Tyto jmenované látky nepředstavují hlavní problém, ale jsou sledovány [37].

Existují ovšem i látky, které nebyly dosud v kalech tak výrazně sledovány a zatím nejsou dostupná dostatečná technická řešení k jejich odstranění. Mezi tyto látky můžeme zařadit hormony, antibiotika a škodlivé látky jako pesticidy, retardéry hoření, drogy, metabolity nebo povrchově aktivní látky. Jedním z významných aktuálních problémů, který přímo ohrožuje zdraví člověka, je zvyšování rezistence bakterií na antibiotika vyskytující se v kalech [37].

Největší hrozba při používání čistírenského kalu v zemědělství je kontaminace potravin nečistotami z kalů. Na druhou stranu je třeba zmínit, že nikdy nebyla prokázána žádná souvislost mezi přenosem nemoci a správným užitím kalu podle předpisů. Pro zemědělské využití je prioritním požadavkem hygienická nezávadnost a stabilizace kalu [35].

#### 2.4.5 Biouhel z čistírenských kalů

V této práci již bylo zmíněno, že problematiku stále většího množství vznikajících kalů, jakožto odpadního materiálu z ČOV, je nutno řešit bez větších odkladů. Čistírenský kal se může stát velmi zajímavým zdrojem vstupního materiálu pro biouhel, který lze přímo

aplikovat do zemědělské půdy nebo uplatnit při výrobě chemických hnojiv. Tento přístup nakládání s kaly přispívá k současnému konceptu tzv. cirkulární ekonomiky, a proto se jeví jako velmi vhodný. Nejde jenom o slibné výsledky účinku biouhlu na zemědělskou půdu, ale i o možnost cirkulace fosforu (P) a odstraňování látek s endokrinními účinky, které jsou na půdu v dnešní době distribuovány [39].

Celosvětově probíhají snahy o udržitelnost fosforu, které jsou spojené s globální bezpečností potravin, eutrofizací povrchových vod a čištěním odpadních vod. Podle předpokladů dojdou těžitelné zásoby P v roce 2050, ale již v roce 2025 bude spotřeba vyšší, než co poskytují zdroje. Proto se hojně diskutuje otázka jeho recyklace. Odpadní vody v roce 2011 obsahovaly 1,14 mil. tun  $P_2O_5$ , což představuje 34 % dováženého P do EU [39].

V ČOV fosfor postupně přechází z odpadních vod do čistírenského kalu. Při thermochemickém zpracování pyrolýzou je P převeden do biouhlu téměř ze 100 %. Viditelné změny složení při transformaci čistírenského kalu na biouhel jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 9), ze které vyplývá, že pyrolýza v porovnání se sušeným kalem zvyšuje koncentraci a agronomickou dostupnost některých prvků. Tento efekt je patrný u P a K. Dusík naopak vykazuje efekt opačný, stejně jako těžké kovy. Díky tomu pyrolýza eliminuje jedno z rizik používání čistírenského kalu, a to právě kontaminaci těžkými kovy [39].

*Tabulka 9: Agronomické vlastnosti čistírenského kalu a z něj vyprodukovaného biouhlu [39]*

Parametr		Sušený kal	Biouhel
výtěžnost biouhlu při pyrolýze (% hm.)		–	46,3
pH (–)		6,2	8,6
C (% hm.)		27,4	21,3
nutrienty	N (%)	3,62	3,17
	P (g/kg)	8,7	15,4
	K (g/kg)	7,2	13,8
agronomicky dostupné nutrienty	N (%)	0,21	0,03
	P (g/kg)	0,43	1,31
Pozn.: P jako $P_2O_5$	K (g/kg)	2,19	2,47

Fosfor se z biouhlu v půdě uvolňuje postupně a pro rostliny je v této formě dobře dostupný, což je jeden z hlavních důvodů podpory využití biouhlu z čistírenských kalů v zemědělství [39]. Některé další vlastnosti biouhlu vznikajícího z čistírenských kalů jsou zaznamenány v následující tabulce (Tabulka 10).

*Tabulka 10: Složení biouhlu z čistírenského kalu při teplotách 450–500 °C [39]*

Parametr	Rozměr	Hodnota
pH	% objem.	6–9
porozita (vzduch)	% objem.	65
porozita (voda)	kg/m <sup>3</sup>	15
specifická hmotnost	m <sup>2</sup> /g	380–450
specifický povrch	% hmot.	300–600
celkový dusík	% hmot.	3–5
celkový fosfor	% hmot.	6–9
draslík	% hmot.	0,3–2
síra	% hmot.	2–3

## 2.5 Využití biouhlu

V posledních deseti letech se ve vědecké a populární literatuře pojem biouhel prezentuje jako prostředek, který vyřeší všechny problémy zemědělské výroby. Seznam uváděných možných výhod použití biouhlu v zemědělství je skoro nekonečný. K většině těchto výhod však můžeme najít méně populární protiklad ve formě nevýhod. V následující tabulce (Tabulka 11) jsou některé tyto výhody a nevýhody přehledně srovnány [40].

Tabulka 11: Obecný přehled výhod a nevýhod aplikace biouhlu v zemědělství [40]

Výhody	Nevýhody
<p>Dochází k zvýšeným výtěžkům, až k jejich zdvojnásobení.</p> <p>Zvyšuje účinnost hnojiv.</p> <p>Zvyšuje kvalitu vody v důsledku zadržování znečišťujících látek, jako jsou pesticidy, herbicidy, dusičnany, fosfáty, těžké kovy atd.</p> <p>Zmírňuje změny klimatu vzhledem k uchování uhlíku v rezistentní formě, snižuje emise skleníkových plynů (oxidu dusného, metanu a amoniaku).</p> <p>Produkce energie z obnovitelných zdrojů.</p> <p>Odstraňování zeleného odpadu ze zemědělství a lesnictví.</p> <p>Zvyšuje kapacitu výměny kationtů v půdě.</p> <p>Zvyšuje vlhkost půdy, pH a obsah půdní biomasy.</p>	<p>V některých případech mohou výnosy plodin klesat kvůli sorpci vody a živin biouhlem, což snižuje dostupnost těchto zdrojů pro plodiny.</p> <p>Bylo prokázáno, že biouhel inhibuje klíčivost.</p> <p>Sorpce pesticidů a herbicidů pomocí biouhlu může snížit jejich účinnost.</p> <p>Biouhly mohou působit jako zdroj kontaminantů (těžké kovy, těžké organické sloučeniny, PAH atd.).</p> <p>Snížení emisí oxidu dusného není univerzální a emise se někdy dokonce zvyšují.</p> <p>Jemný popel spojený s biouhlem je dokonalým zdrojem prachu, což představuje riziko onemocnění dýchacích cest.</p> <p>Dlouhodobé odstraňování zbytků plodin, jako jsou stonky, listy a lusky z polí (mají být použity pro výrobu biouhlu), může snížit celkové zdraví půdy (snížením počtu půdních mikroorganismů a narušením vnitřního koloběhu živin).</p> <p>Zvýšení kapacity výměny kationtů závisí na složení půdy: je minimální v půdách s vysokým obsahem jílu nebo organických látek, zejména v reálných dávkách přísad biouhlu.</p> <p>V půdách s vysokým pH (alkalické) není zvýšení pH půdy žádoucí, protože plodiny pouze tolerují určitý rozsah pH půdy.</p>

Vlastnosti biouhlu se budou lišit v závislosti na použitém materiálu a postupu výroby. S tím poté souvisí i možnosti jeho aplikace. Primárně termín „biouhel“ označuje materiál vzniklý z organických surovin, využívaný v zemědělství, a to hlavně v aplikaci do půdy nebo k čištění odpadních vod [6].

I přesto, že je biouhel levný, udržitelný a snadno dostupný materiál, jeho celkový potenciál nebyl ještě zdaleka objeven. Kvůli nedostatečnému zmapování aplikačních účinků biouhlu není zdaleka tak používaný, jak by mohl být [12]. Pro lepší přehlednost jsou výhody a nevýhody některých konkrétních aplikací shrnuty do následující tabulky (Tabulka 12). Další možnosti využití jsou rozepsány v následující kapitole.

Tabulka 12: Výhody a nevýhody různých aplikací biouhlu [30]

Aplikace	Účel	Výhody	Nevýhody
Zlepšení vlastností půdy	Sekvestrace uhlíku, zlepšení kvality půd	Nízké náklady, udržitelné zdroje, zadržování vody a živin, snižování potřeby hnojiv, snižování emisí skleníkových plynů a ztrát živin	kontaminanty těžkých kovů a PAH
Sorbent kontaminantů	Adsorpce organických kontaminantů a těžkých kovů přítomných ve vodě a v půdě	Nízká cena, bohaté a udržitelné zdroje; oksyličené skupiny na povrchu biouhlu usnadňují adsorpci	Účinnost sanace organických a anorganických kontaminantů je stále nejistá, těžké kovy
Katalyzátor	Čištění syngas, výroba bionafty, Fischer – Tropschova syntéza	Snadno recyklovatelný kov, ko–katalyzátor, nízké náklady	Relativní nízká účinnost a nízká odolnost proti abrazi v porovnání s komerčním katalyzátorem
Skladovací materiál	CO <sub>2</sub> sekvestrace, H <sub>2</sub> skladování	Nízké náklady, bohaté a udržitelné zdroje, vysoká recyklovatelnost	Vyžaduje povrchovou úpravu
Aktivní uhlí	Prekurzor pro výrobu aktivního uhlí	Nízké náklady, bohaté a udržitelné zdroje	Vlastnosti se liší s různými prekurzory, nemusí produkovat požadované granulované nebo sférické aktivní uhlí
Palivový článek	Palivo pro palivový článek	Obnovitelné palivo ve srovnání s uhlím	Vysoký obsah popela, relativní nízké napětí a výkon

### 2.5.1 Aplikace biouhlu do systému hospodářských půd

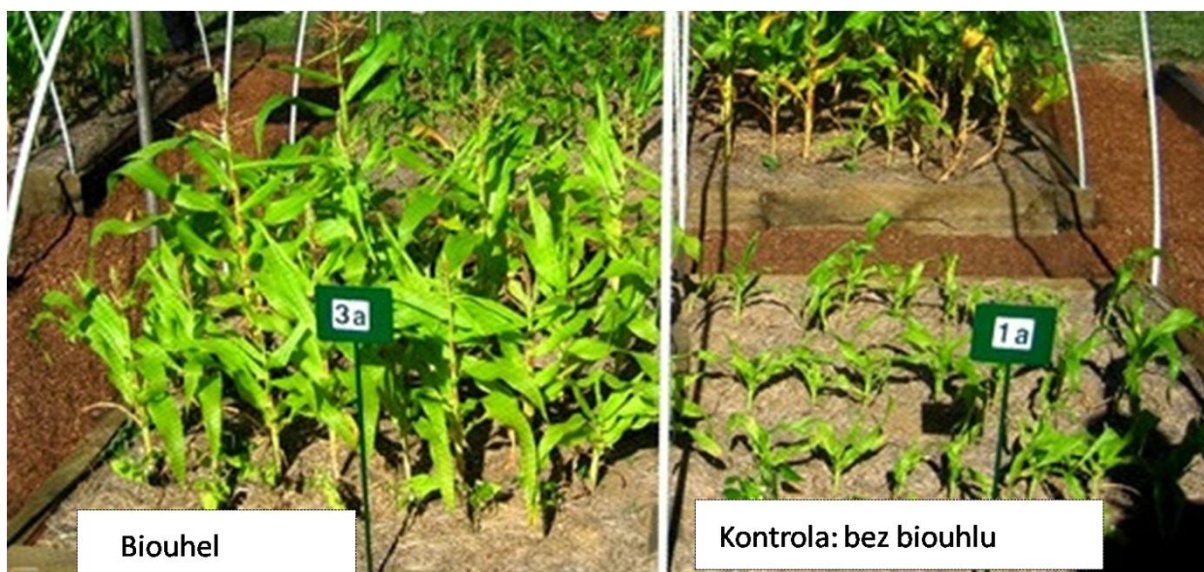
Biouhel má velmi pozitivní vliv na úrodnost půdy. V tropických oblastech je účinný zejména čistý biouhel, protože zajišťuje vyšší množství vody, větrání půdy a díky zvýšení pH půdy i odblokování živiny. V půdách mírného podnebí, kde jsou hodnoty humusu vyšší než 1,5 %, tak důležitou roli nezastává, silná adsorpce živin může naopak působit negativně. Z těchto důvodů musí být biouhel nejprve naplněn živinami a aktivován mikrobiální oxidací.

Pokud je biouhel aplikován do půdy za účelem zlepšení její úrodnosti, měl by být umístěn v blízkosti povrchu. Nejlepší místo je v kořenové zóně, kde se hromadí živiny a dochází k jejich absorpci rostlinami [41], [42], [43].

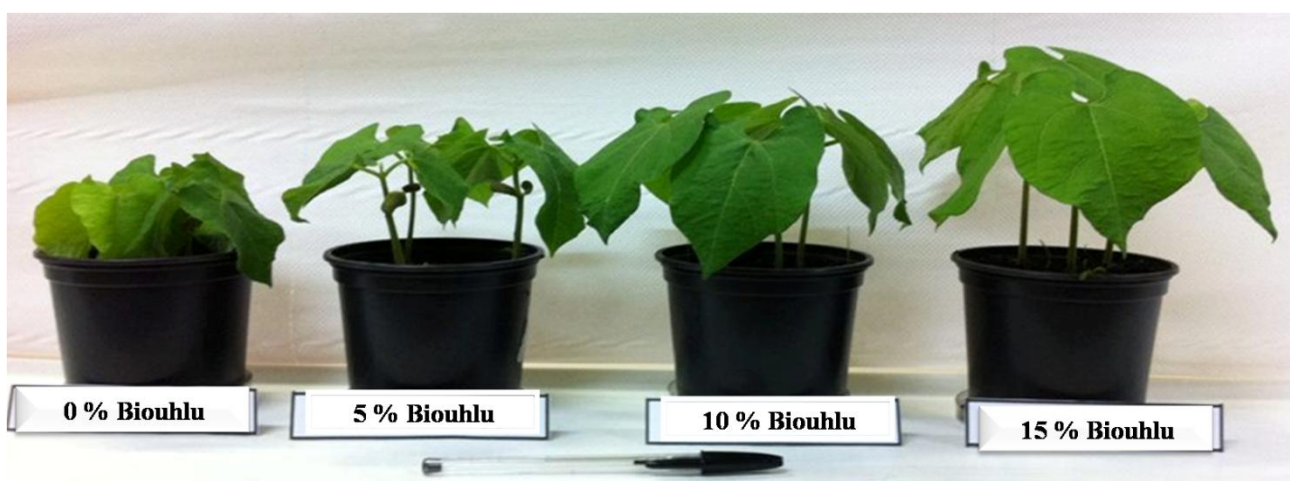
V některých případech je výhodnější biouhel umístit hlouběji, pod kořenovou zónu. Například při použití křížení vlhkosti nebo při terénní úpravě pro sekvestraci uhlíku. V tomto případě je důležitá mikrobiální aktivita, která může degradovat uhlík z biouhlu, a proto je třeba dostat se hlouběji do půdního profilu [42], [43].

Při rozhodování o použití biouhlu v půdě je třeba brát v úvahu specifický systém pěstování. Biouhel může být například aplikován a včleněn do půdy společně s jinými pevnými kompozity, jako je vápno nebo pevná hnojiva. Při takových způsobech aplikace může být výhodou, že biouhel sorbuje živiny a chrání je před vylouhováním. Další možností je smíchání s tekutými hnojivy a aplikace jako suspenze. Biouhel lze aplikovat i povrchově (na půdě kolem kořenů stromů) [42].

Na obrázku níže (Obrázek 12) je vidět jednoznačný rozdíl mezi plodinami pěstovanými na půdě obohacené biouhlem a plodinami vzrostlými na půdě, která obohacena nebyla. Další obrázek ukazuje vliv množství přidaného biouhlu (Obrázek 13). Některé další výsledky publikovaných experimentů jsou shrnuty v následující tabulce (Tabulka 13).



*Obrázek 12: Rozdíl v pěstování mezi půdou s biouhlem a bez něj [44]*



*Obrázek 13: Rostliny fazolí pěstované na půdě kontaminované kovem, s rostoucí koncentrací biouhlu, po 90 dnech [45]*

Tabulka 13: Malý přehled publikovaných experimentů s aplikací biouhlu [6]

Lokalita	Půda (popsáno podle literatury)	Plodina	Biouhel a produkční metoda	Ošetření půdy	Reakce	Komentář
Půda tropického deštného lesa, Indonésie	sopečný popel, hlína	sója a kukuřice	rýžové slupky (pyrolýza)	Biouhel s fosforečnanem hořečnatým a vápnem, neznámá množství	Biouhel zvýšil růst kořenů, tvorbu uzlin, celkový růst rostliny a výnosy plodin	zbytkové účinky ve druhé plodině až do desáté, zejména u kukuřice
Půda polo-tropických lesů, Thajsko	písčítá půda, nízká plodnost	sója	rýžové slupky (pyrolýza)	přídavek 10 t·h <sup>-1</sup>	Zvýšení fixace N, růstu sóji a výnosu: odezva při nižším použití hnojiva je vyšší než při normálních dávkách	zbytkové účinky do druhé a třetí sezóny
Půda tropického deštného lesa, Indonésie	sopečný popel, hlína	sója	kůra (spalování v peci)	biouhel z kůry listnatých stromů s přídavkem 1% anorganického hnojiva, močoviny, práškového fosforečnanu amonného, olivový olej, smícháno v ornici 5 t·h <sup>-1</sup> k 15 t·h <sup>-1</sup>	Výtěžky sojových bobů, které byly sklizeny z pozemků s přídavkem biouhlu (500 g·m <sup>-2</sup> ), byly většinou stejné jako výnosy z pozemků se 100 g a 200 g chemického hnojiva. Tímto způsobem bylo možné ušetřit množství chemikálií o 1/20. Tvorba kořenových uzlin a míra mykorhizní infekce a počet spor se zvyšují při aplikaci biouhlu	
Půda horských tropických savan, Columbia	andosol, tmavá sopečná půda	mrkev a fazole	dřevo	aplikace 30 t·h <sup>-1</sup>	Zvýšení biomasy od 30 % do 100 % oproti kontrolám	



## 2.5.2 Kompostování

Při přidávání biouhlu do kompostu je důležité stanovení správné dávky. Hraniční je přídavek 30 % biouhlu. Přidávat více není doporučováno, protože dochází ke zpomalování rozkladu. Nižší dávkování působí naopak jako akcelerátor kompostovacího procesu. Zvyšuje homogenitu, zlepšuje strukturu a stimuluje mikrobiální aktivitu v kompostovaném materiálu. Zvýšená mikrobiální aktivita pak navyšuje teplotu procesu a tím se zkracuje doba kompostování [40], [46].

Díky vysoké pórovitosti biouhel snižuje objemovou hmotnost kompostu a dochází k lepšímu provzdušnění. Přídavek biouhlu do kompostovaného materiálu do značné míry omezuje ztrátu živin a přispívá tím ke zlepšení výnosů v zemědělství [46].

Nejvýznamnější výhody přidávání biouhlu ke kompostu pak spočívají v kratším čase kompostování, snížení hodnot emisí (hlavně methanu a oxidu dusného), snížení ztrát amoniaku, zlepšení struktury kompostu a snížení zápachu [46].

## 2.5.3 Chov hospodářských zvířat

V živočišné výrobě se dnes používá asi 90 % biouhlu v Evropě. Aplikace biouhlu v krmivu, podestýlce a hnoji výrazně snižuje zatížení zápachem. Tyto výhody jsou vnímány již po několika dnech. Díky tomu, že se biouhel používá jako doplněk stravy, rychle klesají průjmová onemocnění, příjem krmiv se zlepšuje, snižují se výskyty alergií a zvířata se zklidňují [46].

## 2.5.4 Dekontaminace

Biouhel může být díky svým sorpčním vlastnostem (např. těžkých kovů) velice dobře využit pro sanaci půd. Největší uplatnění v této oblasti nalézá v bývalých dolech, v oblasti vojenských základnách na skládkách [41], [47].

V některých publikovaných studiích se uvádí, že aplikace biouhlu na rekultivované plochy zvyšuje retenční kapacitu půdy o 90–180 % oproti půdě bez biouhlu. Růst kořenového systému i nadzemní části rostliny je v půdě s biouhlem o 350–670 % větší [47]. Příklad úspěšné sanace je krásně viditelný na přiloženém obrázku (Obrázek 14).



Obrázek 14: Příklad ze státu Colorado (USA) – stav po 13 měsících [47]

## 2.5.5 Úprava pitné vody

Stejně jako k sanaci půd se může biouhel využít i při čištění odpadní vody. Jedná se hlavně o vodu z městských oblastí, která je znečištěna těžkými kovy. Vhodný je i k ošetření rybníků a jezírek (odstranění pesticidů, hnojiv a zlepšení okysličování). Obecně se dá biouhel použít jako bariéra proti vyplavování pesticidů do povrchových vod [41], [47].

Společnost Josh Kearns vyvinula systém pyrolýzních filtrů na pitnou vodu. Tyto filtry jsou založeny na biouhlu, který je pro úpravu pitné vody používán v rozvojových zemích velmi úspěšně už několik let [41].

## 2.6 Rizika použití biouhlu v zemědělství

Předpokládá se, že stabilita biouhlu, který je aplikovaný do půdy, souvisí s jeho strukturou. Přítomnost PAH, těžkých kovů a jiných látek je jedním z velkých ekologických problémů, ale ne jediným. Zatím však neexistují žádné standardizované analytické metody pro kvantifikaci těchto látek. S jistotou v současné době nemůžeme tvrdit, že v otázce zlepšení výnosů plodin nebo snížení emisí skleníkových plynů bude mít biouhel v dlouhodobém měřítku pozitivní dopady. Problematika biouhlu ještě stále není dostatečně zmapována, což je jedno z největších rizik ve všech směrech [24]. V této kapitole jsou v průřezu velice krátce shrnuty některé zajímavé poznatky v oblasti analýzy rizik použití biouhlu.

Článek autorů Hussain M. a kol. mapoval vliv biouhlu na zlepšení výnosů zemědělských půd. Z jejich výzkumu vyplývá pozitivní vliv biouhlu na úrodnost půdy – především se zlepšila účinnost využívání živin a zadržování vody. Zlepšení bylo zaznamenáno u půd s nízkým obsahem živin a u vysoce degradovaných půd. Při aplikaci na půdy úrodné a zdravé neměl biouhel očekávaný efekt, protože ne vždy byly získány vyšší výnosy plodin. V závěru práce je apelováno na nutnost vyšší pozornosti, neboť biouhel může měnit složení, rozmanitost a množství mikroorganismů v půdě. Současně zadržuje v půdách pesticidy, nicméně tato vlastnost nemusí mít dobrý vliv na herbicidy používané před vyklíčením semen [48].

Velice málo je známo o mechanismech působení biouhlu na mikrobiální komunitu a ještě méně na půdní faunu. Přitom zdraví a rozmanitost půdních mikrobiálních populací jsou rozhodující pro funkci půdy, její stabilitu a strukturu. V práci od autorů L. Johannes a kol. byl sledován vliv přísad biouhlu na půdní mikroorganismy. Posuzován byl vliv adheze, pH, dostupnost živin a sorpce toxinů. V závěru práce důrazně apeluje na rozšíření výzkumu do oblasti půdní bioty. Biouhel svou aplikací může výrazně zvýšit nebo snížit mikrobiální komunitu. Tato skutečnost je závislá na mikroorganismu a druhu biouhlu [49].

V práci A. C. Bartose a kol. byla diskutována ekotoxicita vodných výluhů půdy, která byla upravená přidáním biouhlu. Přestože stanovené potencionálně toxické kovy a PAH přítomné ve vodných extraktech byly pod hodnotou současných předpisů EU pro povrchové vody a pod individuálními toxickými měřítky, byl jejich vliv na vodní organismy neobvykle druhově specifický. Tato práce zdůrazňuje potřebu zahrnout testy ekotoxicity mezi analytické testy pro charakterizaci biouhlu, což by mohlo vést k zaplnění mezery mezi analytickými údaji a biologickými účinky [50].

V článku uveřejněném v časopise *Bioresource technology* byla diskutována problematika těžkých kovů při využití čistírenských kalů k produkci biouhlu. Kal byl pyrolyzován při různých teplotách (200–700 °C). Výsledný biouhel byl analyzován frakcionací těžkých kovů postupnou extrakcí. Získané výsledky ukazují, že po pyrolýze je biologická dostupnost a ekotoxicita těžkých kovů výrazně snížena. Během pyrolýzního procesu byly dostupné frakce stabilizovány v matici biouhlu. Potenciál loužení těžkých kovů po pyrolýze výrazně poklesl, a to nejvíce u biouhlu, který byl pyrolyzován při 700 °C [51].

Jedno z nejvýznamnějších rizik je interpretováno ve studii, která byla publikována v časopise *Environmental Science and Pollution Research*. Jejím cílem bylo identifikovat zdroj kontaminace půd PAH s ohledem na potenciální riziko rakoviny – přičemž možným zdrojem

kontaminace PAH v půdě jsou právě procesy související s výrobou biouhlu. Lidé, kteří se výrobního procesu biouhlu účastní, mohou být podle výsledků studie významně ohroženi rakovinou, protože koncentrace PAH v ovzduší v bezprostřední blízkosti pyrolýzních pecí jsou podstatně vyšší než přípustné limity [52].

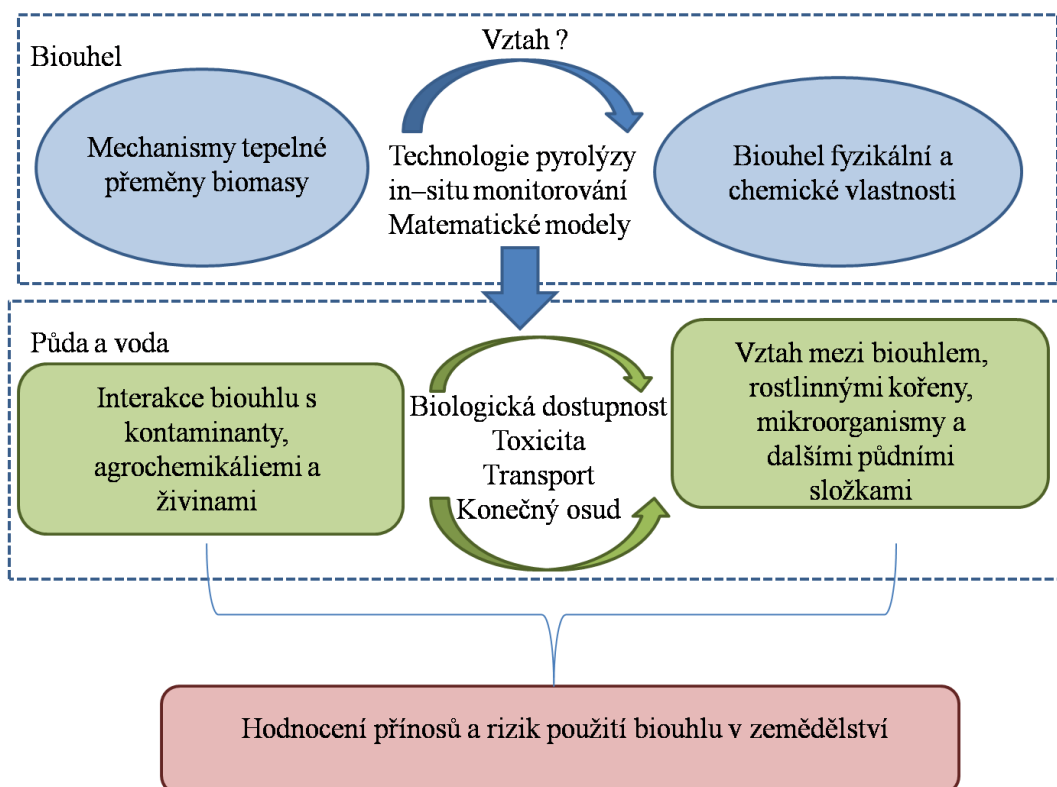
Naopak v článku zveřejněném v časopise *Environmental Pollution* bylo v závěru autory konstatováno, že pravděpodobnost zvýšení kontaminace PAH po přidání biouhlu do půdy je minimální. Testy byly provedeny na několika biouhlech s různou teplotou pyrolýzy a s různým vstupním materiálem. Samozřejmě je opět zdůrazněna nutnost komplexní analýzy a administrativního řešení dané problematiky [53]

Pro lepší představu shrnuje uvedená tabulka (Tabulka 14) množství PAH přítomných v biouhlu podle vstupních surovin a teploty pyrolýzy.

*Tabulka 14: Koncentrace PAH v biouhlech [54]*

Vstupní surovina	Teplota pyrolýzy (°C)	Koncentrace PAH (mg·kg <sup>-1</sup> )
Rýžová sláma, kukuřice, bambus, redwood	300–600	0,08–8,7
Smůla borovice	30–1000	3–28
Listnaté a jehličnaté zbytky, dřevo z vinic	600–750	9–63
Borové dřevo, vysoká kostřavá tráva	100–700	0,01–2,7
Odpad z potravin, papírenský odpad, pšeničná sláma, dub, zemědělský odpad,	250–900	0,3–162
Pšeničná sláma, topolové dřevo, smrkové dřevo	400–525	33,7

Článek, který publikovali Lian Fei a Baoshan Xing v roce 2017, shrnuje tři základní kritické otázky, které je třeba zodpovědět pro běžné používání biouhlu v zemědělství. V první řadě je třeba stanovit souvislosti mezi charakterem biouhlu s jeho výchozími surovinami a podmínkami pyrolýzy. Díky tomu by mohly být tvořeny biouhly s vhodnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi pro konkrétní aplikaci. Za druhé by měl být více hodnocen vliv biouhlu na stabilizaci a biologickou dostupnost kontaminantů, agrochemikálií a živin v půdách. V neposlední řadě je pak třeba dostatečně pochopit interakční mechanismy biouhlu s kořeny rostlin, mikroorganismy a ostatními složkami půdy, aby bylo možné maximalizovat potenciální přínosy biouhlu v půdním prostředí [55]. Tyto tři otázky jsou schematicky znázorněny na následujícím obrázku (Obrázek 15).



Obrázek 15: Schematické znázornění návrhů pro budoucí výzkumné priority biouhlu [55]

## 2.7 Metody úpravy vzorku – extrakční techniky

Extrakce jsou v chemických laboratořích velice hojně využívány. Jednoduše řečeno se jedná o přesun látky nebo skupiny látek z jedné fáze do druhé. Obecně platí, že proces probíhá jako řada kroků. Nejprve se extrakční fáze uvede do blízkého kontaktu s fází vzorku. Poté analyt, který nás zajímá, přesune do druhé fáze nebo se rozpustí v extrakčním rozpouštědle. U kapalných vzorků tento krok není problematický. U pevných vzorků musí být překonána energie interakce mezi sledovaným analytem a substrátem vzorku, aby se sledovaný analyt extrahoval do extrakčního rozpouštědla. Afinita k extrakčnímu rozpouštědлу musí být větší než afinita k matici vzorku. Nakonec se extrakční fáze musí oddělit od matrice vzorku. Extrakce může mít v dnešní době spoustu podob v závislosti na matici vzorku a požadovaném analytu [56].

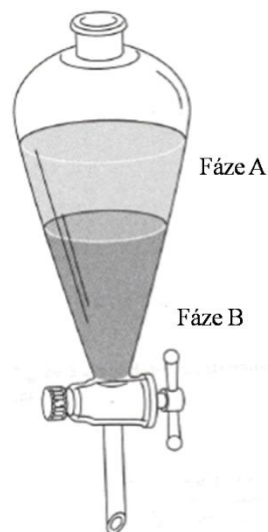
### 2.7.1 Extrakce kapalina – kapalina (LLE)

Jedná se o jednoduchou a velice rozšířenou metodu extrakce kapalných vzorků. Například od roku 1999 byla LLE metoda ve velkém měřítku průmyslově používána k extrakci ropy. Tato možnost extrakce je ve většině případů volena jako první krok v izolaci analytů [57].

Principem je rozdělení analytu mezi dvě nemísitelná nebo částečně mísitelná rozpouštědla (Obrázek 16). Často je jedním rozpouštědlem voda nebo vodná směs a druhým je nepolární organická kapalina. Stejně jako ve většině extrakčních metod je prvním krokem LLE míchání (kontakt fází) a následná fázová separace. Tyto kroky je třeba zvážit při výběru vhodných rozpouštědel. Například nutnost intenzivního míchání, které je příznivé pro přenos extrahovatelného analytu z jednoho rozpouštědla do druhého, může narušit separaci fází vytvořením emulzí [58], [59].

I přes svoji jednoduchost má metoda několik nevýhod, jako je časová náročnost, obtížná automatizace, práce s toxickými organickými rozpouštědly a jejich cena. Jedna z největších

nevýhod spočívá v tom, že LLE nemůže být použita specificky pro konkrétní analyty s dostatečnou přesností. Rozpouštědlo totiž extrahuje všechny molekuly z matrice s podobnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Obecně je volba rozpouštědla podmíněna jeho polaritou, kdy polární rozpouštědlo extrahuje účinněji polární analyty [57], [59].



Obrázek 16: Extrakce kapalina–kapalina [60]

### 2.7.2 Extrakce tuhou fází (SPE)

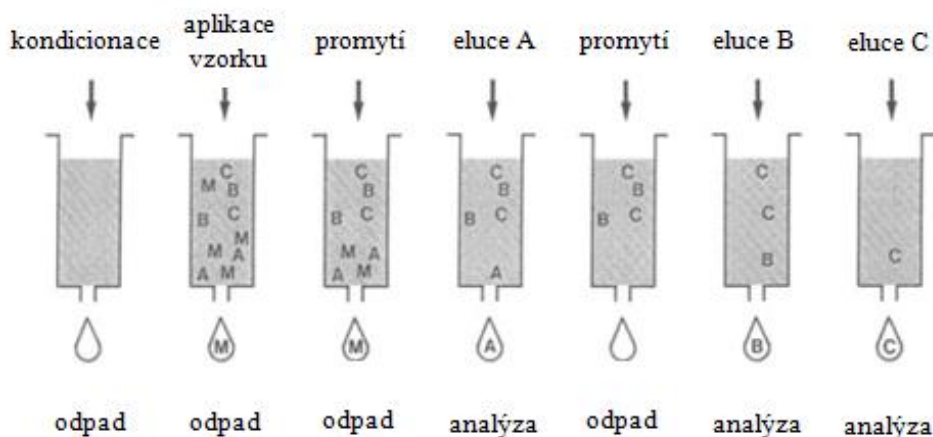
Tato technika byla vyvinuta jako alternativa k extrakci kapalina – kapalina a poprvé byla zavedena v roce 1971. Kombinuje extrakci a předkoncentraci analytů ve vodě díky jejich adsorpci na pevný materiál a následné desorpci pomocí malého množství organického rozpouštědla. Technika eliminuje některé nevýhody LLE, jako je velké množství rozpouštědla a s tím související vysoká cena, dlouhá doba extrakce a snížení balastu při následné analýze [61].

Jedná se o spolehlivou metodu vhodnou pro selektivní izolaci a koncentraci širokého spektra analytů. Používá se k extrakci v případě kapalných vzorků, pevné vzorky musí být převedeny na kapalné, aby mohly být analyzovány [61].

SPE je založena na rozdělení analytů mezi pevným sorbentem, který je ve formě sloupečku v sorpční kolonce, a kapalnou fází, rozpouštědlo obsahující analyty. Sorbent může dále být ve formě disku, kazety, případně ve špičce mikropipety. Velikost částic SPE sorbentů se obvykle pohybuje v rozmezí 10–60  $\mu\text{m}$ . V závislosti na typu sorbentu se poté pro extrakci uplatňují různé síly, jako vodíkové můstky, elektrostatické interakce nebo van der Waalesovy síly. Typickým příkladem sorbentu je polární silikagel (silanolové skupiny), který může být ještě modifikovaný nepolárními řetězci (oktadecyl) nebo polárními řetězci (kyanopropyl) [62].

Průběh SPE má čtyři hlavní fáze, příklad průběhu extrakce je zobrazen na následujícím obrázku (Obrázek 17) [62], [63]:

1. Příprava sorbentu, jeho aktivace
2. Nanesení vzorku
3. Promytí, odstranění slabě zadržených molekul
4. Eluce molekul analytu pomocí organického rozpouštědla



Obrázek 17: Průběh SPE [61]

### 2.7.3 Mikroextrakce tuhou fází (SPME)

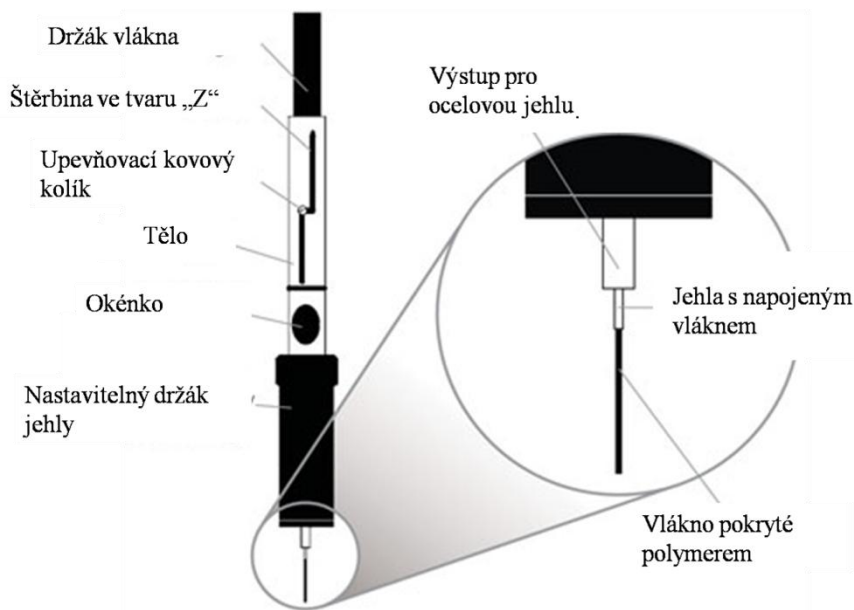
Jedná se o techniku extrakce organických sloučenin z plynných, kapalných nebo pevných matric. Poprvé byl tento způsob extrakce popsán v roce 1989 na univerzitě Waterloo v Kanadě. SPME se používá ve spojení s řadou dalších technik, jako je ultrafialová a infračervená spektrometrie, Ramanova spektrometrie a hmotnostní spektrometrie v kombinaci s chromatografií [58].

Mezi hlavní výhody SPME patří nenáročnost přípravy vzorku. Oproti extrakční metodě LLE a SPE není třeba časově náročných víceúrovňových operací přípravy vzorků, kdy každý krok může způsobit chyby nebo ztráty zejména při analýze těkavých sloučenin. Zároveň se jedná o techniku, která nepotřebuje žádné rozpouštědlo – tato skutečnost zmenšuje náklady a tlak na životní prostředí. SPME poskytuje velice jednoduchou analýzu s velmi dobrými mezemi detekce, nízkou cenou a současně nevyčerpá matici vzorku, může tedy docházet k opakovaným analýzám [64].

Konstrukčně se jedná o křemenné vlákno upevněné v SPME držáku. Celkový vzhled působí jako modifikovaná injekční stříkačka (Obrázek 18). Držák vlákna umožňuje vyměnitelnost SPME vlákna pro opakovatelné použití. SPME držák má dvě funkce: zajišťuje ochranu vlákna a umožňuje jeho zavedení do horkého prostředí injektoru GC pomocí jehly [65].

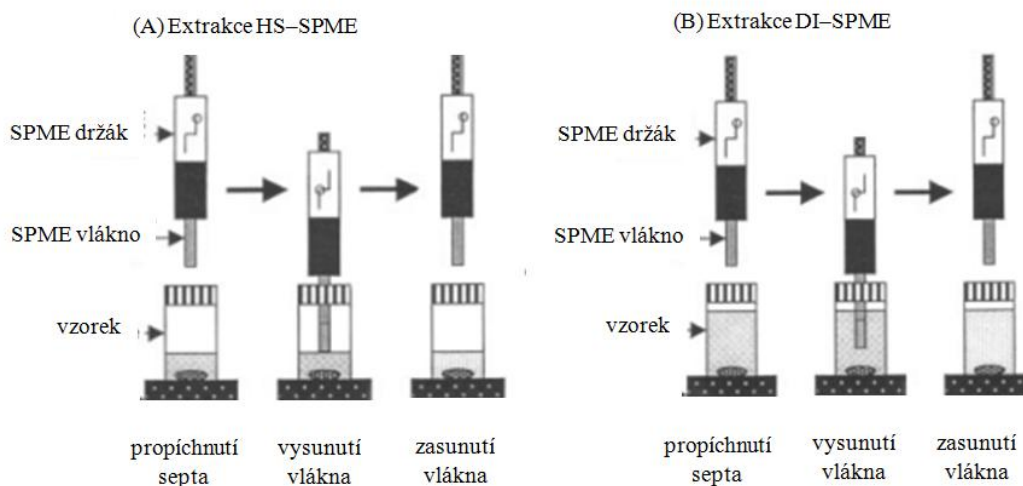
Vlákno z taveného oxidu křemičitého je potaženo různými typy stacionární fáze, v relativně tenkých vrstvách. Pro analýzy jsou k dispozici vlákna s povlaky z různých polymerních materiálů, například z polydimethylsiloxanu, polyakrylátu a dalších. Druh stacionární fáze je poté klíčový v otázce afinity k určitým analytům. Obecně se polární vlákna používají pro polární analyty a nepolární pro nepolární analyty. Aktivní délka vlákna je obvykle 1 cm [65].





Obrázek 18: Schéma SPME zařízení [66]

Izolce analyzovaných látek ze vzorku může být prováděna dvěma způsoby: z rovnovážné plynné fáze (HS) nebo přímým ponořením (DI). V režimu HS je hlavní uvolňování těkavých sloučenin z matrice vzorku. Uvolňování látek je nejčastěji podpořeno teplem nebo vysolováním. Při druhém způsobu je vlákno přímo v kontaktu s matricí vzorku. V případě kapalných vzorků nebo suspenzí je vlákno umístěno přímo do kapaliny a jejím promícháváním je zajištěn pohyb analytů k vláknu, u plynných vzorků je obvykle přirozená konvekce dostatečná. Obě metody jsou zobrazeny na následujícím obrázku (Obrázek 19) [65], [66].



Obrázek 19: Rozdíl v HS-SPME a DI-SPME [65]

V praxi jsou vzorky uchovávány ve vialkách opatřených septem. Jehla SPME zařízení propíchně septum a vlákno může být vysunuto. Organické analyty jsou sorbovány na vláknitý povlak (v závislosti na jeho povaze) až do dosažení rovnováhy. Doba dosažení rovnováhy může být 2 minuty až 1,5 hodiny v závislosti na vlastnostech a koncentraci analytů. Po uplynutí této doby je vlákno zataženo zpět do jehly a odebráno z vialky se vzorkem. Je důležité vlákno opět umístit do jehly, protože může adsorbovat analyty z atmosféry a může

dojít ke kontaminaci vzorku. Vlákno je z jehly opět vysunuto po zapíchnutí do GC injektoru nebo do rozhraní SPME/HPLC. Zde jsou adsorbované analyty desorbovány tepelně nebo pomocí organického rozpouštěla. Vlákno je vystaveno po určitou dobu, aby bylo dosaženo účinné desorpce [64], [65].

## 2.8 Chromatografické metody

Chromatografie souhrnně označuje skupinu fyzikálně chemických separačních metod. Princip separací je založen na rozdílné distribuci separovaných látek mezi dvě vzájemně nemísitelné fáze mezi nimiž existuje fázové rozhraní, stacionární fáze (nepohyblivá) a mobilní fáze (pohyblivá). Během dělení látek dochází mezi fázemi k opakovanému ustalování rovnováhy separovaných analytů. Distribuční konstanta ( $K_D$ ) popisuje distribuci látek v obou fázích [67], [68]. Rovnici distribuční konstanty zobrazuje následující rovnice (1):

$$K_D = \frac{c_s}{c_m} \quad (1)$$

kde  $c_s$  a  $c_m$  jsou koncentrace analytu ve stacionární a mobilní fázi.

Čím vyšší je hodnota  $K_D$ , tím déle zůstávají analyty ve stacionární fázi. Separované analyty, které jsou déle zadržovány stacionární fází, mají větší retenci, která je hodnocena retenčními faktory. Retenční čas ( $t_R$ ) ukazuje dobu, která uplyne od nástřiku vzorku po dosažení maxima eluční křivky. S tím souvisí retenční objem ( $V_R$ ), který označuje objem mobilní fáze proteklý za retenční čas. Obecně stráví separované analyty v mobilní fázi stejný čas. Rozdílná je pouze jejich doba zachycení stacionární fází, proto má složení stacionární fáze v chromatografii velký význam [68], [69].

Výstupem metody je chromatogram, kde najdeme kvantitativní i kvalitativní informace o separovaných analytech. Kvalitativní charakteristika je retenční čas a kvantitativní je plocha nebo výška píku, který odpovídá danému analytu [68].

### 2.8.1 Plynová chromatografie (GC)

Plynová chromatografie má nezastupitelné místo v analytické chemii, kde se používá již od padesátých let 20 století [68]. Jedná se o metodu používanou pro separaci plynů a par. Z této skutečnosti vyplývá podmínka, že analyty musí být termolabilní a těkavé. V případě, že stanovované analyty tuto vlastnost nemají je nutná vhodná úprava [70]. Separace probíhá na základě rozdílné distribuce složek vzorku mezi mobilní a stacionární fází. Jako mobilní fáze je zde využíván inertní plyn, nejčastěji  $N_2$ ,  $H_2$  nebo He. Inertní plyn neinteraguje se vzorkem ani se stacionární fází. Jeho funkcí je pouze transport analytů chromatografickým systémem [69], [71].

#### 2.8.1.1 Provedení a součásti GC

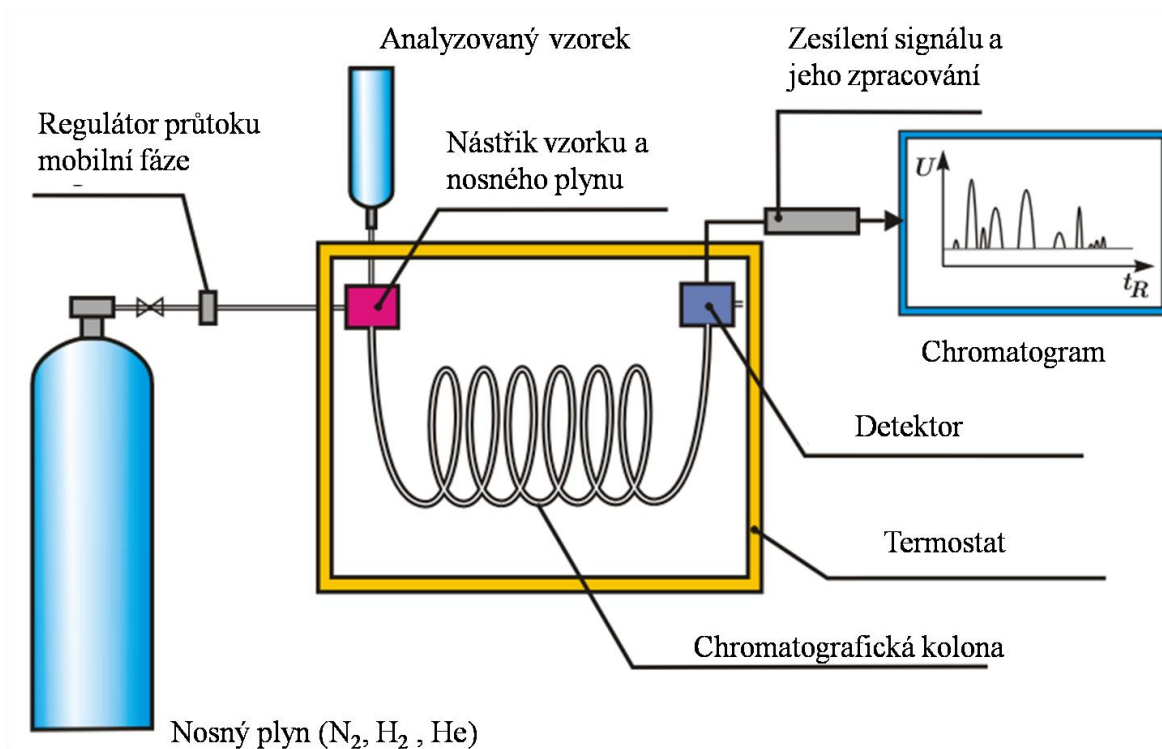
Při analýze je roztok vzorku převáděn do plynné fáze. Nástřik vzorku by měl proběhnout co nejrychleji, aby bylo zajištěno, že eluční zóny budou co nejužší. Vzorek se dává manuálně nebo automaticky dávkovačem do vstupního prostoru (inletu), kde dojde k jeho odpaření. Vstupní prostor je současně promýván proudem nosného plynu, který transportuje vzorek dál na kolonu. Nebo je možný způsob nástřiku přímo na kolonu (on column) a k postupnému odpařování dochází až přímo na koloně. V chromatografické koloně, která obsahuje stacionární fázi, nastává samotná distribuce rozdílných složek analytu. Složky vzorku, které nejsou stacionární fází výrazně zadržovány, jsou detektorem zaznamenány jako první (mají krátký eluční čas) [67], [70].



Zařízení používané pro plynovou chromatografii se označuje jako plynový chromatograf. Ten se skládá z několika hlavních částí:

- Zdroj nosného plynu s regulátorem průtoku
  - Zdrojem nosného plynu je tlaková láhev. Výběr vhodného nosného plynu je závislý na typu kolony a detektoru. Regulátor nastavuje tlak nosného plynu, případně udržuje jeho konstantní průtokovou rychlost [72].
- Injektor
  - Slouží k dávkování analyzovaného vzorku do plynového chromatografu a kolony a k převedení vzorku do plynného stavu. Nejpoužívanějším je injektor typu Split/Splitless, který má dva módy: s děličem toku (Split) a dávkování bez děliče toku (Splitless). Dávkování s děličem toku se používá v případě, že koncentrace analyzovaných složek jsou vysoké. V tom případě je vzorek po vypaření smíchán s nosným plynem, rozdělen na dvě části a pouze jedna z nich je využita pro analýzu. Naopak dávkování bez děliče toku se používá pro zředěné vzorky. Po vypaření je vzorek opět smíchán s nosným plynem, ale na kolonu jde celý objem. Další možností je PTV injektor a on column dávkování [72].
- Termostat
  - Udržuje konstantní teplotu kolony během analýzy nebo teplotu mění podle nastaveného programu. Závislost rovnováhy separovaných analytů mezi fázemi je totiž teplotně závislá. Z tohoto důvodu jsou velmi často pro analýzy voleny vhodné teplotní programy dle charakteru analytů [72].
- Chromatografické kolony
  - V této části probíhá samotná separace. Používají se dva druhy kolon, a to náplňové a kapilární. V současnosti se v plynové chromatografii nejčastěji používají kapilární kolony. Ty jsou tvořeny kapilárou z taveného křemene, jejichž vnitřní průměr se pohybuje od 100 do 530  $\mu\text{m}$  a délka bývá 15 až 100 m. Z vnější strany jsou potaženy filmem polymeru (polyimidová vrstva), což slouží jako ochrana před zlomením nebo mechanickým poškozením. Vnitřní průměr kapiláry bývá v rozmezí 0,1–0,53 mm. Na vnitřní straně je nanášena stacionární fáze ve formě tenkého filmu, jehož tloušťka bývá 0,20 nebo 0,25  $\mu\text{m}$ . Vlastnosti látky, která tvoří film (hlavně polarita), rozhodují o možnostech separace [70], [72].
- Detektor
  - Jedná se o zařízení, které sledují změny složení mobilní fáze vycházející z kolony. Následně převádějí sledovanou fyzikálně–chemickou vlastnost na elektrický signál. Detektorů v plynové chromatografii je několik typů, které jsou voleny podle druhu detekovaných látek. Například tepelně vodivostní detektor (TCD), plamenový ionizační detektor (FID) nebo detektor elektronového záhytu (ECD). Pokud je použit hmotnostně spektrometrický detektor (MS) jsou látky plynule unášeny z chromatografické kolony do iontového zdroje, následně do analyzátoru a jsou detekovány detektorem [72], [73].

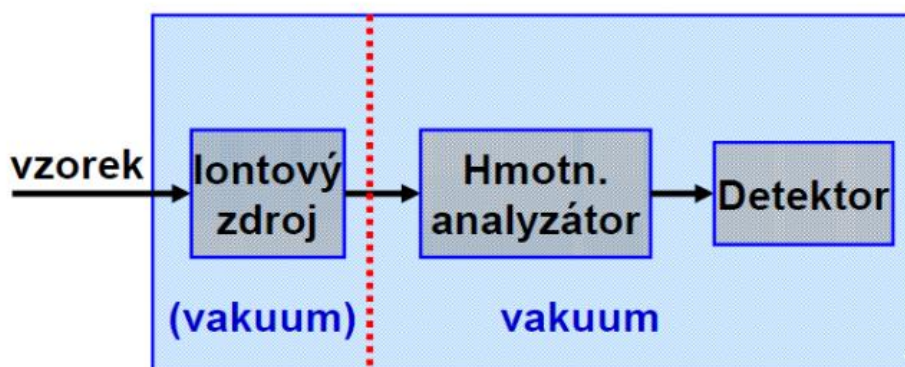
Na přiloženém obrázku (Obrázek 20) jsou přehledně zobrazeny všechny jeho hlavní části.



Obrázek 20: Schéma provedení GC [74]

## 2.9 Hmotnostní spektrometrie (MS)

Hmotnostní spektrometrie je analytická metoda, při které dochází k ionizaci atomů nebo molekul vzorku a jejich následné separaci podle hodnoty poměru hmotnosti a náboje ( $m/z$ ). Veškeré informace, které hmotnostní spektrometr poskytuje, se týkají pouze částic nesoucích náboj. Základní části hmotnostního spektrometru zobrazuje jednoduché schéma (Obrázek 21). Pro dobrou funkčnost této metody, hlavně analyzátoru a detektoru, je velice důležitá přítomnost vakua [75], [76].



Obrázek 21: Schéma hmotnostního spektrometru [77]

Hlavní části hmotnostního spektrometru jsou:

- Iontový zdroj
  - Dochází zde k tvorbě iontů z neutrálních molekul v plynné fázi. Ionizační techniky se podle množství dodané energie dělí na tvrdé a měkké. Při tvrdé

ionizační technice je energetický přebytek tak velký, že postačuje k rozsáhlejší fragmentaci primárně vzniklého iontu. Pokud se jedná o měkkou ionizační techniku je energetický přebytek dodaný molekule malý a pravděpodobnost fragmentace je nízká. Mezi hlavní ionizační techniky patří elektronová ionizace (EI), chemická ionizace (CI), elektrosprej (ESI), MALDI, chemická ionizace za atmosférického tlaku (APCI) nebo fotoionizace za atmosférického tlaku (APPI) a další. Při výběru ionizační techniky záleží na podmínkách a požadavcích dané analýzy stejně jako na vzorku samotné [75], [76].

- Analyzátor
  - Analyzátoři slouží k separaci iontů podle jejich poměru hmotnosti a náboje. K tomu se využívá celé řada principů, například zakřivení dráhy letu magnetickým nebo elektrickým polem, měřením doby letu iontů urychlených na stejnou kinetickou energii. Mezi hmotnostní analyzátoři patří kvadrupólový analyzátor, 3D iontová past, analyzátor doby letu nebo lineární iontová past [75].
- Detektor
  - V detektoru dochází k přeměně energie iontů na elektrický signál. Můžeme je rozdělit do dvou skupin podle způsobu detekce. Detektory pro přímá měření detekují elektrický proud vznikající přímým dopadem stanovovaných iontů. Násobičové detektory využívají efekt násobení elektronů uvolněných z první konverzní dynody po dopadu iontů. Do druhé skupiny patří například elektronový násobič obsahující sérii elektrod s narůstajícím elektrostatickým potenciálem [70].
- Vakuový systém
  - U hmotnostních spektrometrů je výhradně používán dvoustupňový vakuový systém. První stupeň tvoří rotační olejová vývěva. Druhý buď difúzní vývěva nebo turbomolekulární čerpadlo [72].

### 2.9.1 Elektronová ionizace (EI)

Elektronová ionizace patří mezi tvrdé ionizační techniky. V iontovém zdroji jsou neutrální molekuly plynného vzorku ionizovány proudem elektronů, které emituje rozžhavené wolframové nebo rheniové vlákno. Potřebná energie je těmto elektronům dodána v elektrickém poli mezi vláknem a protielektrodou. Ionizační energie bývá v rozmezí 5–100 eV, nejčastěji však 70 eV, která stačí k ionizaci i následné fragmentaci [78], [79].

Jedná se o nejběžnější a nejpropracovanější techniku ionizace. Nejvíce se tato technika používá ve spojení s plynovou chromatografií. Způsob, jakým daná molekula ionizuje a fragmentuje, je při EI za standardních podmínek stejný nezávisle na typu přístroje. To umožňuje vytvářet rozsáhlé knihovny spekter, podle nichž jde látky detekovat [78].

### 2.9.2 Analyzátor doby letu (TOF)

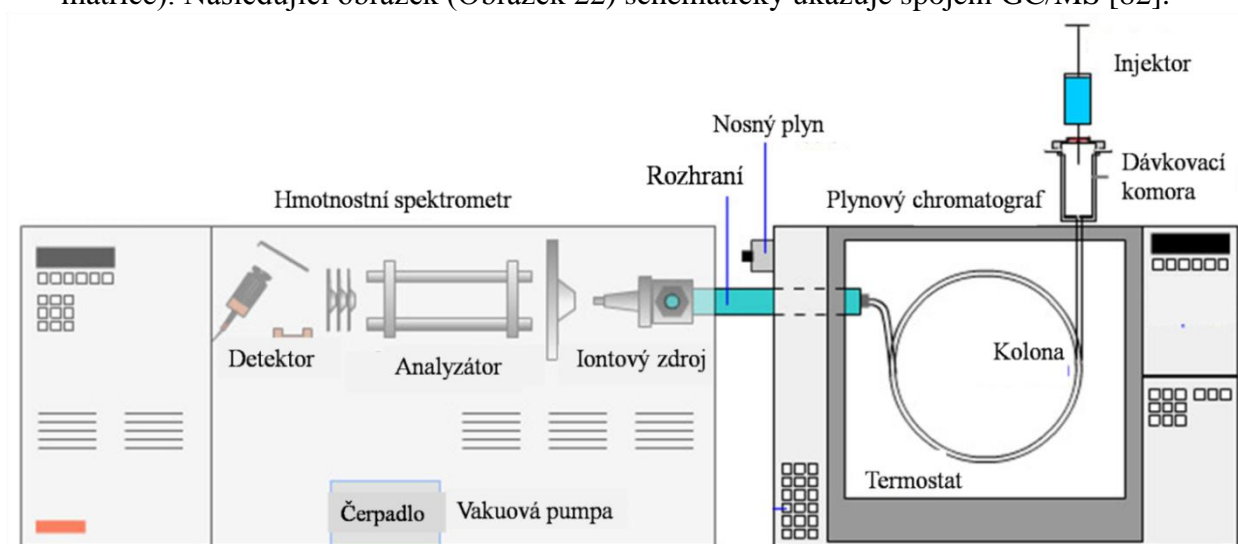
Průletový analyzátor je nejjednodušším hmotnostním analyzátořem. Je tvořen prázdnou letovou trubicí s vakuem. Na začátku jsou ionty urychleny na stejnou kinetickou energii. K separaci dochází na základě jejich odlišné doby letu. Ionty, které jsou lehčí, se pohybují vyšší rychlostí a doletí k detektoru dříve, než ionty těžší, které se pohybují nižší rychlostí.

Kromě jednoduché konstrukce je výhodou tohoto analyzátoru i neomezený hmotnostní rozsah. Hmotnostní analyzátoři využívající TOF jsou velice citlivé hlavně pro necílenou analýzu [75], [80].

## 2.10 Technika GC/MS

Využití hmotnostní spektrometrie jako detektoru ve spojení s plynovou chromatografií bylo vyvíjeno během roku 1956 Rolandem Gohlkem a Frederickem McLaffertym. Spojení metod umožňuje kvalitativní i kvantitativní analýzu látek ve velice komplexních maticích [81].

Metoda velice dobře kombinuje vlastnosti dvou instrumentálně analytických technik. Plynová chromatografie poskytuje separaci a hmotnostní spektrometrie následnou identifikaci sloučenin v analyzovaném vzorku. Toto spojení je v současné době čím dál více vyhledávanou technikou, protože možnosti jejího využití jsou velmi široké (od analýzy léčiv a polutantů v životním prostředí až po identifikaci neznámých látek v různých typech matrice). Následující obrázek (Obrázek 22) schematicky ukazuje spojení GC/MS [82].



Obrázek 22: Schéma tandemového spojení plynového chromatografu a hmotnostního spektrometru [83]

## 2.11 Další analytické metody používané pro charakterizaci biouhlu

Ačkoliv Bernardo a kol. ve svém článku označil přístrojové vybavení metody GC/MS s využitím HS–SPME za ideální nástroj pro analýzu VOC v biouhlu nejsou současné metodiky pro kvantitativní analýzu dostatečně spolehlivé [84]. I z tohoto důvodu je dnes biouhel analyzován celou řadou instrumentálních technik, z nich však stále převažuje využití GS/MS. Následující kapitola uvádí některé možnosti analýzy biouhlu.

K. Jindo a kol. publikovali článek, který se zabýval fyzikálními a chemickými vlastnostmi biouhlů získaných z různých zemědělských zbytků. Vzorky biouhlu byly podrobeny termální analýze, infračervené spektrometrii s Fourierovou transformací a magnetické nukleární rezonanci. Veškeré provedené testy pak prokázaly, že teplota pyrolýzy i druh vstupní suroviny silně ovlivňují vlastnosti biouhlu [85].

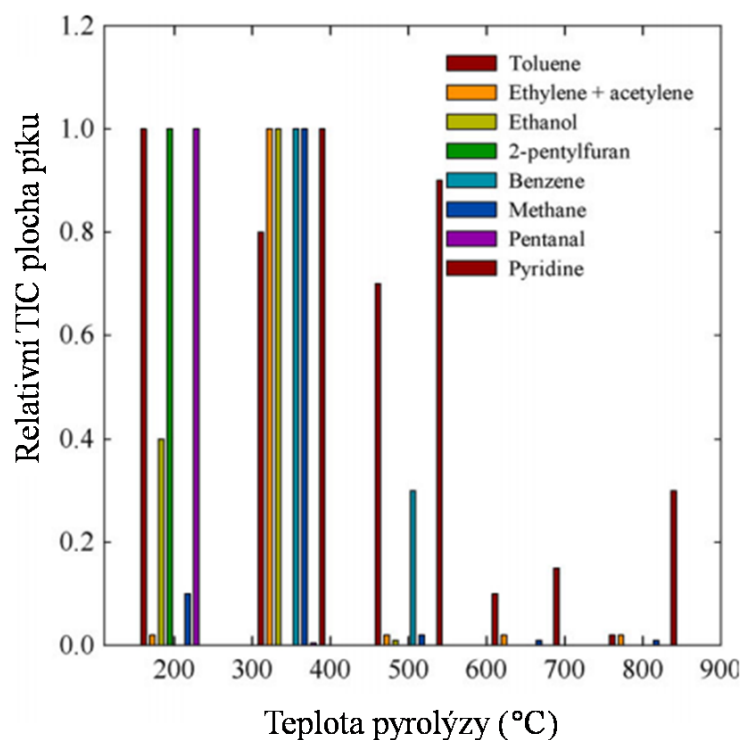
Práce autorů M. Ghidotti a kol. stanovovala organické sloučeniny ve vodných výluzích biouhlu z kukuřičných stonků. K tomu byla využívána DI–SPME–GC/MS a fluorescenční

spektrometrií. Ve všech případech bylo zaznamenáno měnící se portfolio látek v závislosti na teplotě pyrolýzy [86].

V článku uveřejněném v časopise Biomass and Bioenergy byly charakterizovány biouhly vzniklé z rýžové slámy při různé teplotě pyrolýzy. K charakterizaci byla využita infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací. Získaná spektra ukázala, že vyšší teploty pyrolýzy podporují kondenzační reakce a tím vyšší aromaticnost biouhlu [87].

Y. Xu a B. Chen ve svém článku zjišťovali termodynamické parametry dvou skupin biouhlů (rýžová sláma proti kravskému hnoji a rýžové otruby proti trusu slepic). Byla použita termogravimetrická analýza, přičemž každý sledovaný vzorek vykazoval jiné termodynamické vlastnosti [88].

Review autorů T. Dutta a kol. pohlíží na biouhel z hlediska přítomnosti VOC a PAH, které jsou nevyhnutelně generovány během pyrolýzy. Jako hlavní analytická metoda je zmíněna GS/MS, např. s iontovou cyklotronovou rezonancí s Fourierovou transformací jako analyzátozem. V práci je uveden graf (Obrázek 23) znázorňující změny koncentrací PAH v závislosti na podmínkách pyrolýzy [22].



Obrázek 23: Změna PAH v závislosti na teplotě pyrolýzy [22]

### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Použité přístroje, pomůcky a chemikálie

##### 3.1.1 Přístrojové vybavení a ostatní pomůcky

- GC×GC-TOF MS: plynový chromatograf Pegasus 4D (LECO Instrumente, USA)
- analytické váhy KERN 770
- třepačka Kavalier LT 2
- centrifuga Hettich EBA 20
- magnetická míchačka s ohřevem Nüve Mk 418
- přenosný pH metr Thermo Scientific Orion Star A121 se skleněnou elektrodou
- zařízení pro přípravu Milli-Q vody Milli-Q Academic, Millipore, Francie
- přístroj EVATERM pro sušení vzorku proudem dusíku, Labicom, Česká Republika
- SPE extraktor Visiprep™ SPE Vacuum Manifold, Sigma Aldrich, Německo, s vakuovou pumpou Laboport, KNF, USA
- SPE kolonky: Supel™ – Select SPE (200 mg/6 ml), Supelco, USA
- ostatní běžné laboratorní vybavení

##### 3.1.2 Použité softwarové vybavení

- MS Word 2007, USA
- MS Excel 2007, USA
- Software: LECO® CHROMATOFTM optimalizovaný pro Pegasus 4D

##### 3.1.3 Vybraná vlákna pro SMPE

- SPME vlákno light blue 85µm carboxen/PDMS StablexFlex; Supelco
- SPME vlákno white 85µm polyacrylate fused silicalss; Supelco
- SPME vlákno gray 50/30µm DVB/CAR/PDMS StablexFlex; Supelco

##### 3.1.4 Chemikálie

- Chlorid sodný puriss. (Sigma–Aldrich Chemie GmbH, Německo)
- Methanol for HPLC (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Francie)
- Dihydrogenfosforečnan sodný bezvodý puriss p.a. (Fluka, Švýcarsko)
- Dihydrát dihydrogenfosforečnanu sodného (Fluka, Švýcarsko)
- Síran sodný bezvodý p.a. (PENTA s.r.o., Chrudim)
- Dichlormethan (Honeywell, USA)
- Ethyl acetát for HPLC (Sigma-AldrichChemie GmbH, Německo)
- *n*-Hexan for HPLC (HiPerSolv CHROMANORM, Polsko)
- tert.-Butyl methyl ether (Sigma-AldrichChemie GmbH, Německo)
- Diethyl ether (Merck KGaA, Německo)
- Cyklohexan puriss p.a. (Sigma-AldrichChemie GmbH, Německo)

### 3.1.5 Nastavené parametry analýzy

Celé měření proběhlo na přístroji GC×GC-TOF MS: plynový chromatograf Pegasus 4D (Obrázek 24), přičemž dvojdimenzionální analýza nebyla využívána.

- Plynový chromatograf (Agilent Technologies, St. Clara, USA)
  - Primární kolona: Rtx-5SilMS, délka: 29,8 m, vnitřní průměr: 250  $\mu\text{m}$ , tloušťka filmu: 0,25  $\mu\text{m}$
  - Nástřik vzorku: manuálně (SPME), splitless
  - Teplota nástřiku: 250  $^{\circ}\text{C}$
  - Nosný plyn: He (průtok 1  $\text{ml}/\text{min}^{-1}$ )
  - Teplota transferline: 270  $^{\circ}\text{C}$
  - Teplotní program: od 50  $^{\circ}\text{C}$  – držet 1 min, poté nárůst po 15  $^{\circ}\text{C}$  za minutu do 300  $^{\circ}\text{C}$  a držet 5 minut
- Hmotnostní spektrometr (LECO Instrumente, Michigan, USA)
  - Ionizace: elektronová (70 eV)
  - Teplota iontového zdroje: 250  $^{\circ}\text{C}$
  - Analyzátor: TOF
  - Rozsah sledovaných molekulových hmotností: 30–500 u
  - Skenovací rychlost: 15 spekter/s
  - Napětí detektoru: 1 800 V



Obrázek 24: GC×GC-TOF MS: plynový chromatograf Pegasus 4D [89]

### 3.1.6 Seznam analyzovaných biouhlů

Vzorky biouhlu ve formě peletky byly připraveny nízkoteplotní mikrovlnnou pyrolýzou ve výzkumném centru AdMaS, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, ve spolupráci se společností Bionic E&M spol. s r. o. Výchozím materiálem byl kal z čistíren odpadních vod

(Brno nebo Drahovice). Před MP prošel vstupní materiál několika úpravami, jako přidání vhodného aditiva.

Veškeré optimalizační procesy byly prováděny s biouhlem 224 242 (ČOV Drahovice, aditivum pleva 30 %) a 224 237 (ČOV Drahovice, aditivum plevy 30 %). Ostatní analyzované biouhly jsou sepsány v následující tabulce (Tabulka 15).

Tabulka 15: Seznam analyzovaných biouhlů

Označení biouhlu	Označení vstupního materiálu	Přidané aditivum	ČOV	Navážená hmotnost [g]
214 274				3,0024
214 276	114 203	odpad z celulózy 5%	Brno	3,0025
214 272				3,0009
214 280	114 204	plasty 5%	Brno	3,0017
214 284				3,0040
216 262				3,0028
216 267	116 202	vápenec 2%	Brno	3,0004
216 269				3,0012
224 230	124 207	odpad z celulózy 5%	Drahovice	3,003
224 228				3,0007
224 235				3,0032
224 237	124 213	plevy 30%	Drahovice	3,0023
224 233				3,0019
224 220	124 205	dřevěné piliny 10%	Drahovice	3,0025
224 223				3,0002
226 258	124 208	plasty 5%	Drahovice	3,0002
226 260				3,0016

### 3.2 Obecný postup přípravy vodných výluhů biouhlů

Biouhel ve formě tvrdých peletek byl rozdrčen na soustavě sít a pro další práci byla použita pouze středně velká frakce. Potřebné množství biouhlu bylo naváženo pomocí analytických vah a zalito 10 ml mili-Q H<sub>2</sub>O. Hmotnost biouhlu byla závislá na plánovaném experimentu. Takto připravené vzorky byly umístěny na třepačku. Doba třepání vzorku byla závislá na prováděném experimentu.

Po vyjmutí ze třepačky byl vzorek zbaven pevných částic biouhlu pomocí centrifugy. Odstředování probíhalo dvakrát 20 min při 6 000 otáčkách. Po prvních 20 minutách byl vorek přelit do čistých centrifugačních zkumavek, kvůli jemným částicům biouhlu.

S takto připraveným vodným výluhem bylo následně pracováno podle prováděného experimentu.

### 3.3 Optimalizace přípravy vodný výluhů biouhlu

Prvotních experimenty práce vycházely z článku (Ghidotti M. a kol.), ve kterém byly analyzovány vodné výluhy biouhlu. Ty byly připraveny navážením 1g biouhlu do 100 ml deionizované vody, s odstředěním v intervalu 1–17 dnů. Po další úpravě byly vzorky analyzovány DI-SPME-GC/MS. V závěru práce bylo uvedeno, že nejvíce látek bylo z biouhlu vyloučeno během prvních třech dnů [86].



### 3.3.1 Příprava vodných výluhů biouhlu s různou hmotností biouhlu

Vodné výluhy biouhlu byly připraveny pomocí obecného postupu sepsaného v kapitole 3.2. Pro měření bylo připraveno celkem deset vzorků biouhlu 224 242 s hmotností od 0,5–5 g v 10 ml mili-Q H<sub>2</sub>O. Vzorky byly týden třepány.

Výluhy získané odstředěním byly následně umístěny na 10 minut do vodní lázně vyhřáté na 60 °C a umístěné na magnetické míchače pro zajištění míchání vzorku. Po této době bylo do vzorku umístěno šedé vlákno (HS–SPME) na 30 minut. Nasorbované vlákno bylo přeneseno a analyzováno na přístroji Pegasus 4D.

### 3.3.2 Příprava vodných výluhů s rozdílným časem odstředění biouhlu

Vodné výluhy byly opět připraveny pomocí obecného postupu z kapitoly 3.2. Pro experiment bylo nachystáno deset vzorků biouhlu 224 242 s hmotností 1 g v 10 ml mili-Q H<sub>2</sub>O. Jednotlivé výluhy se mezi sebou lišily dobou třepání na třepače, a to v rozpětí 1–10 dní.

Po odstředění vzorku byl získaný vodný výluh umístěn na deset minut do vodní lázně zahřáté na 60 °C a umístěné na magnetické míchače pro zajištění míchání vzorku. Po uplynutí této doby bylo do vzorku na 30 minut umístěno šedé vlákno HS–SPME. Nasorbované vlákno bylo přeneseno a analyzováno na přístroji Pegasus 4D.

### 3.4 Pracovní postup LLE extrakce organickými rozpouštědly

Vodné výluhy biouhlu byly připraveny obecným postupem, který je podrobně popsán v kapitole 3.2. Každý vzorek obsahoval 3 g biouhlu 224 237 v 10 ml mili-Q H<sub>2</sub>O a byl ponechán týden třepat.

Odstředěné vodné výluhy byly vytřepávány do organických rozpouštědel nemísitelných s vodou. Vybráno bylo celkem pět organických rozpouštědel, každé pro jeden vzorek:

- *n*-hexan
- diethylether
- tert.-butyl methyl ether (MTBE)
- ethyl-acetát
- dichlormethan (DCM)

K výluhu bylo přidáno 10 ml organického rozpouštědla a směs byla protřepána. Po 10 minutách došlo k oddělení fází. Organická fáze byla odpuštěna do vialky a k vodné fázi bylo opět přidáno 10 ml rozpouštědla. Postup byl opakován ještě jednou. Celkem bylo získáno 30 ml organické fáze, do které byla přidána lžička síranu amonného pro odstranění zbytkové vody. Tento postup byl opakován se všemi vybranými organickými rozpouštědly.

Vzorky byly zakoncentrovány na objem 1–2 ml pomocí odparky s proudem dusíku. Ve vialkách o objemu 1 ml byly vzorky připraveny a analyzovány přístrojem Pegasus 4D.

### 3.5 Pracovní postup SPE extrakce organickými rozpouštědly

Přípravu vodných výluhů biouhlu proběhla podle obecného postupu, který je podrobně popsán v kapitole 3.2. Pro přípravu každého vzorku byl navážen 1 g biouhlu 224 237 a zalit 10 ml mili-Q H<sub>2</sub>O. Vzorky byly ponechány 72 hodin na třepače a následně odstředěny.

Získané vodné výluhy byly podrobeny SPE extrakci s využitím SPE kolonek (200 mg/6 ml). Pro extrakci bylo vybráno šest rozpouštědel:

- *n*-hexan
- cyklohexan

- diethylether
- tert.–butyl methyl ether (MTBE)
- ethyl–acetát
- dichlormethan (DCM)

SPE kolonky byly nejprve aktivovány 5 ml methanolu. Následně promyty 5 ml mili–Q H<sub>2</sub>O. Pak byla stacionární fáze kolonky zatížena vzorkem. Krok promytí a odstranění slabě zadržovaných molekul nebyl použit. Po aplikaci vzorku na kolonky byla stacionární fáze ponechána hodinu schnout za pomoci vakuové pumpy. V poslední fázi byl vzorek z kolonky eluován. K tomu byla použita různá vybraná organická rozpouštědla (*n*–hexan, cyklohexan, diethylether, MTBE, ethyl–acetát, DCM). Vždy 3 ml zvoleného rozpouštědla pro každou kolonku. Připravené kapalně vzorky ve vialce o objemu 1 ml byly analyzovány na přístroji Pegasus 4D.

### 3.6 Příprava vzorků pro DI a HS–SPME za laboratorní teploty a při 60 a 80 °C

Vodné výluhy byly připraveny obecným postupem popsaným v kapitole 3.2. Bylo připraveno celkem 48 vzorků. Vzorek obsahoval 1 g biouhlu 224 242 v 10 ml mili–Q H<sub>2</sub>O.

Těchto 48 vzorků bylo rozděleno do 4 skupin, kdy každá skupina 12 vzorků byla použita pro jednu metodu (DI–SPME za laboratorní teploty; HS–SPME za laboratorní teploty, při 60 °C a při 80 °C).

Každá skupina 12 vzorků byla dále rozdělena do 3 bloků. Tyto pomyslné bloky byly postupně odstředovány v rozmezí 24–72 hodin. V každém z těchto bloků byly čtyři vzorky, jeden pro každé vlákno (světle modré, bílé a šedé) a na posledním vzorku z každého bloku byl sledován efekt vysolování těkavých látek přidáním NaCl do vodného výluhu (10 minut před zahájením sorpce na bílé vlákno).

Po odstředění byly vzorky během sorpce umístěny na magnetickou míchačku pro zajištění stabilního míchání (v případě izolace analytů za laboratorní teploty) nebo do vodní lázně vyhřáté na požadovanou teplotu (60 a 80 °C), která byla umístěna na magnetické míchačce. Pokud byly vzorky umístěny do vodní lázně kondicionace vzorku probíhala 10 minut.

Následně bylo septum vialky každého vzorku proraženo jehlou SPME držáku a bylo vysunuto příslušné SPME vlákno. Doba sorpce byla 30 minut. Po uplynutí této doby bylo vlákno opět zataženo a držák SPME byl vyjmut z vialky.

V každé skupině se lišily pouze popsané podmínky sorpce na SPME vlákna. Každý vzorek byl po dokončení sorpce analyzován na přístroji Pegasus 4D.

### 3.7 Příprava vodných výluhů o různém pH

Vodné výluhy byly opět připraveny pomocí obecného postupu z kapitoly 3.2. Pro ověření vlivu pH na vodné výluhy biouhlu byly připraveny čtyři vzorky o různě kyselém pH (aplikace biouhlu je převážně mířena do kyselých půd). Pro úpravu pH vody byl použit dihydrogenfosforečnan sodný bezvodý a dihydrát dihydrogenfosforečnanu sodného.

Pro experiment byla připravena pH 3,96; 4,98; 6,02 a 6,99. Požadované pH bylo ověřováno pomocí přenosného pH metru. Do připravených vodných roztoků o celkovém objemu 10 ml byl navážen 1 g biouhlu 224 242. Takto připravené vzorky byly tři dny třepány a následně odstředěny.

Připravené vzorky se analyzovaly ve dvou krocích. Nejprve byly vzorky analyzovány metodou DI–SPME, šedé vlákno, laboratorní teplota, sorpce 30 minut. Do vzorků se umístilo míchadlo, aby bylo po jejich postavení na magnetickou míchačku zajištěno stabilní

promíchávání vzorků. V druhém případě metodou HS–SPME, šedé vlákno, sorpce 30 minut, desorpce 5 minut. Před sorpcí byly výluhy kondicionovány 10 minut ve vodní lázni při teplotě 60 °C. Nachytné vlákno bylo přeneseno a analyzováno na přístroji Pegasus 4D.

### **3.8 Příprava vzorku biouhlu pro měření bez přípravy vodního výluhu**

Experiment byl realizován pro ověření předpokladu, že některé látky se uvolňují přímo z nijak neupraveného biouhlu. Do vialky bylo naváženo 1,0011 g biouhlu 224 242. Vialka byla uzavřena a ponechána hodinu stát. Následně bylo septum propíchnuto, aby bylo možno provést sorpci na vlákno. Použita byla tři vlákna (světle modré, bílé a šedé). Vlákno bylo ve vzorku ponecháno 20 minut. Po uplynutí této doby bylo každé vlákno analyzováno přístrojem Pegasus 4D.

### **3.9 Příprava vzorků pro porovnávání ČOV Brno a Drahovice**

Na všechny vzorky byl aplikován postup přípravy, který je podrobně popsán v kapitole 3.2. Každého vzorku byly naváženy 3 g a zality 10 ml mili-Q H<sub>2</sub>O. Vzorky byly ponechány 72 hodin na třepačce a následně byly odstředěny. Na připravené vodní výluhy byla použita metoda HS–SPME při 60 °C. Vzorek byl umístěn do vodní lázně vyhřáté na tuto teplotu a umístěné na magnetické míchačce, aby bylo zajištěno stabilní promíchávání vzorku. Kondicionace uzavřené vialky se vzorkem probíhala 10 minut. Následně bylo septum proraženo jehlou SPME držáku a bylo vysunuto SPME vlákno. Sorpce probíhala na šedé vlákno 30 minut. Po uplynutí této doby bylo vlákno opět zataženo, SPME držák vyjmut z vialky a vlákno přeneseno k přístroji Pegasus 4D, kde bylo analyzováno. Desorpce probíhala 5 minut.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Optimalizace vstupní hmotnosti biouhlu

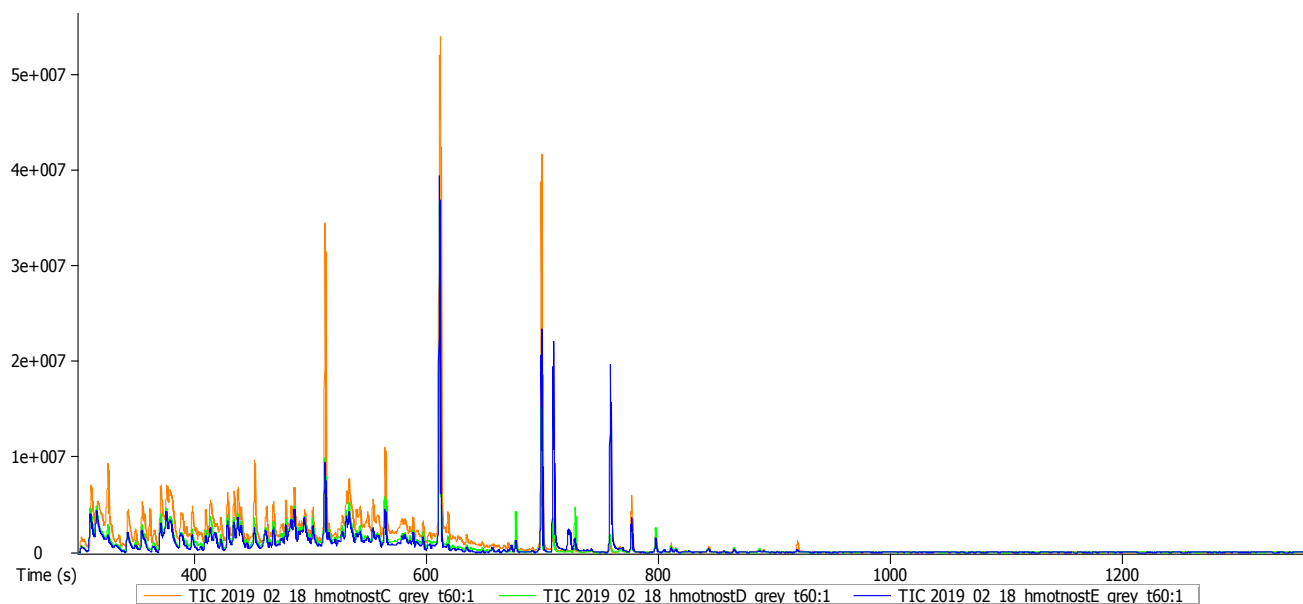
Biouhel se díky svojí struktuře vyznačuje vysokou sorpční schopností. Sloučeniny, které byly detekovány v každém vzorku, jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 37) v příloze (9.1). Pokud opomeneme chyby, které mohly vzniknout během sorbování na vlákno a výraznou heterogenní strukturou biouhlu, pozorujeme u těchto sloučenin velice kolísavé hodnoty ploch píků. To představuje zajímavou skutečnost, protože logickým předpokladem by mohlo být, že s přibývajícím hmotností biouhlu budou plochy píků narůstat.

Kolísavý efekt může vysvětlovat různý poměrem biouhel : voda. Největší plochy píků jsou ve většině případů u vzorků s počáteční navázkou v rozmezí 2–3 g. Do těchto hmotností plochy píků stoupají, po jejich dosažení dojde k poklesu a následně zase vzrůstají. Zaznamenaná proměnlivost ploch píků tvoří obraz povrchové chemie biouhlu.

Při vyšších navázkách biouhlu dochází k větší sorpci vody. Získané výluhy jsou o poměrně malém objemu z původních 10 ml. Pro následné zahřívání vzorku tento objem už není příliš vhodný. Při navázce 5 g dochází ke značné ztrátě vody, která je nasorbována biouhlem. I toto je důvod proč se zdá rozmezí navážky 2–3 g vhodnější v kombinaci s 10 ml mili-Q-H<sub>2</sub>O.

Celkový pohled na detekované látky připisuje nejvyšší počet analytů vzorku se vstupní navázkou 2,5 g. Nejméně látek bylo detekováno u vstupní navážky 3,5 g. V množství stanovených analytů v jednotlivých navázkách nebyla viditelná výrazná odchyla.

Pro konečné analýzy byla s přihlédnutím k chromatogramům vybrána navážka 3 g. Při této hmotnosti jsou nadmíru dobré odezvy látek o vyšší molekulové hmotnosti. Chromatogram (Obrázek 25) zobrazuje porovnání tří nejvhodnějších navážek.



Obrázek 25: Rozdílná intenzita píků pro výchozí hmotnosti 2(oranžová); 2,5(zelená) a 3 g (modrá)

### 4.2 Optimalizace času odstředění biouhlu

Získané výsledky opět potvrzují vysokou sorpční schopnost biouhlu. Stejně jako při experimentu s rozdílnou výchozí navázkou i zde je pozorovatelný kolísavý trend. Tato tendence není nijak výrazně pravidelná. V tabulce (Tabulka 38), která sruje sloučeniny detekované v každém vzorku z celé řady časové závislosti, je však poměrně snadno

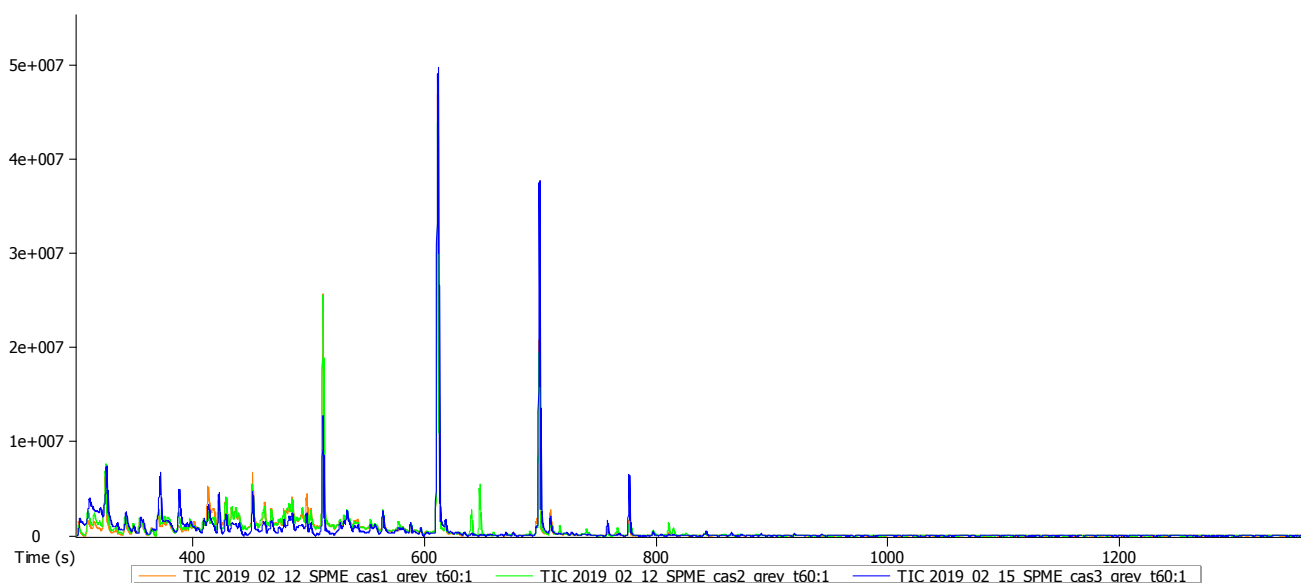
postřehnutelná (příloha 9.2). U jiných látek, které jsou detekovány ve vodném výluhu, může být proměnlivost jiná, což souvisí se zmíněnou nepravidelností trendu.

Původní logický předpoklad by spíše naznačoval, že čím déle bude vzorek v kontaktu s vodným prostředím, tím více analytů bude ve výluhu následně detekováno. V reálných experimentech byla oproti předpokladu pozorována kolísavá tendence intenzit detekovaných analytů. To může být vysvětleno zpětnou resorpcí na samotný biouhel. Reakce na povrchu biouhlu probíhají v určité míře kontinuálně, a proto dochází k neustálému uvolňování látek z povrchu a sorbování zpět. Takto postavené tvrzení obhájí názor o zadržování a uvolňování živin biouhlem v půdě. Kolísající plochy píků v tomto případě popisují sorpční charakter biouhlu.

Nejvíce látek bylo zjištěno ve vzorku odstředěném po 8 dnech. Nejméně naopak ve vzorku odstředěném po 3 dnech. Přesto při bližším pohledu na všechny vzorky nejsou rozdíly mezi množstvím stanovených analytů nijak výrazné.

S přihlédnutím k údajům v odborné literatuře a ke všem aspektům analýzy byl pro odstředění zvolen třetí den. Tento den ve vzorku zůstalo nejméně sloučenin, které již nebyly sorbovány zpět. Tyto látky můžeme označit jako látky přirozené se z biouhlu uvolňující.

Uvedený chromatogram (Obrázek 26) ukazuje velké odezvy signálu pro vzorek odstředěný po třech dnech v porovnání s prvním a druhým dnem (tento systém tří dnů byl následně používán pro většinu dalších optimalizačních kroků).



Obrázek 26: Rozdílná intenzita píků pro odstředění v čase 1 den (oranžová), 2 dny (zelená) a 3 dny (modrá)

### 4.3 Vyhodnocení LLE extrakce

Důležité je uvést, že výsledky LLE a SPME nejsou 100% průkazné pro porovnání, protože v analýzách byl využit jiný biouhel. Pro toto měření byl použit biouhel 224 237.

Při tomto typu extrakce bylo stanoveno větší množství nepolárních látek. V porovnání s SPME se nejedená v takové míře pouze o těžké aromatické látky. Podle výsledků se jednalo například o uhlovodíky vyšších molekulových hmotností (typu substituovaných alkanů nebo alkenů). Ve vzorcích bylo nalezeno velké množství látek, které se používají jako léčiva, a nebo jsou jejich prekurzory. Dále poměrně hojně najdeme různé metabolity mikroorganismů, zvířecí feromony, alkaloidy nebo močovinu. Látky používané ve farmacii

byly zjištěny i při DI–SPME. Jedná se tedy o potvrzení, že tyto látky nejsou všechny pyrolýzou odstraněny a mohou se uvolňovat do půdy.

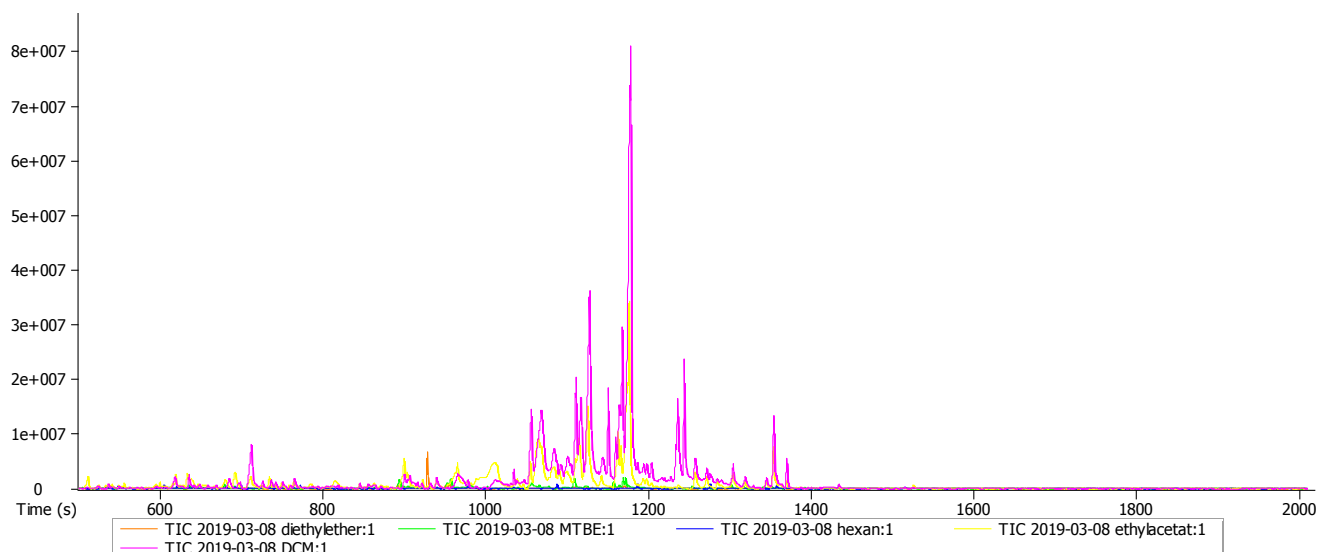
Nejvíce sloučenin bylo detekováno pomocí dichlormethanu, a to významně více při porovnání všech použitých rozpouštědel. Ostatní testovaná rozpouštědla se v množství zjištěných sloučenin pohybovala na stejné úrovni jako HS–SPME za zvýšené teploty. Nejméně sloučenin zaznamenalo rozpouštědlo diethylether a ethyl–acetát. Tato rozpouštědla detekovala docela velký počet stejných látek. MTBE a *n*–hexan zaznamenaly prakticky totožný počet sloučenin, ale rozdílných v chemické struktuře.

S přihlédnutím k poměrně vysokým počtům zjištěných sloučenin je zřejmé, že z biouhlu se uvolňuje veliké množství látek, jejichž detekce závisí výrazně na zvolené metodě.

Příložená tabulka (Tabulka 16) shrnuje látky zjištěné analýzou ve všech organických rozpouštědlech současně a jejich nízké plochy píků. Zároveň ukazuje nízký počet shodných analytů. Chromatogram na konci této kapitoly ukazuje, že dichlormethan má jako rozpouštědlo nejlepší intenzitu píků (Obrázek 27) v porovnání se všemi rozpouštědly. S přihlédnutím k největšímu počtu zjištěných analytů je pro LLE extrakci biouhlu nejvhodnější DCM. Možným důvodem může být, že je z vybraných rozpouštědel z hlediska polarity uprostřed.

Tabulka 16: Rozdílná plocha píků podle druhu rozpouštědla pro látky detekované ve všech vzorcích

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku				
		<i>n</i> –hexan	diethylether	MTBE	ethyl–acetát	DCM
1-ethylpyrrolidin-2,5-dion	667,8	67 663	188 319	430 166	1 631 845	1 888 137
1-methylpyrrolidin-2,5-dion	633,7	141 126	354 371	1 641 823	12 945 117	15 550 583
2,3-dimethylcyklopent-2-en-1-on	594,8	382 403	248 111	312 828	2 435 852	2 207 978
3-methylcyklopent-2-en-1-on	534,3	539 919	661 956	993 622	2 692 757	3 412 509
4-methylpent-3-enová kyselina	548,2	317 973	442 425	656 133	1 746 083	1 871 019
Heptakosan	1515,2	3 071 109	877 897	118 211	268 492	3 271 542
Fenol	540,6	596 756	1 532 485	2 283 753	5 471 053	397 751
2-methoxyfenol	637,2	463 458	321 964	452 379	864 139	1 575 724
2-ethyl-6-methylpyrazin	561,9	473 922	258 133	312 588	866 635	879 588



Obrázek 27: Porovnání intenzit píků pro všechna rozpouštědla v metodě LLE, diethylether (oranžová), MTBE (zelená), n–hexan (modrá), ethyl–acetát (žlutá), DCM (růžová)

#### 4.4 Vyhodnocení SPE extrakce

Pro tento experiment byl použit biouhel 224 237, proto tyto výsledky nemohou být průkazně srovnatelné se SPME technikou. Získaná data mohou být porovnána s LLE extrakcí. SPE extrakce odhalila aromatické sloučeniny a velké množství jednoduchých i substituovaných uhlovodíků.

Díky technice SPE byly v biouhlu opět detekovány vonné látky, terpeny, složky esenciálních olejů, feromony, těkavé látky, inhibitory syntézy proteinů nebo organické aromatické sloučeniny. Bylo detekováno velké množství organických sloučenin vzniklých spalováním nebo přímo nacházejících se v uhelném dehtu. Opět byly objeveny sloučeniny používající se ve farmacii buď přímo jako léčiva, nebo jejich prekurzory. Nalezeno bylo současně i velké množství škodlivých látek. Značné zastoupení měli i látky potencionálně karcinogenní. Ve vozících se nacházela i jedna z hlavních městských těkavých organických sloučenin, a to mesitylen.

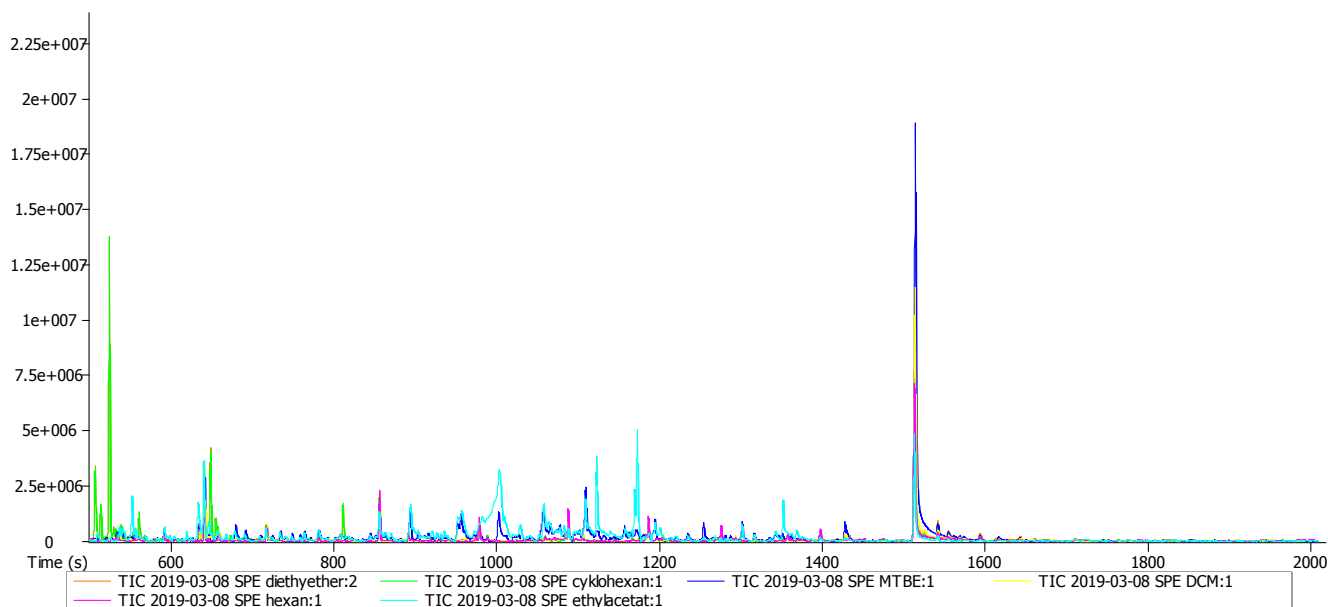
Nejvíce sloučenin bylo identifikováno v MTBE a ethyl–acetátu. V ethyl–acetátu byly intenzity píků větší, a proto se ukázal jako nejvhodnější eluční rozpouštědlo. Nejméně vhodný byl naopak n–hexan.

Vložená tabulka (Tabulka 17), která shrnuje látky detekované současně pomocí každého rozpouštědla, ukazuje, že shodných látek mezi rozpouštědly je v porovnání s LLE méně. Přesto, že je sloučenin méně, mají zřetelně větší plochy píků. Opět velká rozdílnost analyzovaných látek napříč všemi organickými rozpouštědly ukazuje velkou rozmanitost látek, které biouhel uvolňuje.

Přiložený souhrnný chromatogram porovnává odezvy píků pro všechny použitá rozpouštědla (Obrázek 28).

Tabulka 17: Rozdílná plocha píků podle druhu rozpouštědla pro látky detekované ve všech vzorcích

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku					
		diethylether	cyklohexan	MTBE	DCM	n-hexan	ethyl-acetát
8-methylnonan-1,8-diol	1106,6	457 647	928 404	2 046 472	831 673	924 505	707 302
(Z)-oktadec-9-enamid	1513,5	37 423 015	34 807 470	2 290 912	42 999 427	35 655 173	24 395 067
Dodekan	716,8	4 032 526	3 849 776	3 312 346	4 085 993	3 957 937	3 907 927
Hexadekan	919,4	324 923	308 645	2 023 469	307 097	185 784	7 929 389
Undekan	640,6	20 984 712	20 836 090	18 433 347	11 970 641	9 807 434	20 346 153



Obrázek 28: Porovnání intenzit píků všech rozpouštědel pro metodu SPE, diethylethe (oranžová), cyklohexan (zelená), MTBE (modrá), DCM (žlutá), n-hexan (řůžová), ethyl-acetát (světle modrá)

## 4.5 Optimalizace SPME metody

Z hlediska množství stanovených sloučenin jsou si techniky extrakce LLE, SPE a SPME poměrně rovny, ne však z hlediska druhu stanovených látek. Pro metodu SPME byl používán jiný biouhel, proto nemůžeme přímo porovnávat zjištěné sloučeniny. Přesto, že nemohly být metody porovnány z tohoto pohledu přímo, byla v práci pro analýzu biouhlů zvolena metoda SPME jako metoda jednodušší, rychlejší, bez rizika ztráty těkavějších analytů během úpravy vzorku.

### 4.5.1 Porovnání DI a HS-SPME

Technikou DI-SPME bylo kvantitativně detekováno méně látek než HS-SPME při zvýšené teplotě. Zároveň však odhalila více sloučenin než HS-SPME za laboratorní teploty. Jedna z výhod DI-SPME techniky je absence zahřívání, protože látky nemusejí kvůli detekci překonat fázový přechod do plynného stádia. Díky tomu mohou být ve vzorku detekovány i sloučeniny, které nejsou primárně těkavé. V celkovém pohledu se sloučeniny detekované touto technikou v některých případech od sloučenin z HS-SPME relativně liší. Nejhorší výsledky zaznamenala technika HS-SPME při laboratorní teplotě.



#### 4.5.2 Výběr SPME vlákna

Nejdůležitější parametrem při SPME je výběr vlákna. V této práci byla používána vlákna tři (světle modré, bílé a šedé), jejichž charakterizace související s konečným výběrem je uvedena v tabulce (Tabulka 18). Všechna vlákna byla porovnána v provedení DI a HS-SPME. Pro analýzy bylo vybráno šedé vlákno, protože v každém měření poskytlo nejlepší odezvy a kvantitativně na něj bylo najímáno nejvíce látek. Tento fakt souvisí i s tím, že šedé vlákno má směsný sorbent pro univerzální použití. Celkové množství extrahovaných organických látek různých vlastností je nejvyšší i díky divinylbenzenu ve stacionární fázi, který svojí porozitou zvyšuje celkovou kapacitu vlákna i schopnost zadržovat analyty. Ostatní dvě vlákna měla srovnatelné výsledky jak po stránce kvantitativní, tak v intenzitách signálu

Tabulka 18: Přehled používaných SPME vláken

Označení	Stacionární fáze	Tloušťka filmu (μm)	Typ sorpce	Polarita	Určení
Světle modré (light blue)	Carboxen/Polydimethylsiloxan (CAR/PDMS)	85	adsorpce	bipolární	stopové koncentrace těkavých látek, plyny a sloučeniny s nízkou molekulovou hmotností (MW 30–225)
Bílé (white)	Polyakrylát (PA)	85	absorpce	polární	polární semi-těkavé látky (MW 80–300)
Šedé (gray)	Divinylbenzen/ Carboxen/ Polydimethylsiloxan (DVB/CAR/PDMS)	50/30	adsorpce	bipolární	těkavé a semi-těkavé látky C3–C20, aromatické sloučeniny (MW 40–275)

#### 4.5.3 Vliv přídavku NaCl

V průběhu prováděných měření byl sledován vliv vysolování pomocí NaCl. V každém případě došlo k zvýšení odezvy a množství stanovených analytů. Jedině v případě HS-SPME za laboratorní teploty došlo po vysolení k poklesu stanovených analytů, odezvy však byly zvýšeny. Přídavek soli zvyšuje iontovou sílu roztoku, tím je snížena rozpustnost analytů a jejich rovnovážná koncentrace v plynné fázi se zvyšuje. V práci však tato možnost úpravy vzorku nebyla používána. Vysolování může do vzorku zanést nežádoucí nečistoty nebo i potlačit některé žádané analyty.

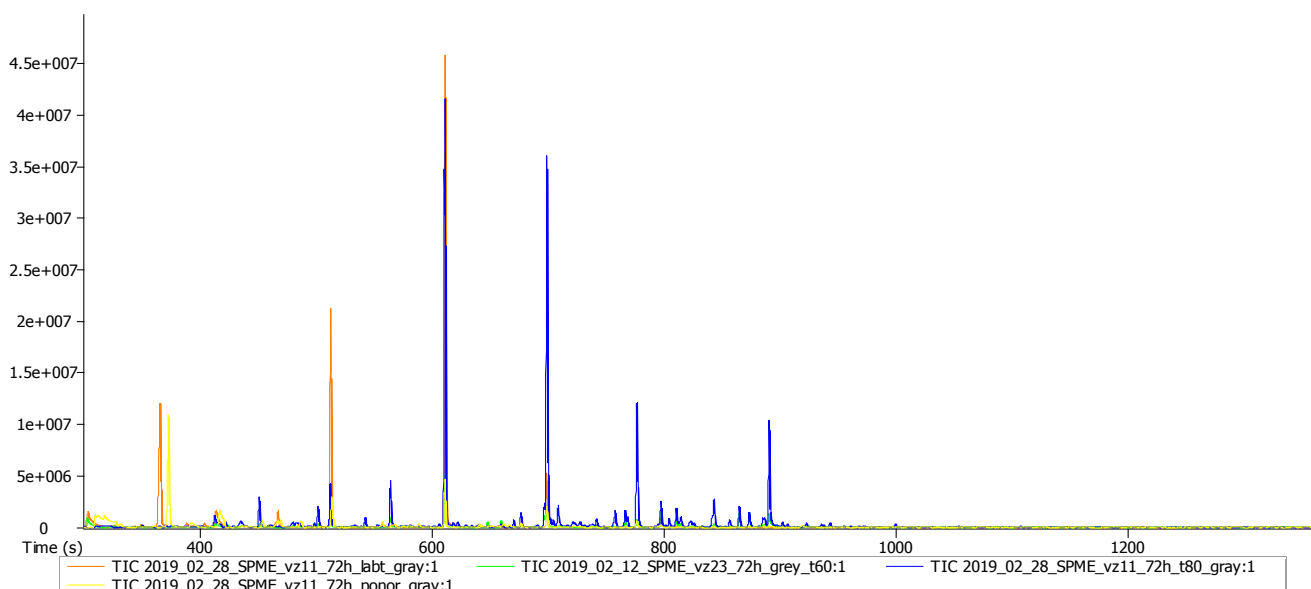
#### 4.5.4 Výběr optimální teploty

Pro určení optimální teploty sorpce byla sledována laboratorní teplota, 60 °C a 80 °C. Vliv extrakční teploty je zřejmý. Při zvyšující teplotě dochází k nárůstu odezvy a kvantitativního množství detekovaných sloučenin. Vyšší teplota zvyšuje difúzi analytu směrem k vláknu, ale současně se i z vlákna snáze uvolňuje analyt a snižuje se extrakční účinnost. Tato skutečnost již byla pozorována u teploty 80 °C. Nejlepší odezvy a nejvíce stanovených analytů bylo při 60 °C, proto byla tato teplota zvolena pro další analýzy.

#### 4.5.5 Souhr vybraných podmínek

Z hlediska necílené analýzy, která byla předmětem této práce, je z důvodů výše popsaných vybrána metoda HS-SPME při 60 °C na šedém vlákne. Přiložený chromatogram zachycuje všechny optimalizační analýzy s vzorky odstředěnými po 72 hodinách s využitím šedého vlákna (Obrázek 29). V přílohách (9.3) jsou dále uvedeny tabulky sloučenin, které byly

zjištěny všemi vlákny v rámci jednotlivých optimalizačních kroků. Současné jsou k těmto tabulkám udeveny chromatogramy zobrazující intenzity píků vzoků odstředěných po 72 hodinách vždy pro všechna vlákna.



Obrázek 29: Porovnání podmínek pro šedé vlákno, HS–SPME lab. teplota (oranžová), HS–SPME 60°C (zelená), HS–SPME 80 °C (modrá), DI–SPME lab. teplota (žlutá)

#### 4.6 Optimalizované podmínky pro analýzu biouhlu–souhrn

Shrnutí postupu přípravy a analýzy vodných výluhů biouhlu, který byl podle provedených experimentů hodnocen jako nejlepší:

- rozdrcení materiálu a navážka 3 g na 10 ml mili–Q H<sub>2</sub>O
- 72 hodin třepání na třepačce
- odstředění při 6 000 otáčkách 2×20 minut (po prvním odstředění přelití do čistých centrifugačních zkumavek)
- HS–SPME při 60 °C, sorpce 30 minut
- šedé vlákno–Divinylbenzen/ Carboxen/ Polydimethylsiloxan (DVB/CAR/PDMS)
- analýza Pegasus 4D (desorpce 5 minut)–přesné nastavení podmínek analýzy je uvedeno v kapitole 3.1.5.

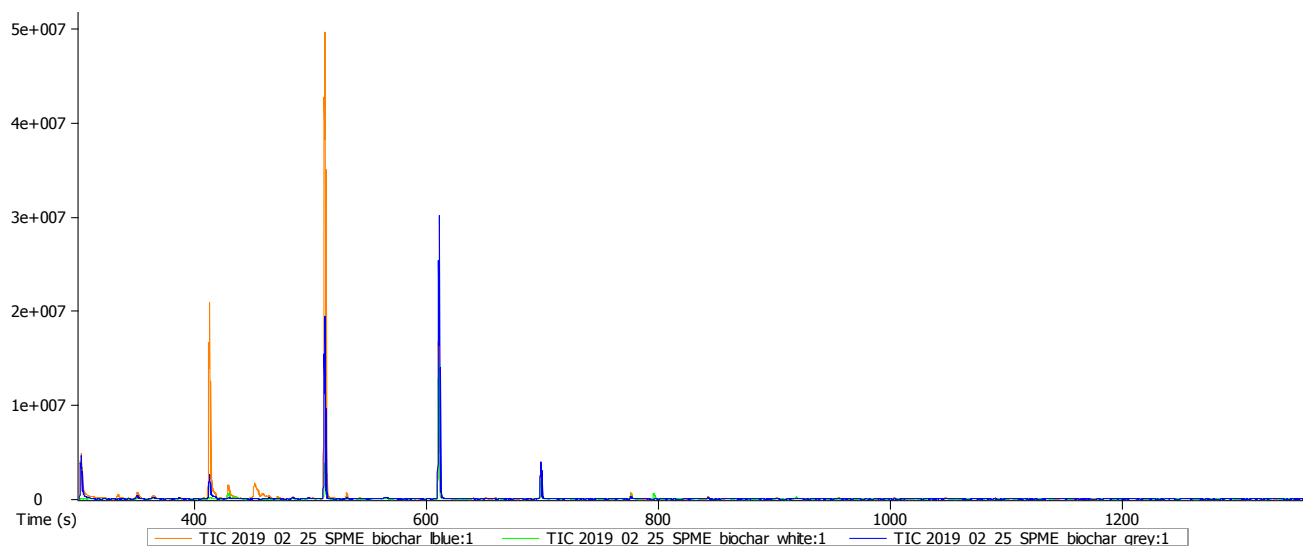
#### 4.7 Látky přímo uvolňované z biouhlu bez jejich převedení do vodného roztoku

Tento experiment byl realizován se záměrem sledování látek, uvolňující se přímo z biouhlu přirozeně. Z biouhlu se uvolňovaly hlavně těkavé látky s nízkým bodem varu (laboratorní teplota), kerých biouhel obsahuje velké množství. Nejvíce látek bylo stanoveno pomocí světle modrého vlákna. Na bílé a šedém vláknech byl stanovený počet látek srovnatelný.

V porovnání s vodnými výluhu jsou plochy píků poměrně nízké. Tato skutečnost je viditelná i v příložené tabulce (Tabulka 19), která zobrazuje látky nacházející se aspoň na dvou vláknech. Jedna jediná sloučenina byla nalezena na všech třech vláknech. Stejně tento fakt pozorujeme na společném chromatogramu (Obrázek 30), kde jsou intenzity píků velice nízké. Pohled na ně je velmi zkreslený sloučeninami uvolňovanými z vlákna přirozeně (siloxany).

Tabulka 19: Látky uvolňované z neupraveného vzorku biouhlu, které byly stanoveny alespoň na dvou vláknech

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku podle vlákna		
		Světle modré	Bílé	Šedé
6-methylhept-6-en-2-on	422,411	95 421	–	59 194
1-methoxypropan-2-yl acetát	338,162	–	543 648	357 613
1-ethyl-2-methylbenzen	424,142	54 000	–	79 603
Benzothiazol	589,177	63 711	103 110	61 057
Dekanal	563,936	325 332	–	397 629
2-ethylhexanová kyselina	500,399	98 578	89 414	–
Nonanal	501,931	–	86 851	139 488
Oktanal	435,531	142 109	496 257	–
Tetradekan	643,789	90 511	75 633	–
Tridekan	616,483	71 050	–	49 094



Obrázek 30: Neupravený vzorek biouhlu v porovnání za laboratorní teploty, světle modré vlákno (oranžová), bílé vlákno (zelená), šedé vlákno (modrá)

#### 4.8 pH biouhlu a jeho vliv na vodné výluhy

Podle dosavadních publikovaných studií jsou hodnoty pH biouhlu značně homogenní (rozmezí 6,22–9,6). Tento fakt je více popsán v kapitole 2.2.4. V průběhu analýzy bylo pro ověření změřeno pH několika vzorků. Tyto hodnoty jsou zaznamenány v příložených tabulkách. Pro zajímavost je uvedena vždy i vodivost, která je důležitá pro určení množství solí v roztoku biouhlu. Aplikace biouhlu s vysokým obsahem soli nepříznivě ovlivňuje rostliny.

První tabulka (Tabulka 20) se zaměřuje na změny hodnot pH při rozdílném odstředění biouhlu. Naměřené hodnoty se pohybují v předpokládaném rozmezí. Délka louhování biouhlu ve vodě nemá výrazný vliv na změny hodnot pH. Jediný nápadný pH přechod je viditelný v prvních třech dnech. Tato skutečnost může souviset i s tím, že maximální množství látek se z biouhlu uvolní nebo naopak na něj nasorbuje po třech dnech.

Tabulka 20: Vliv rozdílného času odstředění na hodnotu pH, biouhel 224 237

Den odstředění	Hmotnost vzorku (g)	pH (-)	Vodivost (mV)
1	1,0013	7,18	-5,6
2	1,0025	7,76	-37,6
3	1,0164	7,38	-16,6
4	1,0020	7,42	-18,9
5	1,0073	7,53	-24,5
6	1,0245	7,43	-19,2
7	1,0119	7,54	-25,1
8	1,0066	7,50	-22,8
9	1,0008	7,53	-24,5
10	1,0235	7,45	-20,4

Druhá tabulka (Tabulka 21) uvádí hodnoty pH při rozdílné navážce biouhlu. Všechny vzorky byly odstředěny po sedmi dnech. Opět se pohybujeme v předpokládaném rozmezí hodnot.

Tabulka 21: Vliv rozdílné navážky odstředění na hodnotu pH, biouhel 224 237

Hmotnost vzorku (g)	pH (-)	Vodivost (mV)
0,5012	7,39	-17,2
1,005	7,68	-33,0
1,5032	7,78	-38,3
2,0041	7,77	-37,8
2,5139	7,72	-35,3
3,0168	7,72	-35,1
3,5039	7,59	-28,1
4,0025	7,68	-32,9
4,5071	7,75	-36,9
5,002	7,12	-11,9

Třetí tabulka (Tabulka 22) souhrnně zobrazuje hodnoty pH během tří dnů odstředění a současně i hodnoty po přidání NaCl. Hodnoty jsou opět v očekávaném rozmezí a je dobře viditelný skok v hodnotách pouze mezi prvním a druhým dnem.

Tabulka 22: Hodnoty pH po třech dnech a s přidavkem NaCl, biouhel 224 242

Hmotnost vzorku (g)	Den odstředění	Přídavek NaCl (g)	pH (-)	Vodivost (mV)
1,0014		–	9,32	-122,2
1,0013		–	9,05	-107,4
1,0019	1	–	9,25	-118,2
1,0036		2,0027	8,33	-68,3
1,0024		–	8,56	-79,8
1,0039		–	8,65	-84,6
1,0019	2	–	8,50	-76,4
1,0018		2,0089	7,56	-26,9
1,0036		–	8,35	-64,6
1,0012		–	8,38	-70,1
1,0013	3	–	8,24	-62,2
1,0014		2,0001	7,50	-22,2

Ve čtvrté tabulce (Tabulka 23) je viditelná změna pH roztoku po přidání biouhlu do vody, jejíž pH bylo předem upraveno. Ve všech případech došlo ke zvýšení hodnoty pH. To podporuje tvrzení, že pH biouhlu je alkalické a po aplikaci do půdy může zvedat její pH. Tento test však nebyl prováděn přímo s půdou, proto chování biouhlu v půdě může být odlišné než pouze ve vodě. V konečném důsledku závisí i na druhu půdy a složení biouhlu (hlavně obsahu popela).

Tabulka 23: Hodnoty pH po předchozí úpravě pH vody, biouhel 224 242

Číslo vzorku	Hmotnost vzorku (g)	Výchozí pH (-)	Konečné pH (-)	Konečná vodivost (mV)
1	1,0005	3,96	4,28	-162,9
2	1,0023	4,98	5,16	-111,2
3	1,0024	6,02	6,08	-58,3
4	1,0013	6,99	7,03	-26,1

V rámci experimentu byl sledován vliv pH na látky uvolňované z biouhlu do vodných výluhů. Příložené tabulky (Tabulka 24, Tabulka 25) shrnují sloučeniny, které byly detekovány v každém vzorku. Při porovnání tabulek můžeme vidět, že sloučeniny detekované ve všech čtyřech vzorcích o různém pH se při metodě DI a HS-SPME výrazně liší. Zahřívání vzorku zvýšilo koncentraci analytů, a to hlavně těkavých sloučenin. Díky tomu bylo při 60 °C zaznamenáno větší množství látek.

Při metodě DI-SPME bylo nejvíce sloučenin detekováno při pH 4,98 a nejméně naopak při pH 6,02. Rozptyl množství detekovaných sloučenin byl mezi nejvyšším a nejnižším počtem nezanedbatelný. Nejmenší rozdíl v množství sloučenin byl při pH 6,02 a 6,99. Při nízkém pH se zvyšuje CEC (kapacita výměny iontů). Z tohoto pohledu se pH okolo 5 ukazuje ideálním pro výměnu iontů a díky tomu se z biouhlu uvolnilo nejvíce sloučenin. Zvyšující pH podle získaných výsledků výměnu iontů výrazně nepodporuje. I tímto zjištěním můžeme podpořit vhodnost použití biouhlu pro kyselé půdy.

Tabulka 24: Sloučeniny zastoupené ve všech vzorcích o různém pH při analýza DI–SPME

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku			
		pH 3,96	pH 4,98	pH 6,02	pH 6,99
butan-1,4-diol	435,797	264 777	383 543	1 035 906	778 658
3,6-bis(2-methylpropyl)piperazin-2,5-dion	943,489	723 329	1 247 568	250 031	207 162
2-ethylhexyl 3-(4-methoxyfenyl)prop-2-enoát	1030,54	233 006	1 576 340	193 545	215 533
2-acetyl-3-methyl-6,7,8,8a-tetrahydro-3H-pyrrolo[1,2-a]pyrazin-1,4-dion	872,161	103 870	200 325	496172	219 552
2,8-diethoxy-1,7-diazatricyklo[7.3.0.0 <sup>3,7</sup> ]dodeka-2,8-dien	960,206	399 198	719 647	1 120 625	165 520
7,9-ditert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deka-6,9-dien-2,8-dion	938,761	224 339	224 045	297 024	387 090
2-(2-ethoxyethoxy)ethanol	473,426	556 687	759 783	1 382 498	2 370 569
4-[2-(3-chloro-4-hydroxyfenyl)propan-2-yl]fenol	1041,59	111 693	101 388	1 413 407	609 995
3-(2-methylpropyl)-2,3,6,7,8,8a-hexahydropyrrolo[1,2-a]pyrazin-1,4-dion	953,746	259 897	419 697	546 832	97 970
Tetradekanal	808,558	694901	1471012	326454	487893

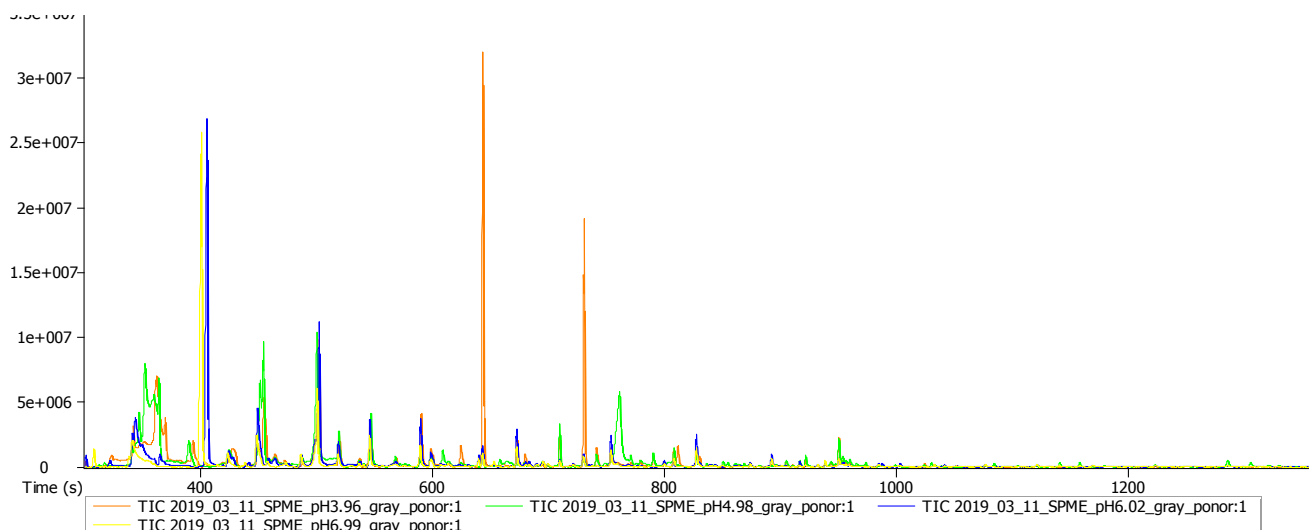
Při metodě HS–SPME se zahříváním na 60 °C bylo nejvíce sloučenin detekováno stejně jako v předchozím případě při pH 4,98 a nejméně při pH 6,99. To potvrzuje tvrzení o vyšší CEC. Současně nejnižší skok v detekovaných sloučeninách je opět mezi pH 6,02 a 6,99. Poměrně jednoznačně z dat vyplývá, že při zvyšujícím pH vody se snižují CEC.

Tabulka 25: Sloučeniny zastoupené ve všech vzorcích o různém pH při analýze HS–SPEM při 60 °C

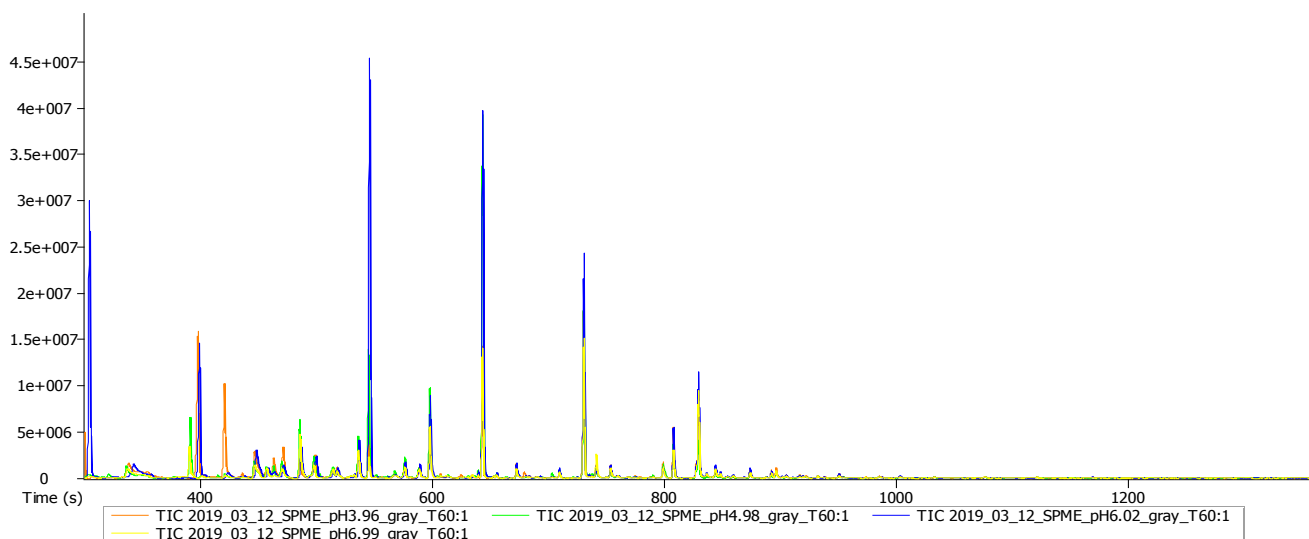
Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku			
		pH 3,96	pH 4,98	pH 6,02	pH 6,99
butan-1,4-diol	434,998	350 886	821 007	1 069 492	791 489
dodekan-1-ol	741,292	2 112 856	1 525 365	1 921 338	3 845 895
4-methyl-2-(2-methylpropyl)pyridin	568,864	4 279 892	678 087	5 971 776	2 536 153
(4E,8E)-5,9,13-trimethyltetradeka-4,8,12-trienal	905,061	1 367 718	809 112	927 448	803 610
(4-tert-butylcyclohexyl) acetát	693,073	146 267	251 131	398 718	78 632
6-methylhept-5-en-2-on	458,508	1 864 096	2 168 574	2 317 551	2 179 865
7,9-ditert-butyl-1-oxaspiro[4.5]deka-6,9-dien-2,8-dion	938,627	74 275	56 121	23 509	40 341
Ambroxid	897,668	127 834	149 737	216 189	136 186
undekan-3-ylbenzen	835,464	99 403	79 786	309 586	342 822
tridekan-4-ylbenzen	910,655	249 078	156 593	934 169	423 481
2-ethylhexyl benzoát	855,777	340 731	305 398	401 174	334 602
1,4-dioxacykloheptadekan-5,17-dion	987,845	161 279	79 996	130 656	50 852
Diisobutyl glutaráť	788,245	1 542 302	988 734	426 346	370 839
Heptanal	401,632	1 369 944	1 171 549	1 148 333	930 349
3-Hydroxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl propionát	773,193	262 879	391 313	498 202	202 694

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku			
		pH 3,96	pH 4,98	pH 6,02	pH 6,99
propan-2-yl hexadekanoát	973,592	248 429	133 309	178 246	191 264
2-methoxynaftalen	745,754	25 382	44 764	105 519	48 847
Nonanal	535,964	10 437 622	13 847 395	12 831 004	9 506 443
Tridekan-1-ol	790,243	365 459	466 869	265 234	270 494
Tetradekanal	808,424	400 761	310 888	503 326	304 624
Toluen	316,317	75 177	4 114 712	320 814	2 777 433

Z ukázkových chromatogramů vyplývá výše zmíněné. První (Obrázek 31) zobrazuje intenzity píků všech hodnot pH při DI-SPME, kdy pH 4,98 má nejlepší výsledky i pro odezvy vysokomolekulárních látek. Druhý chromatogram (Obrázek 32) porovnává intenzity píků HS-SPME při 60 °C. I v tomto případě přesto, že to není zcela viditelné, má pH 4,98 nejlepší výsledky.



Obrázek 31: DI-SPME, laboratorní teplota, biouhel 224 242, pH 3,96 (oranžová), pH 4,98 (zelená), pH 6,02 (modrá), pH 6,99 (žlutá)



Obrázek 32: HS-SPME, teplota 60 °C, biouhel 224 242, pH 3,96 (oranžová), pH 4,98 (zelená), pH 6,02 (modrá), pH 6,99 (žlutá)



## 4.9 Aplikace vybrané metody na skupiny vzorků biouhlů

### 4.9.1 Porovnání biouhlů z hlediska různých druhů aditiv

V tomto měření byly porovnávány různé typy biouhlů, kde hlavním použitým materiálem byl kal z čistíren odpadních vod (Brno a Drahovice), který byl obohacen o různé aditivum (vápenec, plevy a dřevěné piliny). Současně byly ve skupinách pozorovány i rozdíly mezi výluhem z původního vstupního materiálu (pelety před pyrolýzou) a výluhem biouhlu (výstup). Níže v tabulce (Tabulka 26) jsou uvedeny analyzované skupiny vzorků:

Tabulka 26: Přehled vzorků analyzovaných skupin s rozdílným aditivem

Aditivum	ČOV	Vstup	Výstup 1	Výstup 2	Výstup 3
2 % vápenec	Brno	116 202	216 262	216 267	214 269
30 % plevy	Brno	124 213	224 235	224 237	224 233
10 % dřevěné piliny	Drahovice	124 205	224 220	224 223	–

Během pyrolýzního procesu probíhá ve vstupním materiálu celá řada chemických reakcí. Přehled těchto reakcí v závislosti na teplotě je podrobně popsán v kapitole 2.3.5.

V první skupině vzorků bylo využíváno jako aditivum 2% vápence. Při porovnání množství zjištěných analytů mezi vstupním a výstupním materiálem došlo k poklesu jejich množství o 20–30 % (rozmezí s ohledem na analýzu třech vzorků výstupního materiálu). Současně pouze 10 % sloučenin detekovaných ve vstupním materiálu bylo nalezeno ve výstupech pyrolýzy. Tyto sloučeniny přibližuje vložená tabulka (Tabulka 27), která zároveň ukazuje měnící se plochy píků.

Tabulka 27: Sloučeniny detekované v celé skupině vzorků s rozdílnými plochami píků

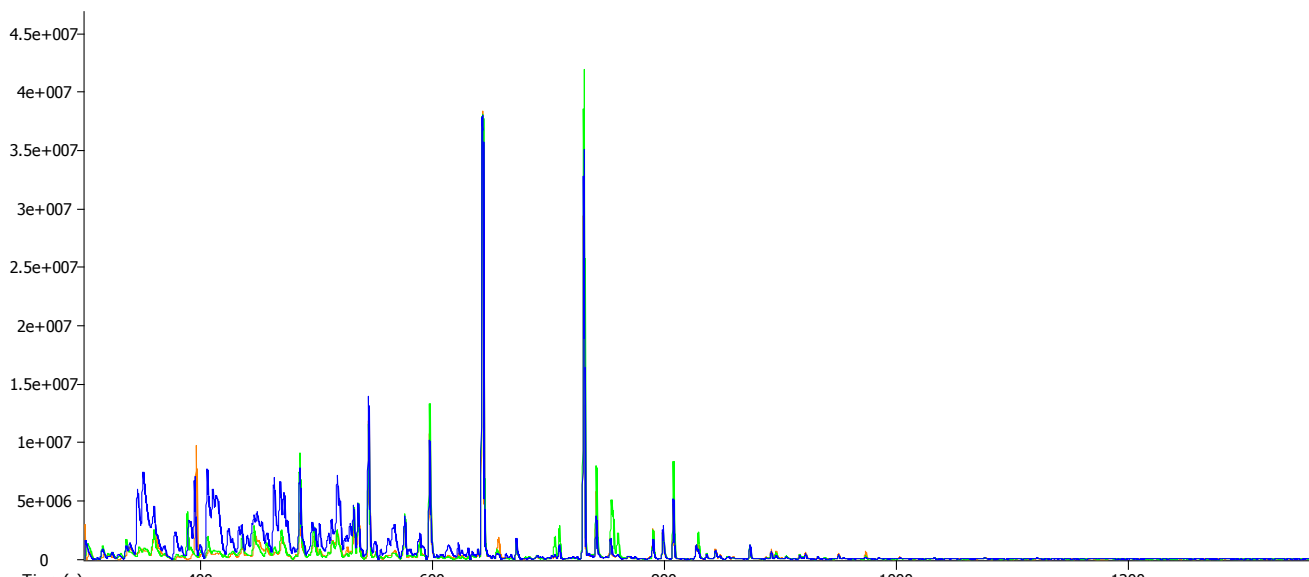
Název sloučeniny	Retenční čas(s)	Plocha píku			
		Vstup 116 202	216 262	216 267	216 269
4-methyl-2-(2-methylpropyl)pyridin	567,665	1 199 844	6 016 185	54 299 96	24 165 359
6-methylhept-5-en-2-on	457,509	166 974 346	1 432 782	2 258 706	1 913 611
Acetofenon	518,648	60 790 782	9 809 168	13 223 816	50 550 570
Ambroxid	897,668	355 710	155 472	125 236	140 683
Benzonitril	464,236	48 337 135	11 005 351	14 972 894	97 842 489
Dekanal	597,968	3 553 308	23 872 270	28 265 595	21 524 749
Fenoxybenzen	716,849	140 900	75 074	82 821	94 864
1,4-dioxacykloheptadekan-5,17-dion	987,845	56 381	80 086	43 201	51 609
3-Hydroxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl propionát	773,193	2 985 135	455 861	168 152	413 676
propan-2-yl hexadekanoát	973,659	344 000	1 340 857	578 011	253 666
2-methoxynaftalen	745,754	275 138	77 562	66 508	85 320
Nonanal	535,897	688 318	3 671 078	41 37 079	7 233 992
Pyridin	304,396	339 238	13 030 527	1 325 284	21 600 103
2-ethyl-3-methylpyrazin	473,426	30 055 093	9 389 420	5 465 827	44 140 025
2,6-dimethylpyridin	392,641	3 510 597	2 068 444	5 485 115	33 278 346
3-methylpyridin	380,919	7 006 288	9 395 894	9 764 924	45 171 901
Tetradekanal	808,424	105 674	307 138	861 319	661 675
Toluen	315,052	424 560	3 051 092	15 542 146	12 229 010
1H-Indol	657,043	573 545 751	18 978 013	5 585 308	2 798 976



Porovnání jednotlivých výstupů odhaluje, že shodných analytů ve výstupech pyrolýzy je pouze 11–15 %. Tyto látky i s plochami píků přehledně ukazuje přiložená tabulka (Tabulka 28). Tabulky současně slouží pro příklad přehledu stanovených látek. Přiložený chromatogram porovnává intenzity pouze měřených výstupů (Obrázek 33).

Tabulka 28: Sloučeniny nalezené ve všech výstupech skupiny s přidavkem 2 % vápance

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku		
		216 262	216 267	216 269
3,5-dimethyl-2-(3-methylbutyl)pyrazin	660,239	441 885	277 032	1 104 386
2,6-di(propan-2-yl)naftalen	867,432	89 428	273 968	85 915
2-methylcyklopent-2-en-1-on	407,159	8 469 546	13 119 179	55 062 709
2-methylundekan-1-ol	765,667	70 114	93 056	132 810
(4E,8E)-5,9,13-trimethyltetradeka-4,8,12-trienal	905,061	649 666	1 127 650	870 077
5-methyl-6,7-dihydro-5H-cyklopenta[b]pyrazin	565,801	3 411 751	2 428 184	11 451 445
1-fluoro-3-methylbenzen	323,443	4 811 804	9 176 677	2 952 497
2-ethylhexyl benzoát	855,777	1 001 890	533 764	1 042 459
2-dodecoxyethanol	854,578	177 328	1 180 781	129 549
Heptannitril	453,779	834 533	875 550	5 236 326
4-methylpentannitril	360,939	52 381 885	12 282 527	14 603 091
2-bromonaftalen	765,401	157 083	80 505	192 389
tridecan-1-ol	790,243	3 853 918	3 685 210	2 573 042
prop-2-enyl propanoát	359,873	21 796 133	14 212 840	17 224 381
2-propan-2-ylpyridin	439,927	424 830	415 605	753 022
2,3-dimethylpyridin	435,598	997 238	1 080 971	2 169 462
2-ethyl-6-methylpyridin	481,685	32 874	34 406	74 118
2-methylpyridin	349,018	13 453 636	16 812 609	26 940 325
2-methyl-1,3-thiazol	341,625	5 096 449	4 847 478	28 792 557
(E)-undec-2-en-1-ol	635,065	128 259	1 746 308	987 004
Undekan	532,367	13 938 658	5 051 144	18 626 830



Obrázek 33: Porovnání biouhlů 216 262 (oranžová); 216 267 (zelená) a 216 269 (modrá)

Do druhé skupiny vzorků byly jako aditivum přidány plevy 30 %. Porovnání získaných výsledků ukazuje pokles stanovených látek mezi vstupním materiálem a výstupy pyrolýzy o 30–40 %. V tomto případě bylo ve vstupní surovině stanoveno nejvíce analytů v potovnění se všemi skupinami, přičemž množství ve výstupních materiálech je srovnatelné s ostatními skupinami. Necelých 7 % sloučenin detekovaných ve vstupním materiálu bylo nalezeno ve výstupech pyrolýzy (Tabulka 29).

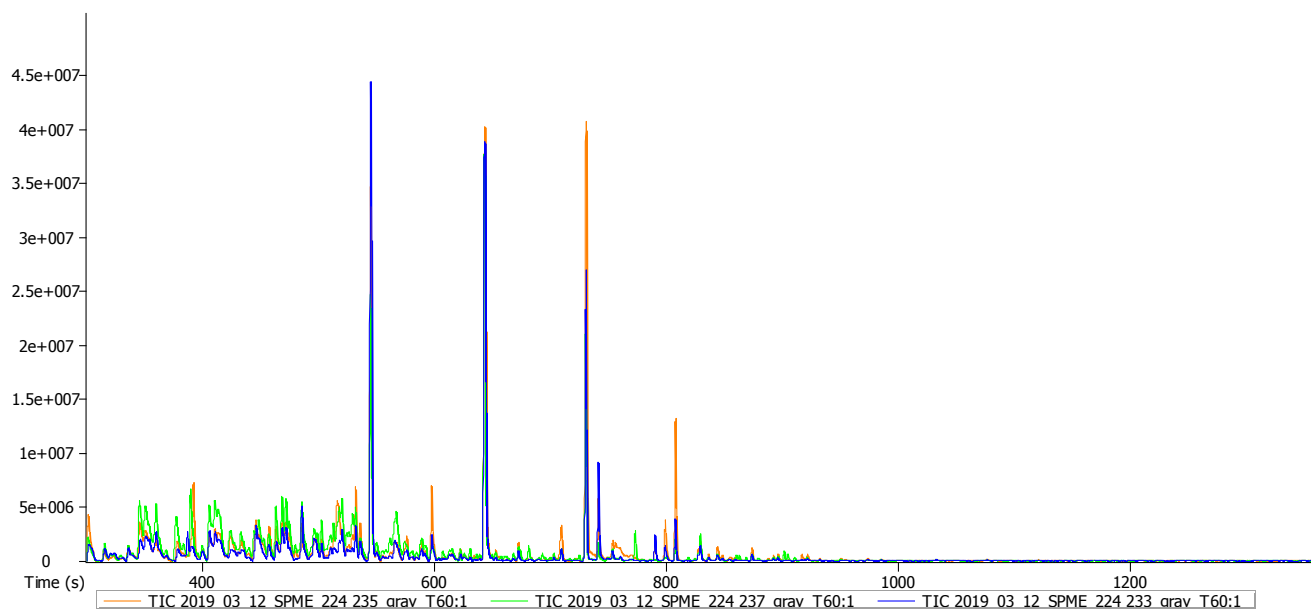
Tabulka 29: Sloučeniny detekované v celé skupině vzorků s přidavkem 30 % plev

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku			
		124213	224235	224237	224233
6-methylheptan-2-on	435,864	5 799 753	3 253 975	6 612 125	3 345 191
Hexan-2-on	323,976	2 035 352	166 746	517 929	296 491
6-methylhept-5-en-2-on	456,776	29 649 490	2 349 060	2 445 542	2 006 495
tridekan-4-ylbenzen	910,789	3 850 865	105 603	3 968 023	137 571
2-ethylhexyl benzoát	855,844	117 227	738 295	139 214	316 373
Dekanal	597,769	30 074 028	14 407 963	844 553	4 846 779
2-dodekoxoethanol	854,778	2 013 636	299 442	436 333	216 833
propan-2-yl hexadekanoát	973,859	832 013	357 140	46 359	365 001
2,6-dimethylpyrazin	410,822	255 595 551	45 240 067	80 168 181	17 964 282
3,5-dimethyl-2-ethylpyrazin	471,828	29 556 016	5 015 409	41 059 380	24 996 166
Methylpyrazin	350,816	139 892 593	49 862 393	95 010 162	40 278 084
2,6-dimethylpyridin	390,243	9 290 921	19 683 304	28 659 726	8 571 972
2-ethylpyridin	405,628	12 486 930	15 026 853	24 223 093	8 910 629
2-methylpyridin	346,354	2 611 568	56 653 882	89 964 477	31 925 489
3-methylpyridin	378,188	2 161 875	31 488 765	41 068 024	15 390 120

Porovnání jednotlivých výstupů odhaluje, že procento shodných analytů ve výstupech pyrolýzy je pouze 15–17 %. Tyto látky i s plochami píků přehledně ukazuje přiložená tabulka (Tabulka 30). Chromatogram porovnává odezvy jenom výstupů pyrolýzy (Obrázek 34).

Tabulka 30: Sloučeniny nalezené ve všech výstupech skupiny s přidavkem 30 % plev

Název sloučeniny	Retenční čas	Plocha píku		
		224 235	224 237	224 233
2,3-dimethylcyklopent-2-en-1-on	496,137	6 180 294	3 453 673	7 387 922
2-methylcyklopent-2-en-1-on	406,094	13 557 371	30 982 088	18 069 320
3,4-dimethylcyklopent-2-en-1-on	427,739	1 261 770	5 710 775	1 976 710
4-methyl-2-(2-methylpropyl)pyridin	567,466	13 192 907	35 590 630	11 831 896
(E)-4-(2,6,6-trimethylcyklohex-2-en-1-yl)pent-3-en-2-on	750,149	128 519	445 714	189 649
Acetofenon	518,248	19 117 755	1 791 212	13 007 788
heptan-2,3-dion	354,146	1 785 639	2 936 711	3 406 239
1-(furan-2-yl)ethanon	408,491	24 103 384	55 475 957	20 356 302
N,N-dimethylformamid	336,164	2 366 199	135 693	714 908
3-Hydroxy-2,3-dihydro-1H-inden-1-yl propionát	773,326	763 783	11 926 384	191 473
4-methylpentannitril	359,873	5 305 137	19 564 669	10 356 792
3,5-dimethyl-1,2-oxazol	311,455	413 598	2 467 650	983 619
Nonadekan	887,878	293 669	400 863	377 725
2,4,5-trimethyl-1,3-oxazol	363,403	933 154	1 739 309	793 553
1-methylpiperidin	322,977	3 191 128	580 894	157 110
2,3-dimethylpyrazin	414,485	139 979	870 484	11 759 511
3,5-diethyl-2-methylpyrazin	569,33	4 307 427	5 720 229	2 880 268
Ethylpyrazin	413,753	17 629 649	29 444 495	13 202 166
2-propan-2-ylpyridin	438,794	541 365	1 446 082	546 991
2-ethyl-6-methylpyridin	480,286	159 352	77 526	39 711
2-methylthiazol	339,627	5 259 008	8 432 880	3 660 691
Toluen	315,052	2 230 1573	25 558 505	22 021 318
Undekan	532,101	31 215 502	19 286 482	15 055 125



Obrázek 34: Porovnání biouhlů 224 235 (oranžová); 224 237 (zelená) a 224 233 (modrá)

Poslední skupina obsahuje 10 % dřevěných pilin, u kterých vykazují výsledky pokles stanovených analytů pouze o 20 %. Současně zde bylo zjištěno nejméně sloučenin ve vstupním materiálu, což může souviset i s tím, že se jedná o malou čistírnu odpadních vod (Drahovice).

Jenom 13 % sloučenin detekovaných ve vstupním materiálu bylo nalezeno i jako součást výstupů pyrolýzy (Tabulka 31).

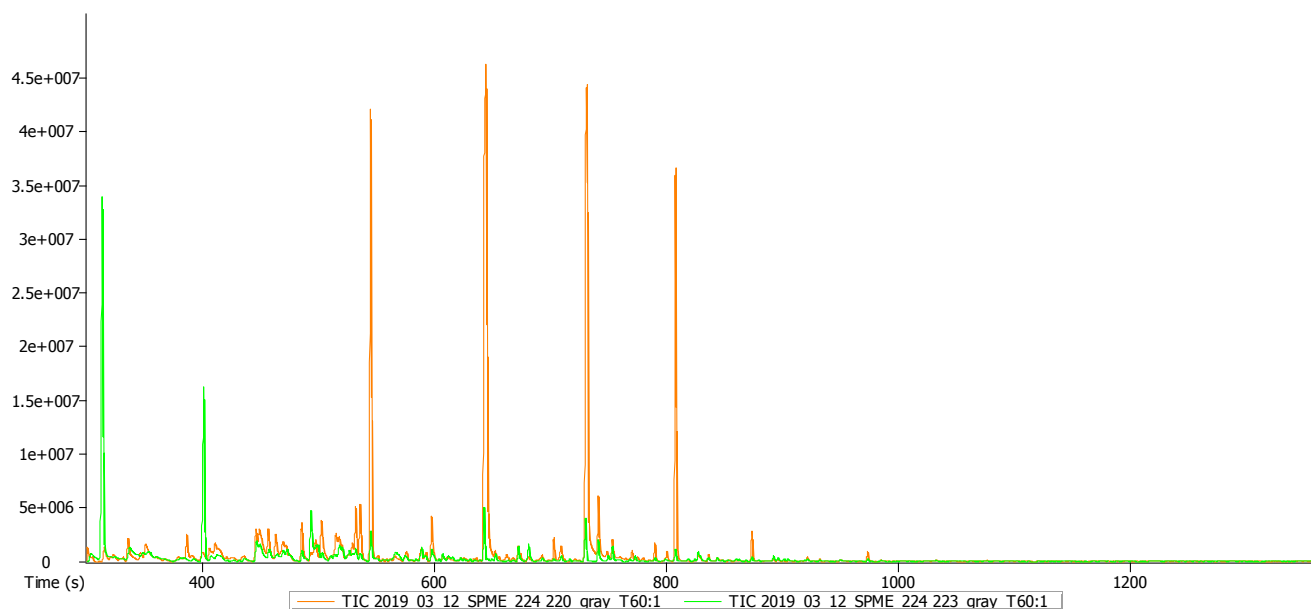
Tabulka 31: Sloučeniny detekované v celé skupině vzorků s přidavkem 10 % dřevěných pilin

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku		
		Vstup 124 205	224 220	224 223
hexan-2-on	324,109	2 317 095	1 565 091	180 641
tricyklo[5.2.1.0 <sup>2,6</sup> ]dec-1-en-3-ol	653,047	81 068 488	1 517 063	2 096 949
6-methylhept-5-en-2-on	456,776	18 256 807	4 562 059	1 101 581
2,6-dimethyllokt-7-en-2-ol	514,852	987 295	10 435 392	3 023 928
Acetofenon	518,648	144 931 237	16 307 655	9 105 534
Benzaldehyd	449,251	230 498 285	22 524 260	13 356 430
Benzenacetaldehyd	502,664	76 889 019	51 223 106	4 716 672
Benzonitril	464,102	1 143 557	11 819 785	8 531 634
3-methylbutanová kyselina	360,539	79 011 285	1 354 842	364 994
2-dodecoxyethanol	854,711	521 331	657 758	291 636
1,7,7-trimethylbicyklo[2.2.1]heptan-2-ol	584,382	12 871 737	199 222	1 214 600
propan-2-yl hexadekanoát	973,859	8 126 903	1 030 578	273 455
2-methoxynaftalen	745,754	996 267	211 174	83 424
Nonanal	536,297	692 386	2 857 563	597 825
tridekan-1-ol	790,442	1 940 937	3 314 471	506 378
4-methylpentanová kyselina	431,868	56 603 481	698 366	485 803
2-ethyl-6-methylpyrazin	471,761	74 926	7 361 392	273 435
Ethylpyrazin	413,753	1 226 673	3 336 754	5 265 338
Trimethylpyrazin	472,427	50 310 231	13 792 065	11 009 557
Pyridin	301,865	2 235 118	9 078 477	15 905 982
2,6-dimethylpyridin	391,242	10 020 775	3 588 241	2 740 582
2-methylpyridin	347,153	1 137 864	12 239 143	9 951 596
3-methylpyridin	379,454	6 832 405	5 460 890	4 447 471
Toluen	315,385	3 126 103	30 874 740	11 023 144
2,2,5,5,8,8-hexamethyltricyklo[4.3.0.0 <sup>(7,9)</sup> ]nonan	859,307	812 016	150 990	121 912

Porovnání jednotlivých výstupů odhaluje, že procento shodných analytů ve výstupech pyrolýzy je pouze 15–19 %. Tyto látky i s plochami píků přehledně ukazuje přiložená tabulka (Tabulka 32). Chromatogram porovnává odezvy jenom výstupů pyrolýzy. Tabulky současně slouží pro příklad přehledu stanovených látek. Chromatogram porovnává odezvy jenom výstupů pyrolýzy (Obrázek 35).

Tabulka 32: Sloučeniny nalezené ve všech výstupech skupiny s přidavkem 10 % dřevěných pilin

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku	
		224 220	224 223
2-ethyl-3,5,6-trimethylpyrazin	569,464	787 165	3 022 289
2,3-dimethylcyklopent-2-en-1-on	432,734	1 157 025	2 909 867
2-methylcyklopent-2-en-1-on	406,16	8 417 304	5 276 871
3,4-dimethylcyklopent-2-en-1-on	427,805	1 023 259	684 408
heptan-3-on	389,111	1 029 377	2 219 197
(4- <i>tert</i> -butylcyklohexyl) acetát	693,073	871 987	1 039 917
5-methyl-6,7-dihydro-5H-cyklopenta[b]pyrazin	565,734	3 011 310	3 506 977
3,7-dimethyl-6,7-dihydro-5H-cyklopenta[b]pyrazin	613,087	71 169	73 129
pentyl 2-hydroxybenzoát	797,968	196 356	100 644
(4- <i>tert</i> -butylcyklohexyl) propanoát	611,954	94 194	2 269 599
3-methylcyklopentan-1-on	367,732	1 381 522	282 973
Dekanal	597,702	8 923 549	1 924 578
fenoxybenzen	716,849	178 592	758 219
1-(furan-2-yl)ethanon	408,625	14 718 897	7 778 893
N-[[methyl(nitroso)amino]methyl]benzamid	580,053	1 017 113	1 427 317
2,3-dimethylpyrazin	415,551	6 005 847	175 356
2,4,6-trimethylpyridin	464,236	1 059 032	1 059 505
6-methyl-2-ethylpyridin	480,819	337 159	118 846
Undekan	532,168	4 952 479	4 790 721



Obrázek 35: Porovnání biouhlů 224 220 (oranžová) a 224 223 (zelená)

Získané výsledky ukazují, že mezi výluhem vstupních surovin a výluhu biouhlu (výstupem) pyrolýzy jsou vždy rozdíly ve stanovených sloučeninách. Obvykle se nejedná o významně odlišné sloučeniny, ale jsou pozorovatelné změny v substituentech nebo uspořádání atomů. Z výsledků je patrné, že sloučeniny nalezené ve výluzích byly závislé na

typy pyrolyzovaného materiálu (aditiva). Současně vzhledem k velké nehomogenitě biouhlu jako takvého byly pozorovány významné rozdíly i mezi vzorky původem ze stejné vstupní směsi.

V přílohách (9.4) jsou uvedeny chromatogramy pro porovnání vstupního materiálu se získanými biouhly pro všechny analyzované skupiny.

#### 4.9.2 Porovnání biouhlů z různých ČOV

Vybraná technika pro analýzu biouhlu byla dále aplikovaná pro porovnání výluhů biouhlů pocházejících ze shodných typů vstupních materiálů (kal + aditivum), ale z různých ČOV. Porovnávána byla ČOV Brno a Drahovice, které se výrazně liší velikostí. Srovnávané byly dvě skupiny, kdy každé obsahovala jiné aditivum. Níže v tabulce (Tabulka 33) jsou uvedeny analyzované skupiny vzorků:

Tabulka 33: Přehled vzorků dvou analyzovaných skupin

5 % odpad z celulózy				
ČOV	Vstup	Výstup 1	Výstup 2	Výstup 3
Brno	114 203	214 274	214 276	214 272
Drahovice	124 207	224 230	224 228	–
5 % plasty				
ČOV	Vstup	Výstup 1	Výstup 2	Výstup 3
Brno	114 204	214 280	214 284	–
Drahovice	124 208	226 258	226 260	–

V prvním případě byly porovnávány mezi sebou skupiny, které obsahovaly jako přidané aditivum 5% odpad z celulózy. Ve vstupu z ČOV Drahovice bylo detekováno mnohem více látek, a to skoro až o jednu čtvrtinu. Tento rozdíl může vzniknout rozdílností technického postupu čištění odpadní vody nebo odlišným zpracováním kalu.

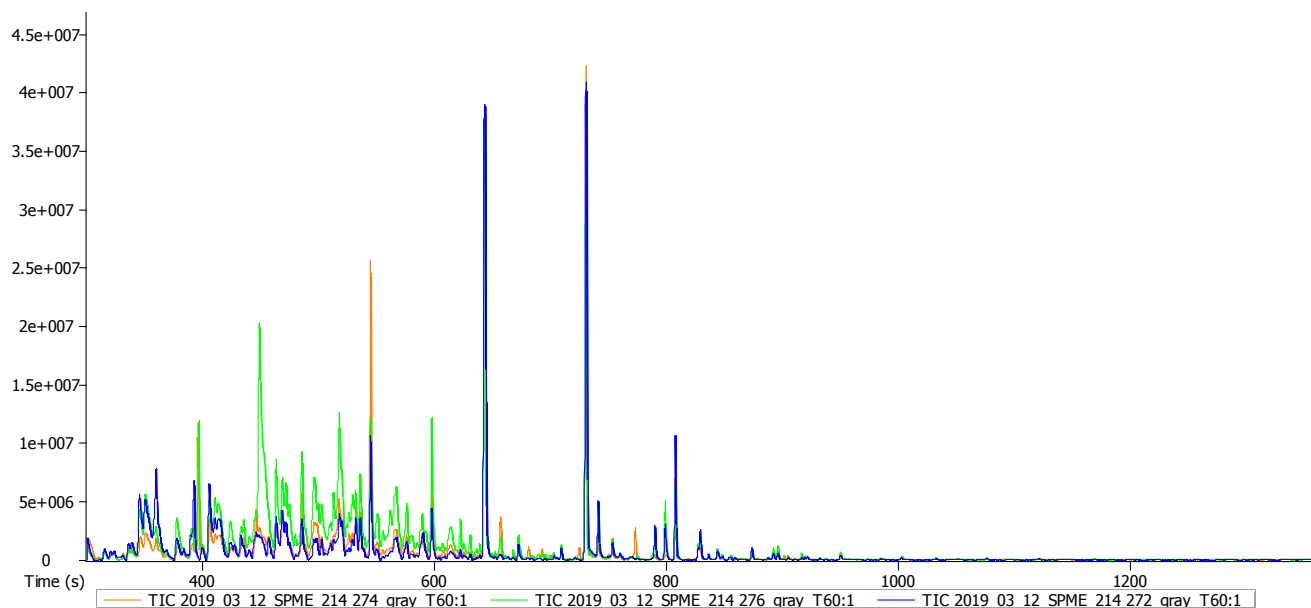
U ČOV Brno bylo v získaných vzorcích z biouhlu stanoveno o 10–20% méně látek než ve vstupním materiálu. U ČOV Drahovice došlo u biouhlů k poklesu detekovaných sloučenin o 25% v porovnání se vstupním materiálem. V obou případech se nejednalo o diametrálně odlišné látky, ale pouze o změny substitucí nebo uspořádání atomů. K těmto změnám docházelo během pyrolýzního procesu, kdy současně dochází ke změnám biologické dostupnosti látek.

V obou případech vstupní materiál obsahoval velké množství různě substituovaných alkoholů, pyridinů, fenolů nebo cyklických uhlovodíků. Zjištěny byly i sloučeniny obsahující fosfor nebo síru. Ve výstupních biouhlech bylo následně nalezeno mnohem více heterocyklických aromatických sloučenin a těkavých sloučenin, který mohly vzniknout při pyrolýze a zůstat ve struktuře biouhlu při nežádoucích sekundárních reakcích. Následující tabulka (Tabulka 34) shrnuje sloučeniny shodně nalezené v biouhlech z obou ČOV. Nejprve byly biouhly konkrétní ČOV porovnány mezi sebou, kdy u sloučenin nalazených ve všech biouhlech byla vybrána největší plocha píku. Sloučeniny byly následně porovnány s druhou ČOV. Vložené chromatogramy porovnávají intenzity píků všech biouhlů pro obě ČOV (Obrázek 36, Obrázek 37).

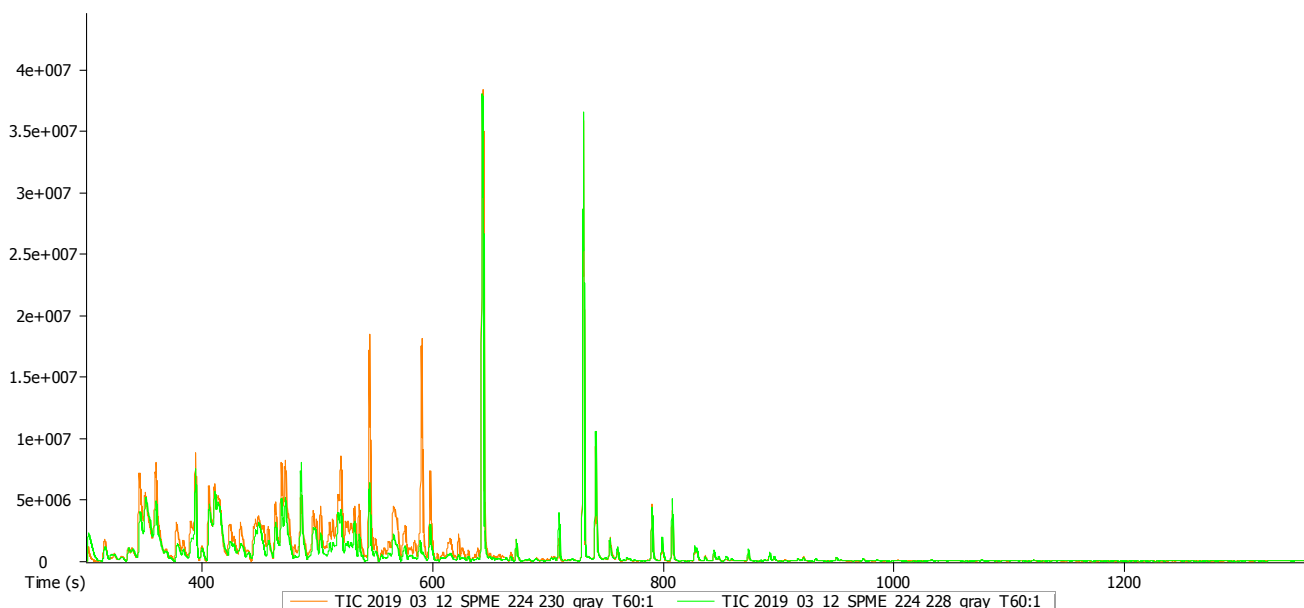
Tabulka 34: Shodné sloučeniny detekované ve všech výstupech z ČOV Drahovice a Brno, aditivum 5 % odpad z celulózy

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku	
		ČOV Brno	ČOV Drahovice
2-pentan-3-ylpyridin	561,272	7 499 070	432 642
2,3-dimethylcyklopent-2-en-1-on	496,204	8 986 068	10 054 345
2-methylcyklopent-2-en-1-on	406,227	45 386 412	35 765 223
3,7-dimethyl-6,7-dihydro-5H-cyklopenta[b]pyrazin	612,887	1 639 797	372 234
Acetofenon	518,714	27 642 733	29 866 941
3-propan-2-ylidencyklopentan-1-karbonitril	502,797	13 777 231	20 317 398
Cyklopentanon	329,437	5 092 743	6 163 100
1,4-dioxacykloheptadekan-5,17-dion	987,778	172 648	34 217
Hexannitril	383,983	1 448 461	2 020 013
2-propan-2-ylpyridin	438,928	708 711	1 315 390
2,4-dimethyl-1,3-thiazol	392,241	14 155 454	6 256 739
Undekan	532,101	19 329 180	18 338 427

Všechny identifikované látky, které byly nalezeny ve vstupu a jeho výstupech, jsou uvedeny v příloze. Tyto tabulky jsou v příloze uvedeny pro obě ČOV (9.3.)



Obrázek 36: Porovnání biouhlů z ČOV Brno–214 274 (oranžová); 214 276 (zelená) a 214 272 (modrá)



Obrázek 37: Porovnání biouhlů z ČOV Dražovice–224 230 (oranžová) a 224 228 (zelená)

Druhý příklad porovnával skupiny, které obsahovaly jako aditivum 2% plastů. Porovnání počtu detekovaných látek v obou ČOV ukazuje nepatrně vyšší hodnoty pro Dražovice. U ČOV Brno bylo následné množství detekovaných látek (vzorky po pyrolýze) sníženo o 20–30 %. V případě ČOV Dražovice bylo toto snížení o 30–35 %. Vždy bráno s ohledem na všechny vzorky biouhlu od jednoho vstupu.

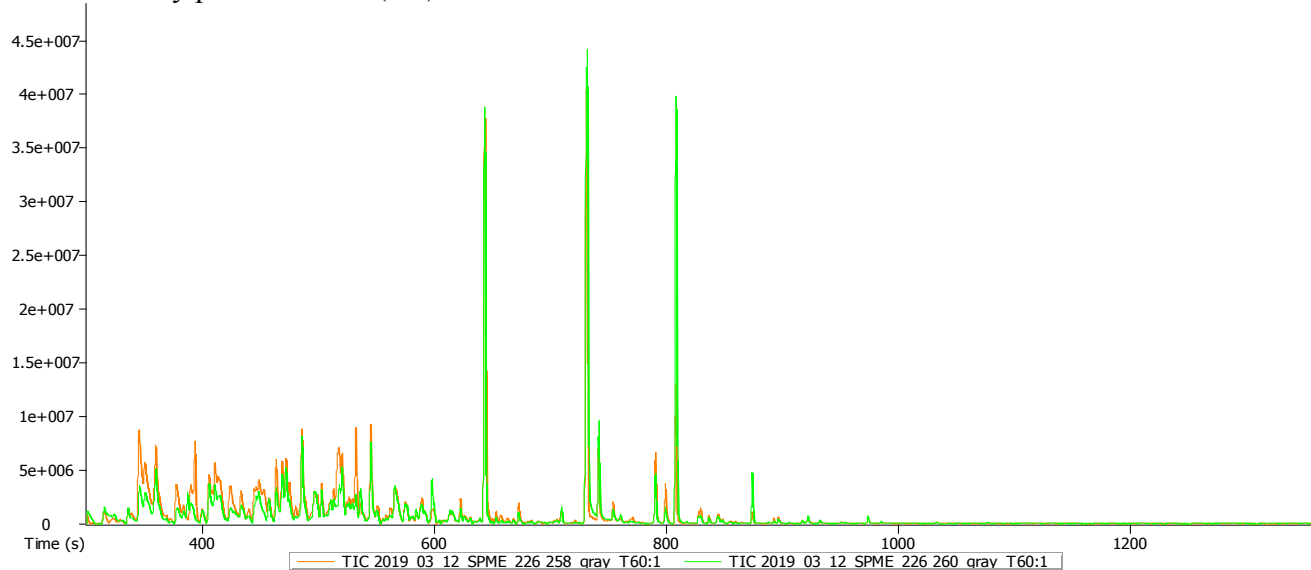
V obou případech vstupní materiál obsahoval velké množství různě substituovaných alkoholů, pyridinů, pyrazinů, fenolů, benzenů, cyklických uhlovodíků a poměrně velký počet esterů. Zjištěny byly i sloučeniny obsahující fosfor nebo síru. Ve výstupních biouhlech bylo stejně jako v předchozí skupině nalezeno mnohem více heterocyklických aromatických sloučenin a těkavých sloučenin, který mohly vzniknout při nežádoucích sekundárních reakcích pyrolýzy. Následující tabulka (Tabulka 35) shrnuje sloučeniny shodně nalezené v biouhlech z obou ČOV. Postup jejich výběru byl shodný jako v případě předchozím, opět byla uvažována největší plocha píků. Dva příložené chromatogramy zobrazují porovnání jednotlivých výstupů pro tyto dva vstupy z odlišných ČOV (Obrázek 38, Obrázek 39).

Tabulka 35: Shodné sloučeniny detekované ve všech výsypech z ČOV Dražovice a Brno, aditivum 2 % plastů

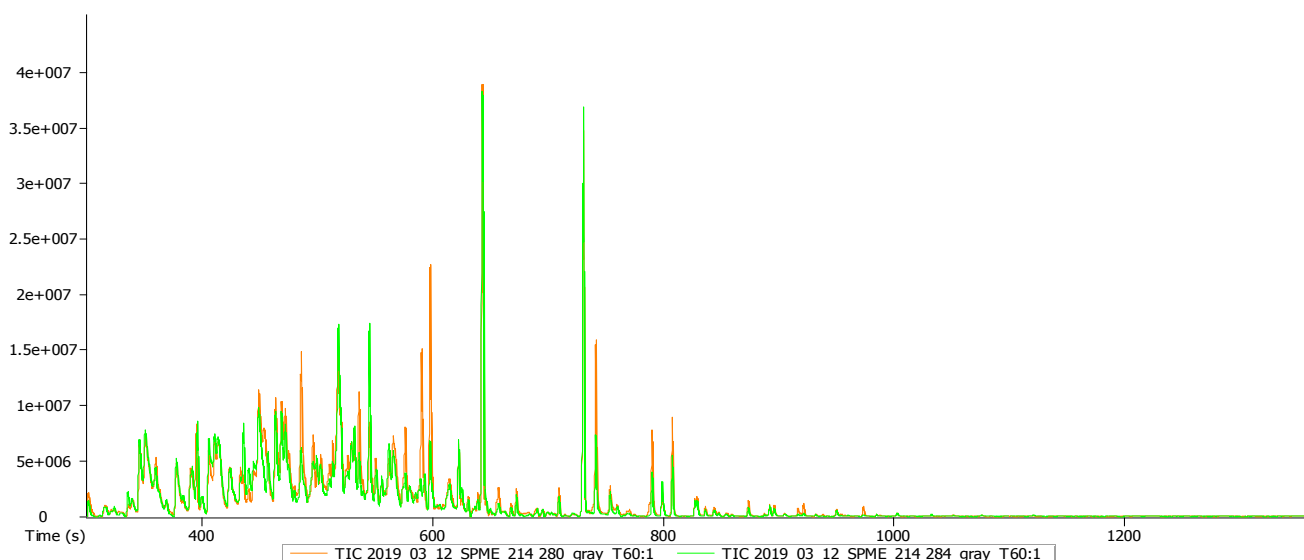
Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku	
		ČOV Brno	ČOV Dražovice
2,3-dimethylcyklopent-2-en-1-on	496,204	20 350 782	9 689 545
2-methylcyklopent-2-en-1-on	406,027	46 126 846	22 093 308
Diisobutylglutarát	788,378	2 825 824	1 136 481
3,5-dimethyl-1,2-oxazol	311,189	560 028	2 560 951
3-methylbut-3-enitril	314,452	341 441	1 394 683
2,6-diethylpyrazin	520,113	342 369	1 102 421
2-propan-2-ylpyridin	438,728	1 444 630	1 395 262
2,4-dimethylpyridin	423,410	55 249 631	23 428 364
3-ethylpyridin	443,723	112 108 048	1 627 069
2,4-dimethyl-1,3-thiazol	391,908	16 529 564	11 203 864
Undekan	532,101	2 333 835	40 714 967



I pro tento případ jsou v příloze uvedeny všechny sloučeniny, které byly nalezeny ve vstupu a jeho výstupech, a pak jenom ve všech výstupech. Tyto tabulky jsou v příloze uvedeny pro obě ČOV (9.6).



Obrázek 38: Porovnání biouhlů z ČOV Drahovice–226 258 a 226 260



Obrázek 39: Porovnání biouhlů z ČOV Brno–214 280 (oranžová) a 214 284 (zelená)

V obou porovnávaných skupinách bylo nalezeno velice podobné portfolio látek, které se zároveň měnilo podobným způsobem. Většina nalezených látek však byla ve větším množství potencionálně škodlivá.

#### 4.10 Charakteristika nejčastějších sloučenin HS–SPME při 60 °C

Tabulka 36: Přehled a klasifikace nejčastěji detekovaných látek při HS–SPME 60 °C na šedém vlákně [90]

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Použití, klasifikace
1-methoxypropan-2-yl acetát	334,965	bezbarvá kapalina s nasládlou vůní jako ether, používá se jako přísada do barviv a čistících prostředků, hořlavá
2,6-di(propan-2-yl)naftalen	834,465	regulátor růstu rostlin (inhibice klíčení brambor při skladování)
2-methylcyklopent-2-en-1-on	369,930	nachází se v obilovinách a obilných produktech, je přítomna v aroma chleba, hořlavina
Heptan-2-on	354,945	jedná se o potravinářskou přísadu do potravin určených k lidské spotřebě, v některých potravinách se i přirozeně vyskytuje (máslo, sýry, brambory)
6-methylheptan-2-on	399,900	používá se v potravinářství, dráždí oči
5-methylhexan-2-on	329,970	nachází se v krmivech pro zvířata, je to těkavá složka v ovocné buničině, hořlavý, škodlivý při vdechování
2-methyl-6-propylpyridin	529,770	farmakologické využití
Heptan-3-on	349,950	používá se jako aromatická přísada, ochucovadlo, má mírný ovocný zápach, hořlavina, dráždí oči, nebezpečná při vdechování
3,7-dimethyloktan-3-ol	494,805	metabolit pozorovaný v metabolismu rakoviny, mastný alkohol
4-tert-butylbenzaldehyd	629,670	jedná se o zdraví škodlivou látku (akutní toxicita, poškození plodu, dýchací obtíže), vysoce toxický pro vodní organismy
4-propan-2-ylpyridin	449,850	způsobuje podráždění očí a dýchacích cest, farmakologie
5-methyl-6,7-dihydro-5H-cyklopenta[b]pyrazin	529,770	vyskytuje se v potravinách (chřest, chléb, pečené brambory, pražené ořechy)
3,7-dimethyl-6,7-dihydro-5H-cyklopenta[b]pyrazin	574,725	přítomen v pražených mandlích, vepřovém masu, fermentované divoké rýži
6-methylhept-5-en-2-on	419,880	těkavá olejová složka citronového oleje, má úlohu alarmového feromonu, dráždí oči, hořlavina
Butyl acetát	304,995	syntetická ovocná příchut' v potravinách
Benzaldehyd	409,890	ochucovadlo s příchutí mandlí, průmyslové rozpouštědlo, využití v organických syntézách
Methyl 2-(3-oxo-2-pentylcyklopentyl)acetát	794,505	potravinářské účely, ochucovadlo
Ikosan	1004,300	acyklický alkan, má roli v rostlinném metabolismu, při požití může být až smrtelný
1-(furan-2-yl)ethanon	369,930	nachází se v alkoholických nápojích, používá se při výrobě antibiotik
Heptanal	364,935	bezbarvá kapalina se silným ovocným zápachem, používá se jako prekurzor v parfémeh amazivech, hořlavina, způsobuje poškození očí a kůže
2,6,10,14-tetramethylhexadekan	859,440	složka ropných produktů, uvolňuje se při spalování
4-methylpentannitril	324,975	způsobuje podráždění očí a kůže, hořlavá kapalina
propan-2-yl hexadekanoát	939,360	použití v kosmetických přípravcích
2,3-dimethylpyrazin	379,920	dochucovadlo v potravinách, hořlavina

<b>Název sloučeniny</b>	<b>Retenční čas (s)</b>	<b>Použití, klasifikace</b>
6-methyl-2-ethyl pyrazin	429,870	nachází se v obilovinách a obilných produktech, pražených arašidech a kávě
2,5-dimethyl-3-ethyl pyrazin	484,815	nachází s v kávě a kávových produktech, organoleptické činidlo
Methylpyrazin	314,985	nachází se v alkoholických nápojích, ochucovadlo (kakao, čaj, rum, whisky, sojové výrobky)
2,3-dimethylpyridin	394,905	používá se v potravinářství, dráždí oči, podráždění dýchacích cest, hořlavina
2,6-dimethylpyridin	354,945	používá se k výrobě jiných chemikálií, voní po mátě pepřné, během spalování produkuje toxické oxidy dusíku
2-methylpyridin	309,990	používá se k výrobě některých farmaceutických léčiv
Tetradekanal	774,525	nachází se v koriandru, má roli v bakteriálním a rostlinném metabolismu
(E)-undec-2-en-1-ol	539,760	použití v potravinářství, nebezpečný pro vodní organismy

## 5 ZÁVĚR

V dnešní době je kladen velký důraz na zvyšování úrodnosti zemědělských ploch a jejich rozšiřování i do méně úrodných oblastí. Zde má využití biouhlu velký potenciál a již dnes je možné na trhu pořídit komerční výrobky na bázi biouhlu. I přesto, že je dnes již komerčně dostupný, nejsou pro jeho využívání zavedeny žádné normy (nebo pouze pro vybrané parametry). Stejně tak nejsou vyhláškou zavedeny žádné analytické metody pro testování jeho fyzikálně-chemických vlastností a potencionální škodlivosti.

V této diplomové práci bylo na biouhel nahlíženo jak ze strany materiálu s pozitivním aplikačním potencionálem, tak ze strany potencionálního rizika sekundární kontaminace půdy při jeho využití pro zemědělské účely. Cílem práce bylo z tohoto pohledu najít vhodnou a rychlou metodu pro analýzu rizikových sloučenin nacházejících se ve vodných výlužích biouhlu z čistírenských kalů. V těchto vodných roztocích se nachází celá řada sloučenin, které mohou být při využití biouhlu v zemědělství biodostupné nebo spláchnuty dále do vodních toků.

Při optimalizaci podmínek pro izolaci organických látek z vodných výluhů byly porovnávány tři extrakční metody, a to LLE, SPE a SPME. K analýze byla využita tandemová technika GC–MS.

Při metodě LLE bylo použito celkem pět různých organických rozpouštědel. Nejlepší odezvy společně s největším množstvím analytů vykazoval DCM. U metody SPE byla z pohledu detekovaných analytů zvolena dvě vhodná organická rozpouštědla, a to ethyl–acetát a diethylether. S přihlédnutím k intenzitám píků chromatogramů byl jako vhodnější rozpouštědlo zvolen ethyl–acetát.

Za nejvhodnější metodu stanovení rizikových sloučenin vodných výluhů biouhlu byla zvolena SPME, pro svou dobrou citlivost a rychlost. V práci byla testována DI i HS–SPME technika. Vhodnější byla metoda HS–SPME, která byla testována pro tři vlákna (světle modré, bílé a šedé) a tři teploty (laboratorní, 60 a 80 °C). Nejlepší výsledky ukázalo ve všech případech šedé vlákno, které bylo díky směsné polymerní stacionární fázi univerzální pro extrakci celé řady rozdílných analytů společně. Optimální podmínky extrakce byly 60 °C, 30 minut sorpce s využitím šedého vlákna.

Vybranou metodou bylo analyzováno několik skupin vzorků ze dvou ČOV, a to Brno a Drahovice. V těchto skupinách byl vždy testován i původní vstupní nepyrolyzovaný materiál. Byla zaznamenána změna profilu detekovaných látek ve všech případech. Druh této změny v bližším pohledu vždy záležel na výchozí surovině. Nadměru překvapivý byl pohled na vzorky z odlišných ČOV, kde nebyl rozdíl charakterů detekovaných látek tak významný, jak bylo původně očekáváno.

Biouhel je velice komplexní matrice, kde jeho vlastnosti a složení ovlivňuje velká řada faktorů. Tato skutečnost může být potvrzena širokým portfoliem zjištěných sloučenin. Některé z těchto látek mohou být potencionálně zdraví škodlivé a v otázce finálního použití by záleželo na jejich koncentraci.

Práce současně potvrzuje, že pH vodných výluhů biouhlu nabývá neutrálních až slabě alkalických hodnot. Při nižších hodnotách pH dochází uvolňování vyššího množství látek a můžeme očekávat větší ovlivnění půdních procesů biouhlem.

Jako autorka práce se s přihlédnutím k údajům v literatuře a výsledkům provedených experimentů nemohu plně přiklonit k doporučení plošného využívání biouhlu z čistírenských kalů v zemědělství. V této oblasti je stále ještě příliš mnoho neznámých, které musí být nejprve zodpovězeny, než budeme moci biouhel prohlásit za materiál s pozitivními účinky

a doporučit jeho využívání v zemědělství. Biouhel totiž vždy ovlivňuje půdní systém a tyto změny již v budoucnu nemusejí být vratné.

## 6 SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Český statistický úřad [online]. Praha [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/>
- [2] Svět · Populace 1800-2100. In: *Population.City* [online]. c2015 [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: <http://populace.population.city/world/>
- [3] NOVOTNY, Etelvino Henrique, Claudia Maria Branco de Freitas MAIA, Márcia Thaís de Melo CARVALHO a Beáta Emöke MADARI. BIOCHAR: PYROGENIC CARBON FOR AGRICULTURAL USE - A CRITICAL REVIEW. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* [online]. 2015, **39**(2), 321-344 [cit. 2019-03-30]. ISSN 0100-0683. Dostupné z: DOI: 10.1590/01000683rbc20140818
- [4] Conquistadors, cannibals and climate change A brief history of biochar. In: *Pro-Natura International* [online]. France: Emily Wayne, 2012 [cit. 2019-04-06]. Dostupné z: [http://www.pronatura.org/?page\\_id=521&lang=en](http://www.pronatura.org/?page_id=521&lang=en)
- [5] JEFFERY, Simon, Ana Catarina BASTOS, Marijn VAN DER VELDE a Frank GA VERHEIJEN. *Biochar Application to Soils – A Critical Scientific Review of Effects on Soil Properties, Processes and Functions*. Lucembursko: European Communities, 2010. ISBN 978-92-79-14293-2.
- [6] LEHMANN, Johannes a Stephen JOSEPH. *Biochar for environmental management: science and technology*. Sterling, VA: Earthscan, 2009. ISBN 978-1-84407-658-1.
- [7] ANTAL, Michael Jerry a Morten GRØNLI. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production. *Industrial & Engineering Chemistry Research* [online]. 2003, **42**(8), 1619-1640 [cit. 2019-04-10]. DOI: 10.1021/ie0207919. ISSN 0888-5885. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ie0207919>
- [8] Biochar, climate change and soil: A review to guide future research. CSIRO Land and Water Science Report, 2009, **5**(9). ISSN 1834-6618.
- [9] VAN ZWIETEN, Lukas a Stephen W.L. KIMBER. Effects of biochar from slow pyrolysis of papermill waste on agronomic performance and soil fertility. *Plant and Soil* [online]. 2009 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: DOI:10.1007/s11104-009-0050-x
- [10] BOEHM, H.P. Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. *Carbon* [online]. 1994, **32**(5), 759-769 [cit. 2019-04-13]. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(94\)90031-0](https://doi.org/10.1016/0008-6223(94)90031-0)
- [11] CETIN, E., Behdad MOGHTADERI, Rajender GUPTA a T. F. WALL. Influence of Pyrolysis Conditions on the Structure and Gasification Reactivity of Biomass Chars. *Fuel* [online]. 2004, **83**(16), 2139-2150 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: DOI: 10.1016/j.fuel.2004.05.008
- [12] DOWNIE, Adriana, Alan CROSKY a Paul MUNROE. Physical Properties of Biochar. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. 1. London: Earthscan, 2009, s. 13-32. ISBN 978-1-84407-658-1.
- [13] CHAN, K.Y. a Z. XU. Biochar: Nutrient Properties and Their Enhancement. *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. 1. London: Earthscan, 2009, s. 67-84. ISBN 978-1-84407-658-1.

- [14] Chapter 3. Biochar pH, electrical conductivity and liming potential. SINGH, Balwant, Marta ARBESTAINOVÁ a Johannes LEHMANN. *Biochar: A Guide to Analytical Methods*. 1. CSIRO, 2017, s. 23-38. ISBN 9781498765534.
- [15] ROUQUEROL, Françoise, J. ROUQUEROL a K. S. W. SING. *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications*. San Diego: Academic Press, c1999. ISBN 978-0-12-598920-6.
- [16] WILDMAN, Joe a Frank DERBYSHIRE. Origins and functions of macroporosity in activated carbons from coal and wood precursors. *Fuel* [online]. 1991, **70**(5), 655-661 [cit. 2019-04-10]. DOI: 10.1016/0016-2361(91)90181-9. ISSN 00162361. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0016236191901819>
- [17] GUO, Jia a Aik CHONG LUA. Characterization of chars pyrolyzed from oil palm stones for the preparation of activated carbons. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* [online]. 1998, **46**(2), 113-125 [cit. 2019-04-10]. DOI: 10.1016/S0165-2370(98)00074-6. ISSN 01652370. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0165237098000746>
- [18] EMMETT, P. H. Adsorption and Pore-Size Measurements on Charcoals and Whetlerites. *Chemical Reviews* [online]. 1948, **43**(1), 69-148 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr60134a003?journalCode=chreay>
- [19] OBERLIN, Agnès. Pyrocarbons. *Carbon* [online]. 2002, **40**(1), 7-24 [cit. 2019-04-10]. DOI: 10.1016/S0008-6223(01)00138-5. ISSN 00086223. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008622301001385>
- [20] AYGÜN, A., S. YENISOY-KARAKAŞ a I. DUMANA. Production of granular activated carbon from fruit stones and nutshells and evaluation of their physical, chemical and adsorption properties. *Microporous and Mesoporous Materials* [online]. 2003, **2-3**(66), 189-195 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2003.08.028>
- [21] NOVOTNY, Etelvino Henrique, Claudia Maria Branco de Freitas MAIA, Márcia Thaís de Melo CARVALHO a Beáta Emöke MADARI. BIOCHAR: PYROGENIC CARBON FOR AGRICULTURAL USE - A CRITICAL REVIEW. *Revista Brasileira de Ciência do Solo* [online]. 2015, **39**(2), 321-344 [cit. 2019-04-10]. DOI: 10.1590/01000683rbc20140818. ISSN 0100-0683. Dostupné z: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-06832015000200321&lng=en&tlng=en](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-06832015000200321&lng=en&tlng=en)
- [22] DUTTA, Tanushree, Eilhann KWON, Satya Sundar BHATTACHARYA, Byong Hun JEON, Akash DEEP, Minori UCHIMIYA a Ki-Hyun KIM. Polycyclic aromatic hydrocarbons and volatile organic compounds in biochar and biochar-amended soil: a review. *GCB Bioenergy* [online]. 2017, **9**(6), 990-1004 [cit. 2019-04-10]. DOI: 10.1111/gcbb.12363. ISSN 17571693. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1111/gcbb.12363>
- [23] Biochar Feedstocks. In: *International Biochar initiative* [online]. USA, c2018 [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: <https://biochar-international.org/biochar-feedstocks/>

- [24] QIAN, Kezhen, Ajay KUMAR, Hailin ZHANG, Danielle BELLMER a Raymond HUHNKE. Recent advances in utilization of biochar. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [online]. 2015, **42**, 1055-1064 [cit. 2019-04-10]. DOI: 10.1016/j.rser.2014.10.074. ISSN 13640321. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032114008995>
- [25] POHOŘELÝ, Michael a Michal JEREMIÁŠ. Zplyňování biomasy – možnosti uplatnění. In: *Biom* [online]. CZ Biom - České sdružení pro biomasu, 2010 [cit. 2019-04-10]. Dostupné z: <https://biom.cz>
- [26] ELLIOTT, DC., P. BILLER, AB. ROSS, AJ. SCHMIDT a SB. JONES. Hydrothermal liquefaction of biomass: developments from batch to continuous process. *Bioresour Technol.* [online]. 2014, **178**, 147-156 [cit. 2019-04-11]. Dostupné z: DOI: 10.1016/j.biortech.2014.09.132
- [27] LI, Jing, Jianjun DAI, Guangqing LIU, Hedong ZHANG, Zuopeng GAO, Jie FU, Yanfeng HE a Yan HUANG. Biochar from microwave pyrolysis of biomass: A review. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2016, **94**, 228-244 [cit. 2019-04-13]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2016.09.010. ISSN 09619534. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953416303002>
- [28] RAČEK, Jakub, Jan ŠEVČÍK, Tomáš CHORAZY, Petr HLAVÍNEK a Andrea G. CAPODAGLIO. MICROWAVE PYROLYSIS TREATMENT OF SEWAGE SLUDGE: PERFORMED AT LABORATORY AND FULL-SCALE CONDITIONS. In: *Conference: 17th International Multidisciplinary Scientific GeoConference*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Výzkumné centrum AdMaS, 2017. DOI: DOI: 10.5593/sgem2017H/43/S18.014.
- [29] WU, J.H. a X.Y. HUANG. Review on Prepatation and Application of Biochar. *Advanced Materials Research* [online]. 2014, (898), 456-460 [cit. 2019-04-13]. Dostupné z: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.898.456>
- [30] BU, Quan, Hanwu LEI, Shoujie REN, Lu WANG, John HOLLADAY, Qin ZHANG, Juming TANG a Roger RUAN. Phenol and phenolics from lignocellulosic biomass by catalytic microwave pyrolysis. *Bioresource Technology* [online]. 2011, **102**(13), 7004-7007 [cit. 2019-04-13]. DOI: 10.1016/j.biortech.2011.04.025. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852411005190>
- [31] JONES, D.A., T.P. LELYVELD, S.D. MAVROFIDIS, S.W. KINGMAN a N.J. MILES. Microwave heating applications in environmental engineering—a review. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 2002, **34**(2), 75-90 [cit. 2019-04-13]. DOI: 10.1016/S0921-3449(01)00088-X. ISSN 09213449. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S092134490100088X>
- [32] Scandinavian Biofuel Company: Microwave assisted pyrolysis for waste management and renewable energy [online]. [cit. 2019-04-13]. Dostupné z: <http://www.sbiofuel.com>
- [33] HLAVÍNEK, Petr. Mikrovlnná pyrolýza čistírenského kalu. In: *VODOVOD.INFO - vodárenský informační portál* [online]. Brno: VUT Brno, 2015 [cit. 2019-04-13]. Dostupné z: <http://www.vodovod.info>. ISSN 1804-7157



- [34] BALDOCK, Jeffrey A a Ronald J SMERNIK. Chemical composition and bioavailability of thermally altered *Pinus resinosa* (Red pine) wood. *Organic Geochemistry* [online]. 2002, **33**(9), 1093-1109 [cit. 2019-04-10]. DOI: 10.1016/S0146-6380(02)00062-1. ISSN 01466380. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0146638002000621>
- [35] Odpadové periodikum: Odborný měsíčník o všem, co souvisí s odpady. 2004, (5). ISSN 1212-7779.
- [36] KOS, Miroslav. Aktuální názory na využívání kalů. In: *Průmyslová ekologie*. [online]. Praha: © Průmyslová ekologie, 2019 [cit. 2019-04-16]. Dostupné z: <http://www.prumyslovaekologie.cz/Dokument/105705/aktualni-nazory-na-vyuzivani-kalu.aspx>
- [37] Optimalizace nakládání s kaly z komunálních čistíren odpadních vod. In: *Ministerstvo životního prostředí* [online]. Praha: ECO trend Research centre, 2015 [cit. 2019-04-16]. Dostupné z: [https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/projekty\\_po8\\_opzp\\_2007\\_2013/\\$FILE/OODP-Oddil\\_I\\_1\\_Analyticka%20cast-20160810.pdf](https://www.mzp.cz/C1257458002F0DC7/cz/projekty_po8_opzp_2007_2013/$FILE/OODP-Oddil_I_1_Analyticka%20cast-20160810.pdf)
- [38] Statistická ročenka České republiky - 2018. In: *Český statistický úřad* [online]. 2018 [cit. 2019-04-16]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/statisticka-rocenka-ceske-republiky-2018>
- [39] KOS, Miroslav. Čistírenský kal – obnovitelný zdroj pro výrobu paliva a hnojiva. *SOVAK Časopis oboru vodovodů a kanalizací*. 2016, (1), 16–20.
- [40] SIX, Johan. Biochar: is there a dark side?. In: *Eidgenössische Technische Hochschule Zürich* [online]. 2014 [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: <https://www.ethz.ch/en/news-and-events/eth-news/news/2014/04/biochar-is-there-a-dark-side.html>
- [41] SCHMIDT, von Hans-Peter. 55 Anwendungen von Pflanzenkohle. *Ithaka Journal: Weinbau Ökologie Klimafarming* [online]. 2012, (1), 99–102 [cit. 2019-05-04]. ISSN 1663-0521. Dostupné z: <http://ithaka-journal.net/druckversionen/162012-pflanzenkohle-anwendungen.pdf>
- [42] Guidelines on Practical Aspects of Biochar Application to Field Soil in Various Soil Management Systems. In: *International Biochar Initiative* [online]. 2010 [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: [https://www.biochar-international.org/wp-content/uploads/2018/04/IBI\\_Biochar\\_Application.pdf](https://www.biochar-international.org/wp-content/uploads/2018/04/IBI_Biochar_Application.pdf)
- [43] OK, Yöng-sik. *Biochar: production, characterization, and applications*. 1. Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis, [2016]. ISBN 9781482242294.
- [44] Soil amendment. In: *Biochar* [online]. c2019 [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: <https://biochar.co.nz/uses/soil-amendment>
- [45] Production of biochar from olive mill waste and remediation of heavy metal contaminated soil. In: *Feeding knowledge* [online]. Itálie, 2014 [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: [https://www.feedingknowledge.net/home/-/bsd/5505/en\\_GB](https://www.feedingknowledge.net/home/-/bsd/5505/en_GB)

- [46] Využití biouhlu při kompostování. In: *BIOUHEL.CZ s.r.o.* [online]. 2015 [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: <http://biouhel.cz/?p=486>
- [47] Biouhel je řešení. In: *BIOUHEL.CZ s.r.o.* [online]. [cit. 2019-05-04]. Dostupné z: <http://biouhel.cz/wp-content/uploads/2018/02/Biouhel-je-Reseni-VS5.pdf>
- [48] HUSSAIN, Mubshar, Muhammad FAROOQ, Ahmad NAWAZ, et al. Biochar for crop production: potential benefits and risks. *Journal of Soils and Sediments* [online]. 2017, **17**(3), 685-716 [cit. 2019-04-16]. DOI: 10.1007/s11368-016-1360-2. ISSN 1439-0108. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11368-016-1360-2>
- [49] LEHMANN, Johannes, Matthias C. RILLIG, Janice THIES, Caroline A. MASIELLO, William C. HOCKADAY a David CROWLEY. Biochar effects on soil biota – A review. *Soil Biology and Biochemistry* [online]. 2011, **43**(9), 1812-1836 [cit. 2019-05-02]. DOI: 10.1016/j.soilbio.2011.04.022. ISSN 00380717. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0038071711001805>
- [50] BASTOS, A. C., M. PRODANA, N. ABRANTES, J. J. KEIZER, A. M. V. M. SOARES a S. LOUREIRO. Potential risk of biochar-amended soil to aquatic systems: an evaluation based on aquatic bioassays. *Ecotoxicology* [online]. 2014, **23**(9), 1784-1793 [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1007/s10646-014-1344-1. ISSN 0963-9292. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s10646-014-1344-1>
- [51] DEVI, Parmila a Anil K. SAROHA. Risk analysis of pyrolyzed biochar made from paper mill effluent treatment plant sludge for bioavailability and eco-toxicity of heavy metals. *Bioresource Technology* [online]. 2014, **162**, 308-315 [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1016/j.biortech.2014.03.093. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852414003988>
- [52] KUŚMIERZ, Marcin a Patryk OLESZCZUK. Biochar production increases the polycyclic aromatic hydrocarbon content in surrounding soils and potential cancer risk. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2014, **21**(5), 3646-3652 [cit. 2019-04-17]. DOI: 10.1007/s11356-013-2334-1. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-013-2334-1>
- [53] FREDDO, Alessia, Chao CAI a Brian J. REID. Environmental contextualisation of potential toxic elements and polycyclic aromatic hydrocarbons in biochar. *Environmental Pollution* [online]. 2012, **171**, 18-24 [cit. 2019-04-18]. DOI: 10.1016/j.envpol.2012.07.009. ISSN 02697491. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0269749112003375>
- [54] KUPPUSAMY, Saranya, Palanisami THAVAMANI, Mallavarapu MEGHARAJ, Kadiyala VENKATESWARLU a Ravi NAIDU. Agronomic and remedial benefits and risks of applying biochar to soil: Current knowledge and future research directions. *Environment International* [online]. 2016, **87**, 1-12 [cit. 2019-04-18]. DOI: 10.1016/j.envint.2015.10.018. ISSN 01604120. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0160412015300842>
- [55] LIAN, Fei a Baoshan XING. Black Carbon (Biochar) In Water/Soil Environments: Molecular Structure, Sorption, Stability, and Potential Risk. *Environ. Sci.*

- Technol* [online]. 2017, **51**(23), 13517–13532 [cit. 2019-04-17]. Dostupné z: DOI: 10.1021/acs.est.7b02528
- [56] SALVADOR, Amparo a Alberto CHISVERT. *Analysis of Cosmetic Products* [online]. 1. London: Elsevier, 2007 [cit. 2019-04-06]. DOI: 10.1016/B978-0-444-52260-3.X5020-7. ISBN 9780444522603. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52260-3.X5020-7>
- [57] *The Life-Cycle of Pharmaceuticals in the Environment* [online]. Elsevier, 2016 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.1016/C2013-0-18158-5. ISBN 9781907568251.
- [58] DEAN, John R. *Extraction methods for environmental analysis*. New York: John Wiley, c1998. ISBN 0471982873.
- [59] MBUNDI, Lubinda, Hector GALLAR-AYALA, Mohammad Rizwan KHAN, Jonathan L. BARBER, Sara LOSADA a Rosa BUSQUETS. *Advances in the Analysis of Challenging Food Contaminants* [online]. Elsevier, 2014, 2014, s. 35-105 [cit. 2019-05-05]. *Advances in Molecular Toxicology*. DOI: 10.1016/B978-0-444-63406-1.00002-7. ISBN 9780444634061. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780444634061000027>
- [60] HIGSON, Séamus. *Analytical chemistry*. New York: Oxford University Press, 2003. ISBN 0-19-850289-3.
- [61] WILSON, Ian D., E. R. ADLARD, Michael COOKE a C. F. POOLE. *Encyclopedia of separation science*. 1. San Diego: Academic Press, c2000. ISBN 978-0-12-226770-3.
- [62] ÖTLES, Semih a Canan KARTAL. Solid-Phase Extraction (SPE): Principles and Applications in Food Samples. *Acta Scientiarum Polonorum Technologia Alimentaria* [online]. 2015, **15**(1), 5-15 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.17306/J.AFS.2016.1.1. ISSN 16440730. Dostupné z: <http://www.food.actapol.net/volume15/issue1/abstract-1.html>
- [63] Guide to Solid Phase Extraction. In: *Sigma aldrich* [online]. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://www.sigmaaldrich.com/Graphics/Supelco/objects/4600/4538.pdf>
- [64] LAPPAS, Nicholas T. a Courtney M. LAPPAS. *Forensic Toxicology* [online]. Boston: Elsevier, 2016 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.1016/C2013-0-12723-7. ISBN 9780127999678. Dostupné z: 10.1016/C2013-0-12723-7
- [65] VAS, György a Károly VÉKEY. Solid-phase microextraction: a powerful sample preparation tool prior to mass spectrometric analysis. *Journal of Mass Spectrometry* [online]. 2004, **39**(3), 233-254 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.1002/jms.606. ISSN 1076-5174. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/jms.606>
- [66] PAWLISZYN, J. *Handbook of Solid Phase Microextraction*. Chemical Industry Press, 2009. ISBN 13 978-7-122-04701-4.
- [67] MERMET, Jean-Michel, Matthias OTTO a Miguel VALCÁRCEL CASES. *Analytical chemistry: a modern approach to analytical science*. 2nd ed. Great Britain: Wiley-VCH, c2004. ISBN 3527305904.

- [68] NOVÁKOVÁ, Lucie a Michal DOUŠA. *Moderní HPLC separace v teorii a praxi*. Praha [i.e. Hradec Králové]: Lucie Nováková, 2013. ISBN 978-80-260-4243-3.
- [69] CHRISTIAN, Gary D., Purnendu K. DASGUPTA a Kevin SCHUG. *Analytical chemistry*. 7th ed. Hoboken: Wiley, c2014. ISBN 978-0-470-88757-8.
- [70] ZÁRUBA, Kamil. *Analytická chemie*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-950-1.
- [71] SKOOG, Douglas A. *Principles of instrumental analysis*. 4th ed. Fort Worth: Harcourt Brace College Publishers, 1992. ISBN 0030753988.
- [72] SOMMER, Lumír. *Základy analytické chemie*. Brno: VUTIUM, 2000. ISBN 80-214-1742-0.
- [73] KELLNER, R. *Analytical chemistry: the approved text to the FECS curriculum analytical chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 1998. ISBN 3-527-28881-3.
- [74] Alcohol by Volume. In: *Vinmetrica* [online]. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://vinmetrica.com/product/percent-alcohol-determination/>
- [75] FRIEDECKÝ, D. a K. LEMR. Úvod do hmotnostní spektrometrie. *Klinická biochemie a metabolismus* [online]. 2012, **20**(41), 152–157 [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <http://www.cskb.cz/res/file/KBM-pdf/2012/2012-3/KBM12-3-Friedecky-152.pdf>
- [76] BARKER, James, D. J. ANDO a Reg DAVIS. *Mass spectrometry*. 2nd ed. New York: John Wiley, c1999. Analytical Chemistry by Open Learning (Series). ISBN 0-471-96762-9.
- [77] Hmotnostní spektrometr - schema. In: *Přírodovědná fakulta JU* [online]. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: [http://www.prf.jcu.cz/~vacha/Vyuka/Metody/pdf/7\\_hod\\_MS.pdf](http://www.prf.jcu.cz/~vacha/Vyuka/Metody/pdf/7_hod_MS.pdf)
- [78] GROSS, Jürgen H. *Mass spectrometry: a textbook*. New York: Springer, c2004. ISBN 978-3-540-40739-3.
- [79] HOLČAPEK, Michal. *Experimentální metody strukturního výzkumu: Hmotnostní spektrometrie - Ionizační techniky*. [online]. In: . Univerzita Pardubice [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: [http://holcapek.upce.cz/teaching/02\\_Ionizacni\\_techiky.pdf](http://holcapek.upce.cz/teaching/02_Ionizacni_techiky.pdf)
- [80] ROUESSAC, Francis a Annick ROUESSAC. *Chemical analysis: modern instrumentation methods and techniques*. 2nd ed. Chichester: John Wiley, 2007. ISBN 978-0-470-85903-2.
- [81] GOHLKE, Roland S. a Fred W. MCLAFFERTY. Early gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* [online]. 1993, **4**(5), 367-371 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.1016/1044-0305(93)85001-E. ISSN 10440305. Dostupné z: [http://link.springer.com/10.1016/1044-0305\(93\)85001-E](http://link.springer.com/10.1016/1044-0305(93)85001-E)
- [82] LINDHOLM-LEHTO, Petra C., Heidi S. J. AHKOLA a Juha S. KNUUTINEN. Procedures of determining organic trace compounds in municipal sewage sludge—a review. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2017, **24**(5), 4383-4412 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.1007/s11356-016-8202-z. ISSN 0944-1344. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s11356-016-8202-z>

- [83] GS/MS. In: *Chromacademy* [online]. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://www.chromacademy.com/essential-guide/nov2010/fig-1.jpg>
- [84] BERNARDO, Maria, N. LAPA, M. GONÇALVES, R. BARBOSA, B. MENDES, F. PINTO a I. GULYURTLU. Toxicity of char residues produced in the co-pyrolysis of different wastes. *Waste Management* [online]. 2010, **30**(4), 628-635 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.1016/j.wasman.2009.10.015. ISSN 0956053X. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0956053X09004632>
- [85] JINDO, K., H. MIZUMOTO, Y. SAWADA, M. A. SANCHEZ-MONEDERO a T. SONOKI. Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences* [online]. 2014, **11**(23), 6613-6621 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.5194/bg-11-6613-2014. ISSN 1726-4189. Dostupné z: <https://www.biogeosciences.net/11/6613/2014/>
- [86] GHIDOTTI, Michele, Daniele FABRI, Ondřej MAŠEK, Colin Logan MACKAY, Marco MONTALTI a Andreas HORNING. Source and Biological Response of Biochar Organic Compounds Released into Water; Relationships with Bio-Oil Composition and Carbonization Degree. *Environmental Science & Technology* [online]. 2017, **51**(11), 6580-6589 [cit. 2019-04-24]. DOI: 10.1021/acs.est.7b00520. ISSN 0013-936X. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.est.7b00520>
- [87] WU, Weixiang, Min YANG, Qibo FENG, Kim MCGROUTHER, Hailong WANG, Haohao LU a Yingxu CHEN. Chemical characterization of rice straw-derived biochar for soil amendment. *Biomass and Bioenergy* [online]. 2012, **47**, 268-276 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.1016/j.biombioe.2012.09.034. ISSN 09619534. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0961953412003741>
- [88] XU, Yiliang a Baoliang CHEN. Investigation of thermodynamic parameters in the pyrolysis conversion of biomass and manure to biochars using thermogravimetric analysis. *Bioresour. Technol.* [online]. 2013, **146**, 485-493 [cit. 2019-05-05]. DOI: 10.1016/j.biortech.2013.07.086. ISSN 09608524. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0960852413011541>
- [89] Pegasus 4D GCxGC-TOFMS od firmy LECO. In: *American pharmaceutical review* [online]. [cit. 2019-05-05]. Dostupné z: <https://www.americanpharmaceuticalreview.com/25348-Pharmaceutical-TOF-Mass-Spectrometer-Time-of-Flight-Mass-Spectrometry/5821495-Pegasus-4D-GCxGC-TOFMS/>
- [90] *PubChem* [online]. USA [cit. 2019-05-06]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

### 7.1 Seznam zkratek

GMO	geneticky modifikovaný organismus
PAH	polycyklické aromatické uhlovodíky
VOC	těkavé organické sloučeniny
HTC	hydrotermální karbonizace
N/A	není k dispozici, z angl. Not Available
CP	konvenční pyrolýza
MP	mikrovlákná pyrolýza
UKZUZ	Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělství v Brně
SPE	extrakce tuhou fází
LLE	extrakce kapalina – kapalina
SPME	mikroextrakce s pevnou fází
HS-SPME	SPME z rovnovážné plynné fáze
DI-SPME	SPME s přímým ponořením
TCD	tepelně odvozní detektor
FID	plamenový ionizační detektor
ECD	detektor elektronového záchytu
MS	hmotnostně spektrometrický detektor
EI	elektronová ionizace
CI	chemická ionizace
ESI	elektrosprej
MALDI	laserová desorpce a ionizace za účasti matrice
APCI	chemická ionizace za atmosférického tlaku
APPI	fotoionizace za atmosférického tlaku
TOF	Analyzátor doby letu
ČOV	čistička odpadních vod
CEC	kapacita výměny iontů
MTBE	tert.–butyl methyl ether
DCM	dichlormethan

### 7.2 Seznam symbolů

KD	distribuční konstanta
$c_s$	koncentrace analytu ve stacionární fázi
$c_m$	koncentrace analytu v mobilní fázi
$t_R$	retenční čas
$V_R$	retenční objem

## 8 SEZNAM PŘÍLOH

9.1 Optimalizace vstupní hmotnosti biouhlu.....	88
9.2 Optimalizace času odstředění biouhlu.....	89
9.3 Optimalizace SPME .....	90
9.4 Chromatogramy vstupního materiálu a výstupů (biouhlů), různá aditiva.....	92
9.5 Detekované látky pro ČOV Brno a Drahovice v biouhlech s 5% odpadem z celulózy	93
9.6 Detekované látky pro ČOV Brno a Drahovice v biouhlech s 2% plastů.....	96

## 9 PŘÍLOHY

### 9.1 Optimalizace vstupní hmotnosti biouhlu

Tabulka 37: Tabulka 16: Rozdílná plocha píku podle vstupní navážky

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku									
		0,5 g	1 g	1,5 g	2 g	2,5 g	3 g	3,5 g	4 g	4,5 g	5 g
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	371,26	14728515	13816919	26669667	34380271	20514692	17189723	9239272	14498106	19642414	16364297
2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-	392,97	2300714	3883411	2446662	3911964	1751733	1127293	270701	306733	2432185	6529392
5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a:1',2'-d]pyrazine	927,37	210404	136930	169004	246735	217741	426482	121936	400812	517878	1120404
5H-5-Methyl-6,7-dihydrocyclopentapyrazine	530,97	8205487	12126918	14536824	19235710	12817503	12326283	4678743	12809542	15637326	19738908
Cyclopentaneacetic acid, 3-oxo-2-pentyl-, methyl ester	795,24	76588	49607	133885	68302	58428	48999	62616	142084	125168	189098
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	373,53	20385655	37839435	43564780	62128305	43942030	44681252	33466409	48058995	46410278	42579481
Pyrazine, 2,3-dimethyl-	380,25	170313	13173211	19246960	2525927	114034	2022763	647795	674838	16335398	14262977
Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl-	437,20	575263	39067130	33211943	36774399	27526019	26437531	1963900	27598910	5253727	5487763
Pyrazine, ethyl-	378,66	15504595	22786501	26309046	36562999	22390376	21068563	13669153	21589770	24352269	20697839
Pyrazine, methyl-	315,72	42471081	64927707	17568812	115417103	87903785	85336908	64510805	94390421	96845872	90470231
Pyridine, 2-(1-methylethyl)-	403,83	1588617	2376342	3635338	2731680	1005181	644643	172337	438986	531660	783875
Pyridine, 2,4,6-trimethyl-	612,55	13751767	10736970	15959265	20397450	5618783	4758420	55742	5487341	15355861	17713928
Thiazole, 2-methyl-	304,40	6212543	8154495	9672729	11274203	7334557	6263590	4155244	5856096	6035091	5455753
Pyridine, 2,6-dimethyl-	354,95	23669691	25521678	25673070	34558726	23379906	20056666	12079041	19478954	25137306	30600089
Pyridine, 2-ethyl-	370,40	20130988	22484265	26783329	30394683	19133622	4993375	10265586	14690293	16739792	17283055
Pyridine, 3-methyl-	343,82	553627	29353248	34853854	1139155	806202	336180	20771222	239517	1847268	11416358
Pyridine, 3-ethyl-4-methyl-	454,25	4881825	147432	240675	6525745	9153046	93734	1129257	246440	3040094	160750
Pyridine, 2-ethyl-6-methyl-	409,76	19418237	426696	19245962	26046707	2024088	12914377	86872	343004	16049598	478448
Pyridine, 2-methyl-	310,79	61786095	72202774	292489	105670099	77361332	18931440	49753599	18106200	72966861	76019260
Pyridine, 3-ethyl-	409,42	1198379	2500166	1222920	245074	210098	38727	123136	6330485	178891	187147
Naphthalene, 2-bromo-	730,90	169859	163789	472244	544286	228189	247472	107924	203321	337111	333285
Pyridine, 2-ethyl-4,6-dimethyl-	478,56	16583357	17720453	16586845	20686500	13971934	11029794	3448854	10621839	16855382	26506774



## 9.2 Optimalizace času odstředění biouhlu

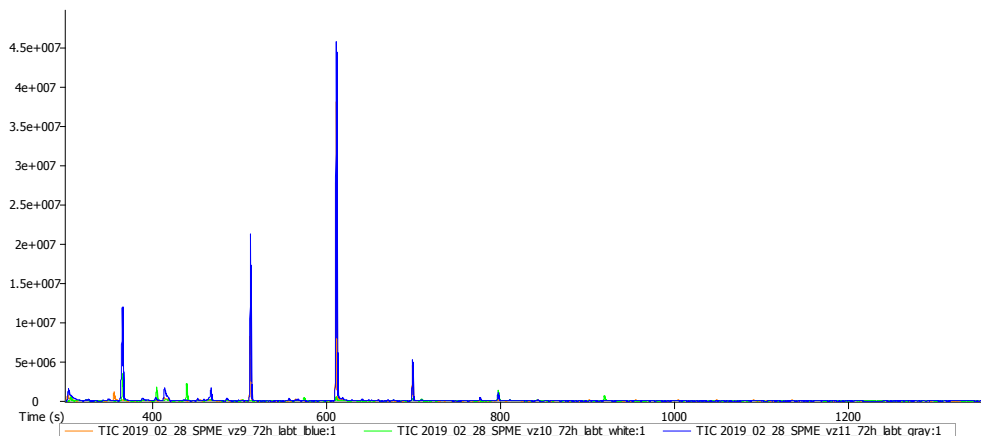
Tabulka 38: Rozdíl plocha píků podle různého času odstředění

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku									
		1 den	2 dny	3 dny	4 dny	5 dní	6 dní	7 dní	8 dní	9 dní	10 dní
2-Methyl-6-propylpyridine	533,10	13632756	16018170	3002718	28402062	5175798	21801365	3632671	153227	37765742	25401043
Benzonitrile, 2-methyl-	484,35	3732996	2862663	1326098	1433610	514701	1829855	1796695	1919149	1717521	1957659
Hexanenitrile	349,15	5998056	5930606	4931985	815200	263133	3350278	3160975	4715962	2669298	4667306
Isoamyl cyanide	325,18	53771489	66683690	59284222	16741135	5405385	12331634	10585631	22164409	132966285	22390229
Naphthalene, 2-bromo-	730,84	223807	233314	580868	369329	641529	290233	205 592	135711	323319	298027
Phenol, 2-methoxy-	494,74	4018747	5119463	4403316	6180283	6843262	7982105	6774260	8950266	17636936	6580621
Pyridine, 2-(1-methylethyl)-	403,50	1106636	1011105	290481	602823	147557	646835	205623	816999	892836	1122155
Pyridine, 2,6-dimethyl-	354,35	3868136	14833479	17744181	18612367	7592255	16162084	7935145	19244275	32637633	19398947
Pyridine, 2-ethyl-	369,73	10912802	12820058	15120456	15830099	5966101	14008889	7029129	16160842	28299245	15757321
Pyridine, 2-ethyl-6-methyl-	444,99	9397095	94267	128517	11735960	1048474	247084	3505538	12740384	21027079	392685
Pyridine, 2-methyl-	309,59	9385835	14328943	1548651	56362977	8071513	54389738	9004089	63911785	365492	17211368
Thiazole, 2,4-dimethyl-	356,61	1395344	5507717	163978	3288429	822780	3513504	244953	5217943	10101995	515165

### 9.3 Optimalizace SPME

Tabulka 39: Látky nalezené všemi vlákny po 72 hodinách metodou HS-SPME za laboratorní teploty

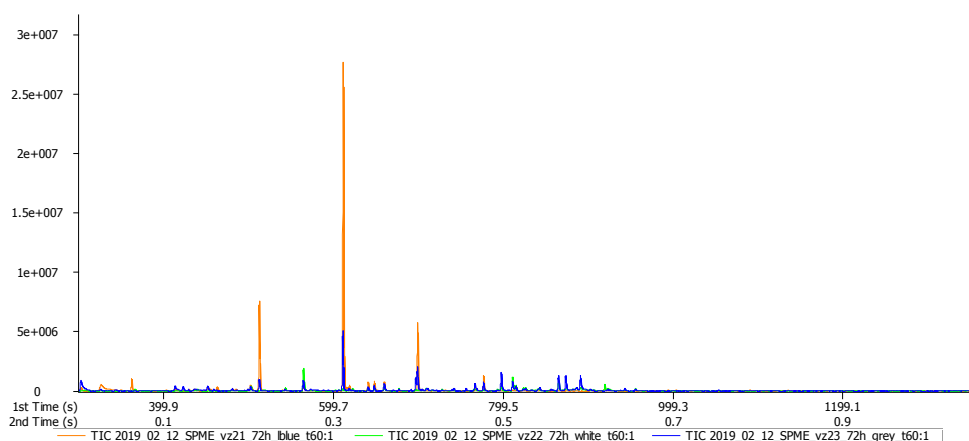
Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku		
		světle modré	bílé	šedé
1-Dodecanol	709,057	113 000	245 333	169 270
Nonanal	502,198	779 173	248 460	169 534



Obrázek 40: Vzorky odstředěné po 72 h, HS-SPME, laboratorní teplota, světle modré vlákno (oranžová), bílé vlákno (zelená), šedé vlákno (modrá)

Tabulka 40: Látky nalezené všemi vlákny po 72 hodinách metodou HS-SPME při 60 °C

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku		
		Světle modré	Bílé	Šedé
Benzoic acid, 2-hydroxy-, pentyl ester	744,555	30 889	144 699	79 464
Benzonitrile	424,875	1 028 968	86 497	878 776
Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-trimethyl-, (1S)-	534,765	59 584	44 697	72 127
Glutaric acid, di(isobutyl) ester	754,545	33 527	258 834	1 126 229

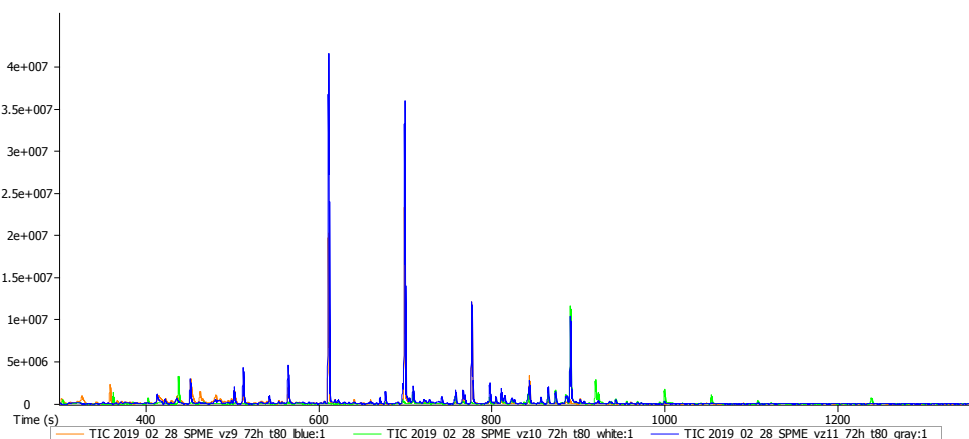


Obrázek 41: Vzorky odstředěné po 72 h, HS-SPME, teplota 60 °C, světle modré vlákno (oranžová), bílé vlákno (zelená), šedé vlákno (modrá)

Tabulka 41: Látky nalezené všemi vlákny po 72 hodinách metodou HS-SPME při 80 °C

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku		
		Světle modré	Bílé	Šedé
4,8,12-Tetradecatrienal, 5,9,13-trimethyl-	873,493	560 785	6 856 535	6 406 836
Cyclopentaneacetic acid, 3-oxo-2-pentyl-, methyl ester	795,171	50 241	72 088	288 475

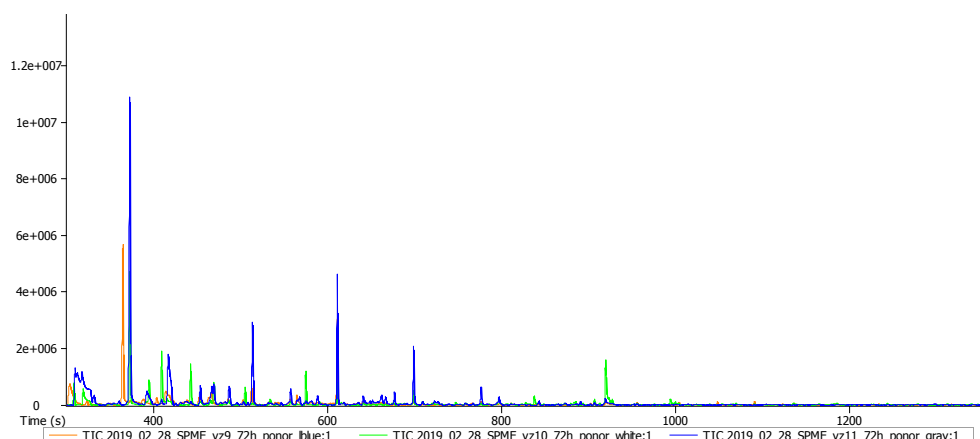
Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku		
		Světle modré	Bílé	Šedé
Glutaric acid, di(isobutyl) ester	756,143	855 114	628 684	3 336 988
Heptadecyl acetate	937,961	25 316	471 520	402 628
Nonanal	501,931	4 898 470	364 107	5 224 760
Phenol	419,347	3 367 187	402 165	704 361
trans-2-Undecen-1-ol	606,094	320 380	98 820	538 141



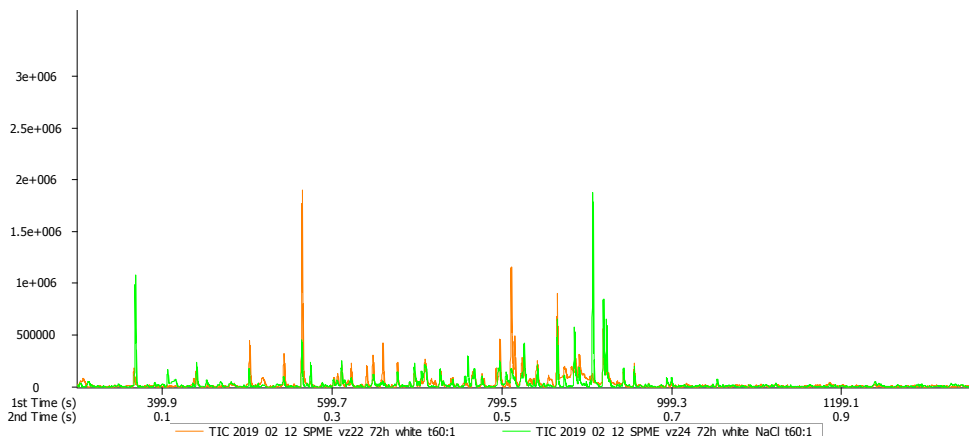
Obrázek 42: Vzorky odstředěné po 72 h, HS-SPME, teplota 80 °C, světle modré vlákno (oranžová), bílé vlákno (zelená), šedé vlákno (modrá)

Tabulka 42: Látky nalezené všemi vlákny po 72 hodinách metodou DI-SPME za laboratorní teploty

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku		
		Světle modré	Bílé	Šedé
2-Propenoic acid, 3-(4-methoxyphenyl)-, 2-ethylhexyl ester	999,633	21 847	405 605	115 303
5,10-Diethoxy-2,3,7,8-tetrahydro-1H,6H-dipyrrolo[1,2-a:1',2'-d]pyrazine	927,372	167 366	1 327 627	235 875
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	906,793	126 096	167 270	61 795
Acetamide	302,131	1 959 783	4 631 049	4 921 790
Benzonitrile	429,47	706 012	313 991	1 548 388
Cyclopentaneacetic acid, 3-oxo-2-pentyl-, methyl ester	795,171	99 418	89 858	99 225

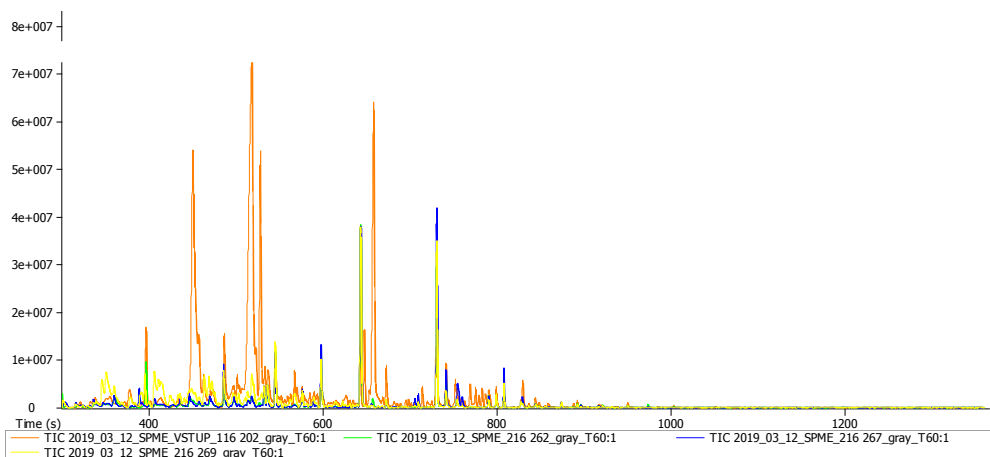


Obrázek 43: Vzorky odstředěné po 72 h, DI-SPME, laboratorní teplota, světle modré vlákno (oranžová), bílé vlákno (zelená), šedé vlákno (modrá)

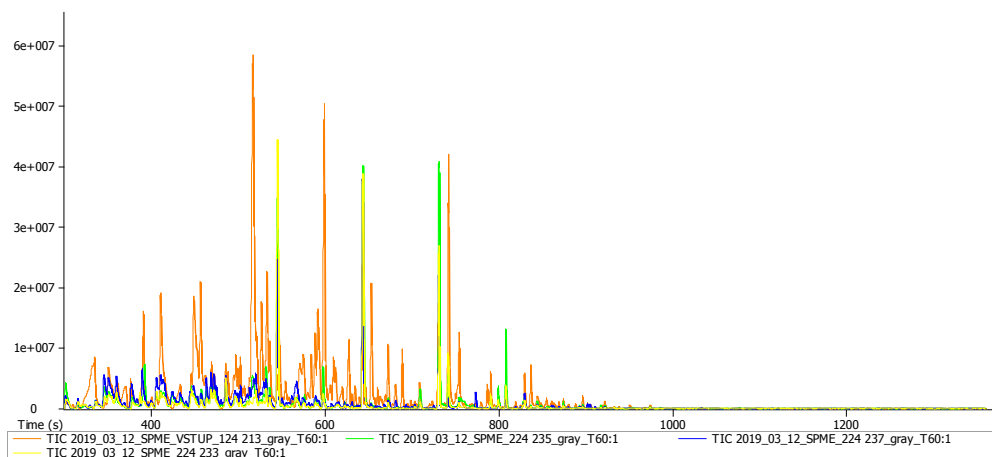


Obrázek 44: Rozdíl mezi bílým vláknem a bílým vláknem s vysolením NaCl, vzorky odstředěné po 72 h, HS-SPME, teplota 60 °C

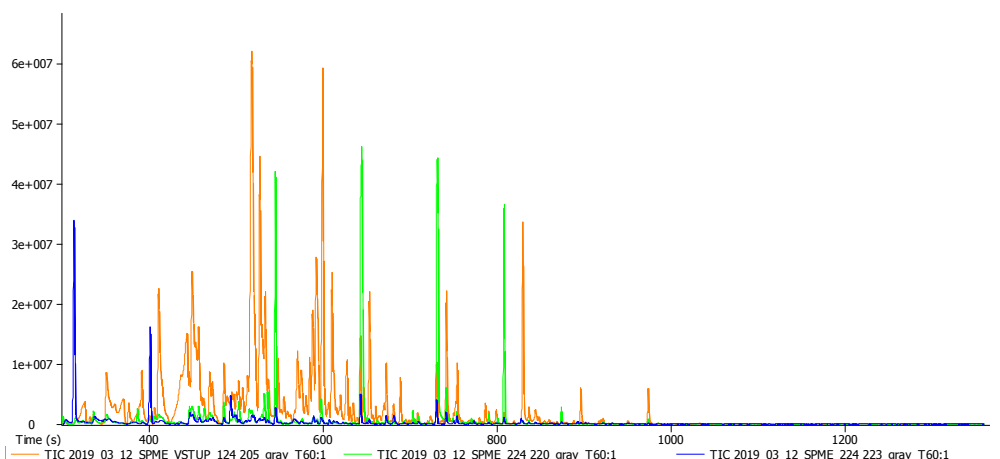
## 9.4 Chromatogramy vstupního materiálu a výstupů (biouhlí), různá aditiva



Obrázek 45: Porovnání vstupního materiálu 116 202 (oranžová) a všech jeho výstupů: 216 262 (zelená), 216 267 (modrá), 216 269 (žlutá)



Obrázek 46: Porovnání vstupního materiálu 124 213 a všech jeho výstupů: 224 235 (oranžová), 224 237 (modrá), 224 233 (žlutá)



Obrázek 47: Porovnání vstupního materiálu 124 205 (oranžová) a všech jeho výstupů: 224 220 (zelená), 224 223 (modrá)

## 9.5 Detekované látky pro ČOV Brno a Drahovice v biouhlech s 5% odpadem z celulózy

Tabulka 43: Shodné sloučeniny ve vstupním materiálu a výstupních biouhlech pro ČOV Brno s 5% odpadem celulózy

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píků			
		Vstup 114 203	214 274	214 276	214 272
2-Heptanone, 6-methyl-	435,864	8 941 360	13 138 009	24 013 916	5 999 950
5H-5-Methyl-6,7-dihydrocyclopentapyrazine	567,332	3 177 606	10 418 671	20 797 986	7 346 651
5-Hepten-2-one, 6-methyl-	456,776	25 917 826	2 490 631	2 372 372	2 510 082
Benzene, (1-propyldecyl)-	910,655	4 336 605	1 712 322	344 578	125 857
Decanal	597,702	2 470 057	11 499 040	24 715 952	8 944 407
Ethanol, 2-(dodecyloxy)-	854,711	567 434	442 998	183 125	908 801
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	408,491	13 211 025	17 631 506	909 121	28 405 664
Isopropyl palmitate	973,592	124 856	137 007	376 100	175 159
Nonanal	535,964	1 009 519	1 606 579	8 675 281	5 500 530
n-Tridecan-1-ol	790,243	1 030 835	705 991	3 004 303	4 337 060
Pyrazine, 2,5-dimethyl-	410,889	30 739 249	37 624 603	75 238 885	26 911 461
Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl-	471,961	5 146 720	26 061 444	51 483 976	25 243 062
Pyrazine, methyl-	350,816	112 619 337	53 712 226	135 719 643	107 091 082
Pyridine	301,465	227 630	45 242 681	20 629 623	21 658 849
Pyridine, 2,6-dimethyl-	390,776	3 469 434	490 406	15 114 039	23 990 654
Pyridine, 2-ethyl-	405,961	9 457 685	9 035 633	19 841 369	22 813 345
Pyridine, 2-methyl-	346,82	2 154 995	34 673 658	75 606 915	96 349 708
Pyridine, 3-methyl-	378,721	7 016 952	21 038 248	184 656	41 965 779
Thiazole, 2-methyl-	339,294	2 665 515	9 075 166	18 589 546	30 971 605

Tabulka 44: Shodné sloučeniny ve výstupních biouhlech pro ČOV Brno s 5% odpadem celulózy

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku		
		214 274	214 276	214 272
2-(3-Pentyl)pyridine	561,272	621 899	7 499 070	411 275
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	496,204	8 986 068	2 460 109	6 744 752
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	406,227	25 996 742	36 837 925	45 386 412
2-Isobutyl-4-methylpyridine	567,466	17 615 254	45 531 302	16 771 372

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku		
		214 274	214 276	214 272
4,8,12-Tetradecatrienal, 5,9,13-trimethyl-	905,061	816 852	1 030 589	696 771
5H-Cyclopentapyrazine, 6,7-dihydro-2,5-dimethyl-	612,887	330 516	1 639 797	254 369
Acetophenone	518,714	840 278	1 392 627	27 642 733
Benzonitrile	463,636	39 300 984	107 773 670	59 430 746
Cyclopentanecarbonitrile, 3-(1-methylethylidene)-	502,797	6 866 739	13 777 231	10 216 622
Cyclopentanone	329,437	4 747 964	5 092 743	1 888 234
Ethylene brassylate	987,778	75 506	172 648	23 652
Glutaric acid, di(isobutyl) ester	788,245	326 481	3 620 082	1 553 889
Hexanenitrile	383,983	372 845	744 090	1 448 461
Isoamyl cyanide	360,140	6 985 742	9 190 905	30 742 018
Methallyl cyanide	314,852	576 251	294 196	317 620
Octanal, 2-(phenylmethylene)-	874,025	724 780	872 365	1 012 262
Pyrazine, ethyl-	413,953	14 501 692	31 412 198	27 045 491
Pyridine, 2-(1-methylethyl)-	438,928	507 114	574 588	708 711
Pyridine, 2,4-dimethyl-	424,542	14 147 725	1 197 736	25 799 848
Pyridine, 2-ethyl-6-methyl-	480,353	53 873	77 710	175 031
Thiazole, 2,4-dimethyl-	392,241	6 426 798	11 004 868	14 155 454
Undecane	532,101	17 624 648	19 329 180	3 552 492

Tabulka 45: Shodné sloučeniny ve vstupním materiálu a výstupních biouhlech pro ČOV Dražovice s 5% odpadem celulózy

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku		
		Vstup 124 207	224 230	224 228
2-Heptanone	391,442	73 201 268	7 311 278	6 320 201
2-Heptanone, 6-methyl-	435,864	18 772 247	6 769 667	3 741 519
2-Hexanone	323,976	4 818 182	4 081 004	296 439
2-Isobutyl-4-methylpyridine	568,331	10 724 330	33 088 117	11 198 602
2-Methyl-1-undecanol	770,596	732 724	49 493	672 510
5-Hepten-2-one, 6-methyl-	456,91	32 138 966	2 943 444	1 786 226
Ambrox	897,668	115 680	116 056	137 984
Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester	855,577	161 846	650 790	954 294
Benzyl nitrile	562,138	7 687 524	2 375 251	1 359 526
Bicyclo[2.2.1]heptan-2-one, 1,7,7-trimethyl-, (1S)-	574,525	3 708 542	871 577	306 680
Decanal	597,702	855 570	14 650 706	5 961 436
Isoamyl cyanide	359,807	2 159 231	31 619 490	17 668 988
Isopropyl palmitate	973,659	451 134	485 511	406 400
Naphthalene, 2-methoxy-	745,687	1 261 834	186 547	113 964
n-Tridecan-1-ol	790,243	4 945 757	6 666 177	12 150 360
Phenol, 3-methyl-	517,049	186 723 305	12 463 205	6 731 586
Pyrazine, 2-ethyl-6-methyl-	468,898	9 573 083	2 814 230	3 743 667
Pyrazine, 3,5-diethyl-2-methyl-	569,73	5 838 427	16 142 575	6 198 148
Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-	521,245	46 893 034	96 668	3 602 549
Pyrazine, methyl-	351,016	113 808 602	100 773 225	117 732 005

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Pocha píku		
		Vstup 124 207	224 230	224 228
Pyridine, 2,6-dimethyl-	392,374	723 825	30 914 717	937 258
Pyridine, 2-ethyl-6-methyl-	481,285	81 042	82 332	90 175
Pyridine, 2-methyl-	346,687	4 858 222	118 749 799	69 265 555
Pyridine, 3-methyl-	378,655	16 654 929	58 755 995	29 441 756
Thiazole, 2-methyl-	339,827	944 210	12 517 414	10 099 703
Toluene	314,985	8 273 620	15 345 947	19 621 682

Tabulka 46: Shodné sloučeniny ve výstupních biouhlech pro ČOV Drahovice s 5% odpadem celulózy

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku	
		224 230	224 228
1H-Indole, 4-methyl-	708,458	1129277	310567
2-(3-Pentyl)pyridine	561,272	432642	256381
2-Acetyl-3-ethylpyrazine	574,925	2339207	843528
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	432,601	7166576	10054345
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	405,961	35765223	32108021
2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-	427,672	4099422	3132345
4,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	466,234	4067403	3535860
5-Cyano-1-pentene	372,461	12606549	596527
5H-5-Methyl-6,7-dihydrocyclopentapyrazine	565,734	17924950	9770614
5H-Cyclopentapyrazine, 6,7-dihydro-2,5-dimethyl-	615,484	372234	152548
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	938,694	34220	76306
Acetophenone	518,648	1470241	29866941
Anethole	649,916	245643	586131
Cyclopentanecarbonitrile, 3-(1-methylethylidene)-	502,664	20317398	7200682
Cyclopentanone	329,171	4506826	6163100
Dichloroacetic acid, nonyl ester	881,551	93721	96057
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	408,358	44919325	48622245
Ethylene brassylate	987,911	34217	24429
Formamide, N,N-dimethyl-	338,961	838097	987960
Heptadecane, 2-methyl-	845,321	1048841	93230
Heptanonitrile	453,113	5979931	3679338
Hexanonitrile	383,716	2020013	1027839
Hexanonitrile, 5-methyl-	429,87	1721801	1095670
Isoxazole, 3,5-dimethyl-	311,122	480580	2216461
Nonanal	535,897	5722721	1714685
Oxazole, trimethyl-	363,137	2045559	1037602
Pentanenitrile	315,851	1755236	1019065
Piperidine, 1-methyl-	323,443	787971	126618
Propanoic acid, 2-propenyl ester	358,342	39127623	24639608
Pyrazine, 2,5-diethyl-	499,6	5911239	85329
Pyrazine, 2,5-dimethyl-	410,756	101510187	90658621
Pyrazine, 2,6-diethyl-	521,911	1285849	1077122
Pyrazine, 2-methyl-6-propyl-	527,239	12807862	5671382

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku	
		224 230	224 228
Pyrazine, ethyl-	413,62	35426027	32573678
Pyridine	300,799	8592801	48349172
Pyridine, 2-(1-methylethyl)-	438,728	1315390	1210055
Pyridine, 2,3,6-trimethyl-	475,091	7083018	4717251
Pyridine, 2-ethyl-	405,295	32779712	16806763
Salicylic acid, 1-methylpropyl ester	877,755	99437	306066
Thiazole, 2,4-dimethyl-	391,975	6256739	3906105
Undecane	532,101	18338427	14555159

## 9.6 Detekované látky pro ČOV Brno a Dražovice v biouhlech s 2% plastů

Tabulka 47: Shodné sloučeniny ve vstupním materiálu a výstupních biouhlech pro ČOV Brno s 2% plastů

Název sloučeniny	Retenční čas (s)	Plocha píku		
		Vstup 114 204	214 280	214 284
2-Heptanone	391,375	36 986 030	392 085	12 689 447
2-Heptanone, 6-methyl-	435,864	11 611 318	19 471 826	56 275 378
2-Hexanone	323,909	2 520 240	477 195	823 776
3-Heptanone	388,844	2 614 415	13 565 560	14 919 192
5H-5-Methyl-6,7-dihydrocyclopentapyrazine	566,600	2 943 215	27 553 160	23 834 227
5-Hepten-2-one, 6-methyl-	456,910	34 460 539	2 848 052	6 382 218
Ambrox	897,735	322 838	158 610	133 807
Benzaldehyde	449,450	776 989 231	88 311 158	85 943 162
Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester	855,710	522 971	1 206 886	545 007
Benzonitrile	463,570	53 111 956	143 821 206	141 229 952
Benzyl nitrile	562,337	14 908 168	17 101 136	25 502 724
Decanal	597,968	11 926 087	47 691 195	13 069 263
Ethanone, 1-(3-methylphenyl)-	593,639	8 310 251	3 883 407	9 132 568
Heptanal	400,433	14 042 031	303 426	326 290
Hexanenitrile	383,583	727 802	1 443 332	1 493 726
Isoamyl cyanide	359,807	182 154	17 023 953	13 649 174
Isopropyl palmitate	973,592	124 022	1 834 277	304 748
Naphthalene, 2-methoxy-	745,687	300 619	147 035	161 282
Nonadecane	845,454	3 146 244	331 327	602 007
Nonanal	536,563	1 285 695	13 729 421	6 554 226
n-Tridecan-1-ol	790,309	2 655 082	11 543 775	5 982 975
Pyrazine, ethyl-	515,984	629 905	45 489 316	50 507 098
Pyrazine, methyl-	350,816	112 322 461	158 233 031	174 409 332
Pyridine	302,731	2 202 308	24 700 808	11 487 495
Pyridine, 2,6-dimethyl-	390,909	1 411 895	37 937 730	2 405 432
Pyridine, 2-ethyl-	405,961	11 714 032	31 150 634	31 956 849
Pyridine, 2-ethyl-6-methyl-	481,618	281 482	518 279	83 192
Pyridine, 3-methyl-	378,921	8 251 008	10 321 780	239 707
Thiazole, 2-methyl-	339,893	954 514	25 740 708	104 792
Toluene	314,719	4 053 338	12 841 293	5 979 053



Tabulka 48: Shodné sloučeniny ve výstupních biouhlech pro ČOV Brno s 2% plastů

Název sloučeniny	Retenční čas	Plocha píku	
		214 280	214 284
1-Buta-1,3-dienyl-pyrrolidine	515,917	7 521 641	10 369 267
1-Dodecanol	741,558	21 819 463	10 709 218
1H-Indole, 4-methyl-	708,325	537 105	2 757 462
1-Propanol, 3-[3-(1-methylethoxy)propoxy]-	611,821	6 224 151	307 239
1-Tetradecyl acetate	968,331	142 678	47 717
2,3-Hexanedione	320,846	3 986 776	401 756
2,6-Diisopropylnaphthalene	867,432	88 454	61 274
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	496,204	20 350 782	3 552 120
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	406,027	35 304 582	46 126 846
2-Isobutyl-4-methylpyridine	567,399	41 220 299	30 418 976
2-Octanone	460,240	149 171	216 811
7,9-Di-tert-butyl-1-oxaspiro(4,5)deca-6,9-diene-2,8-dione	938,627	179 654	33 405
Acetyl valeryl	354,212	1 241 144	1 865 780
Benzene, 1-fluoro-3-methyl-	323,110	2 532 439	3 874 558
Cyclopentanone, 3-methyl-	367,865	4 159 032	4 142 331
Dodecanal	709,523	5 221 499	3 494 132
Epicedrol	826,939	244 826	194 287
Ethanone, 1-(2-pyridinyl)-	494,272	292 584	10 338 794
Ethanone, 1-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-	721,112	563 437	976 420
Ethylene brassylate	987,845	177 506	55 184
Glutaric acid, di(isobutyl) ester	788,378	2 825 824	746 077
Isoxazole, 3,5-dimethyl-	311,189	560 028	549 285
Methallyl cyanide	314,452	341 441	267 039
Phenol, 2-methoxy-	529,570	14 079 532	17 883 954
Pyrazine, 2-(n-propyl)-	477,556	17 549 842	16 873 488
Pyrazine, 2,6-diethyl-	520,113	342 369	30 650
Pyrazine, 2,6-dimethyl-	410,889	113 220 288	109 984 028
Pyridine, 2-(1-methylethyl)-	438,728	1 444 630	887 697
Pyridine, 2,4,6-trimethyl-	475,025	13 309 988	9 389 070
Pyridine, 2,4-dimethyl-	423,410	2 306 423	55 249 631
Pyridine, 3-ethyl-	443,723	1 193 415	112 108 048
Thiazole, 2,4-dimethyl-	391,908	16 529 564	284 964
Tricyclo[4.3.0.0(7,9)]nonane, 2,2,5,5,8,8-hexamethyl-, (1à,6à,7à,9à)-	859,373	194 405	13 760 266
Undecane	532,101	501 089	2 333 835

Tabulka 49: Shodné sloučeniny ve vstupním materiálu a výstupních biouhlech pro ČOV Dražovice s 2% plastů

Název sloučeniny	Retenční čas	Plocha píku		
		Vstup 124 208	226 258	226 260
1H-Indole, 3-methyl-	708,658	56 566 482	4 889 283	1 769 310
2,6-Diisopropylnaphthalene	870,163	463 552	112 581	63 604
2-Heptanone	391,309	45 065 645	12 950 457	10 593 739
2-Hexanone	323,710	2 326 847	275 674	4 576 858

Název sloučeniny	Retenční čas	Plocha píku		
		Vstup 124 208	226 258	226 260
2-Isoamyl-6-methylpyrazine	626,407	5 822 924	4 339 553	3 688 866
2-Isobutyl-3-methylpyrazine	558,408	7 918 420	10 703 063	9 610 126
2-Methyl-1-undecanol	771,062	655 281	710 733	34 531
4,7-Methano-1H-indenol, hexahydro-	653,047	90 110 950	3 933 262	2 748 301
5-Hepten-2-one, 6-methyl-	456,776	12 068 048	1 426 467	2 901 691
Diphenyl ether	716,916	1 633 814	155 949	104 178
Disulfide, dimethyl	301,399	3 035 354	489 108	399 976
Ethylene brassylate	988,045	334 136	57 352	52 290
Isopropyl palmitate	974,192	49 418 342	742 952	816 741
Naphthalene, 2-methoxy-	745,820	1 772 399	280 894	168 135
Nonadecane	1002,960	114 283	741 511	104 623
n-Tridecan-1-ol	790,842	42 051 221	9 812 490	8 777 767
Pyrazine, 2,5-dimethyl-3-(2-methylpropyl)-	596,237	5 580 553	2 998 407	3 117 432
Pyrazine, 2-ethyl-3-methyl-	472,627	508 912	41 140 765	8 323 104
Pyrazine, 3,5-diethyl-2-methyl-	569,863	2 428 174	4 422 622	1 913 570
Pyrazine, 3-ethyl-2,5-dimethyl-	522,577	20 554 598	13 580 773	12 626 332
Pyrazine, methyl-	350,882	40 371 550	92 996 826	49 906 502
Pyridine	301,732	7 744 655	4 916 949	16 552 083
Pyridine, 2,6-dimethyl-	390,776	429 890	36 270 547	13 869 344
Pyridine, 2-ethyl-	406,360	4 891 653	36 284 499	16 388 996
Pyridine, 2-methyl-	347,552	216 478	143 557 233	55 130 992
Pyridine, 3-methyl-	379,654	3 018 828	65 876 509	25 680 536

Tabulka 50: Shodné sloučeniny ve výstupních biouhlech pro ČOV Dražovice s 2% plastů

Název sloučeniny	Retenční čas	Plocha píku	
		226 258	226 260
1H-Cycloprop[e]azulen-4-ol, decahydro-1,1,4,7-tetramethyl-, [1aR-(1a,4a,4a,7a,7a,7b)]-	817,216	103 225	156 890
2-(3-Pentyl)pyridine	561,338	754 004	3 144 058
2-Cyclopenten-1-one, 2,3-dimethyl-	496,137	9 323 670	9 689 545
2-Cyclopenten-1-one, 2-methyl-	405,961	22 093 308	22 045 295
2-Cyclopenten-1-one, 3,4-dimethyl-	432,667	4 106 176	4 119 236
2-Heptanone, 6-methyl-	435,797	3 535 093	3 179 707
3-Penten-2-one, 4-(2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-yl)-	750,149	378 154	360 047
4,4-Dimethyl-2-cyclopenten-1-one	466,300	2 898 878	3 221 646
5-Cyano-1-pentene	372,527	2 967 070	641 387
Acetophenone	518,182	35 387 738	14 518 277
Benzaldehyde, oxime, (Z)-	463,436	72 059 123	40 684 677
Benzoic acid, 2-ethylhexyl ester	855,910	801 964	382 369
Benzoic acid, 2-hydroxy-, pentyl ester	779,387	369 457	305 479
Benzonitrile, 2-methyl-	562,071	2 379 653	1 514 243
Benzoyl isothiocyanate	455,644	87 948	1 789 066
Butane, 2,2,3,3-tetramethyl-	304,862	5 443 413	5 263 925
Cedrol	827,006	261 453	252 275

Název sloučeniny	Retenční čas	Plocha píku	
		226 258	226 260
Cyclohexanol, 4-(1,1-dimethylethyl)-, trans-	611,954	175 480	1 314 271
Cyclopentanecarbonitrile, 3-(1-methylethylidene)-	502,730	18 491 346	14 411 756
Cyclopentanone	329,038	3 912 533	2 199 300
Ethanone, 1-(2-furanyl)-	408,358	51 497 928	26 857 998
Formamide, N,N-dimethyl-	338,295	668 427	1 226 606
Glutaric acid, di(isobutyl) ester	788,511	1 136 481	409 179
Heptanonitrile	453,113	7 101 258	4 413 936
Hexanenitrile, 5-methyl-	429,803	1 445 936	1 086 275
Isoamyl cyanide	359,807	89 491 536	21 204 945
Isoxazole, 3,5-dimethyl-	311,056	2 560 951	38 131
Methallyl cyanide	314,519	409 403	1 394 683
Oxazole, trimethyl-	363,004	1 850 117	1 280 491
Oxirane, tetradecyl-	896,603	121 234	206 643
Pentanenitrile	315,851	1 545 025	7 288 226
Propanoic acid, 2-propenyl ester	358,408	35 319 882	660 276
Pyrazine, 2,3-dimethyl-	415,285	19 210 124	1 318 249
Pyrazine, 2,5-diethyl-	499,667	92 776	67 956
Pyrazine, 2,6-diethyl-	521,845	1 102 421	765 702
Pyrazine, ethyl-	413,553	27 982 360	16 533 816
Pyridine, 2-(1-methylethyl)-	438,661	1 207 685	1 395 262
Pyridine, 2,3-dimethyl-	433,267	5 990 366	12 490 564
Pyridine, 2,4-dimethyl-	567,466	23 428 364	70 640
Pyridine, 2-ethyl-4,6-dimethyl-	513,120	13 078 142	3 402 540
Pyridine, 2-ethyl-6-methyl-	480,220	92 696	7 922 060
Pyridine, 3-ethyl-	444,056	221 075	1 627 069
Thiazole, 2,4-dimethyl-	391,775	11 203 864	2 986 222
Thiazole, 2-methyl-	339,294	10 546 918	5 179 777
Toluene	314,852	16 684 545	23 199 975
Undecane	532,168	40 714 967	10 417 543