

UNIVERZITA SV. CYRILA A METODA V TRNAVE

Fakulta prírodných vied

Katedra ekochémie a rádioekológie

RNDr. Anna Šuňovská

**CHARAKTERIZÁCIA VIAZANIA A MOBILITY
KOVOV A XENOBIOTÍK V PRIETOKOVÝCH A PÔDNYCH
BIOSYSTÉMOCH**

Autoreferát dizertačnej práce

Trnava, 2016

UNIVERZITA SV. CYRILA A METODA V TRNAVE

Fakulta prírodných vied

Katedra ekochémie a rádioekológie

RNDr. Anna Šuňovská

**CHARAKTERIZÁCIA VIAZANIA A MOBILITY
KOVOV A XENOBIOTÍK V PRIETOKOVÝCH A PÔDNYCH
BIOSYSTÉMOCH**

Autoreferát dizertačnej práce
na získanie vedecko-akademickej hodnosti *Philosophiae Doctor*
v odbore 4.1.17 *Analytická chémia*,
v študijnom programe *Aplikovaná analytická a bioanalytická chémia*

Trnava, 2016

Dizertačná práca bola vypracovaná v externej forme doktorandského štúdia na Katedre ekochémie a rádioekológie, Fakulty prírodných vied, Univerzity sv. Cyrila a Metoda v Trnave.

Predkladateľ: **RNDr. Anna Šuňovská**
Katedra ekochémie a rádioekológie
Fakulta prírodných vied UCM v Trnave
Nám. J. Herdu 2, 917 01 Trnava

Školiteľ: **RNDr. Miroslav Horník, PhD.**
Katedra ekochémie a rádioekológie
Fakulta prírodných vied UCM v Trnave
Nám. J. Herdu 2, 917 01 Trnava

Oponenti: **prof. RNDr. Jana Kaduková, PhD.**
Univerzita Pavla Jozefa Šafárika v Košiciach
Prírodovedecká fakulta
Katedra mikrobiológie
Šrobárová 2, 041 54 Košice

doc. Dr. Ing. Pavel Kuráň
Univerzita Jana Evangelisty Purkyně v Ústí nad Labem
Fakulta životního prostředí
Katedra technických věd
Dr. Horákovéj 4, 400 07 Ústí nad Labem
Česká republika

Autoreferát bol rozoslaný dňa

Obhajoba dizertačnej práce sa koná dňa **30. 8. 2016 o 10:30 hod.** pred komisiou pre obhajobu dizertačných prác v študijnom programe doktorandského štúdia *Aplikovaná analytická a bioanalytická chémia* na Katedre chémie, Fakulty prírodných vied UCM v Trnave, Hajdóczyho ulica.

Predseda odborovej komisie:

prof. Ing. Jozef Lehotay, DrSc.
Fakulta prírodných vied UCM v Trnave
Nám. J. Herdu 2, 917 01 Trnava

1 ÚVOD

Predkladaná dizertačná práca si dáva za cieľ prispieť k rozvoju uplatňovania analytických nástrojov a prístupov pri charakterizácii viazania a mobility ťažkých kovov a organických látok (xenobiotík) v prietokových a pôdných biosystémoch. Tento hlavný cieľ je v súlade so zameraním študijného programu *Aplikovaná analytická a bioanalytická chémia* i s vedeckou orientáciou a aktuálne riešenými vedeckými projektmi Katedry ekochémie a rádioekológie Fakulty prírodných vied UCM v Trnave.

Dizertačná práca upriamuje svoju pozornosť predovšetkým na riešenie environmentálnych otázok týkajúcich sa hľadania a uplatnenia nových, alternatívnych sorbentov biologického pôvodu pri odstraňovaní toxických ťažkých kovov a organických xenobiotík typu syntetických farbív z prostredia kontaminovaných alebo odpadových vôd. Zvýšenú pozornosť venuje využitiu matematických modelov pri opise procesov viazania uvedených kontaminantov pomocou (bio)sorbentov najmä za podmienok prietokových kolónových systémov s cieľom získania parametrov, ktoré môžu prispieť k optimalizácii týchto systémov z pohľadu ich návrhu, usporiadania, vplyvu prostredia a podmienok ich prevádzky na ich sorpčnú kapacitu pre daný kontaminant.

Zaoberá sa možnosťami uplatnenia metód viacrozmernej analýzy (zhlukovej analýzy a analýzy hlavných komponentov) pri charakterizácii procesov viazania syntetických farbív riečnymi sedimentmi v zmysle hľadania vzťahov medzi sorpčno-desorpčnými premennými opisujúcimi pevnosť väzby a parametrami definujúcimi fyzikálno-chemické charakteristiky riečnych sedimentov a vodného prostredia, ako aj podobností medzi študovanými sedimentmi a vodným prostredím.

Taktiež sa v práci venovala pozornosť návrhu a využitiu laboratórneho lyzimetrického systému pri analýze a bilancovaní mobility kovov v pôdnom biosystéme: pôda \leftrightarrow pôdny roztok \leftrightarrow rastlina pri riešení otázok týkajúcich sa životného prostredia, ale aj poľnohospodárskej produkcie.

2 PREHĽAD SÚČASNÉHO STAVU PROBLEMATIKY

V posledných desaťročiach sa do životného prostredia v dôsledku nárastu populácie, industrializácie, banskej a poľnohospodárskej činnosti, ako aj zvyšujúcej sa spotreby vody uvoľňuje značné množstvo rôznych znečisťujúcich látok ako napr. ťažké kovy, syntetické farbivá, polycyklické aromatické uhľovodíky, fenoly, pesticídy, tenzidy.

Pri odstraňovaní ťažkých kovov alebo syntetických farbív z kontaminovaných alebo odpadových vôd sa používajú rôzne konvenčné technológie založené na fyzikálno-chemických princípoch (adsorpcia, iónová výmena, precipitácia, koagulácia, reverzná osmóza, oxidácia, membránová filtrácia, ozonizácia, elektrodialýza). Avšak uvedené technológie sa vyznačujú vysokými finančnými nákladmi, nedostatočnou účinnosťou, tvorbou vedľajších produktov, nízkou špecificitou, a pracovnou náročnosťou.

V súčasnosti narastá záujem o vývoj environmentálne prijateľných, finančne nenáročných, účinných, nekonvenčných, alternatívnych metód. Do popredia sa dostávajú metódy využívajúce pri odstraňovaní kontaminantov z odpadových alebo kontaminovaných vôd biologické systémy. Jednou z takýchto metód je aj (bio)sorpcia. Môže byť definovaná ako pasívny príjem znečisťujúcich látok z kontaminovaných alebo odpadových vôd mŕtvymi alebo metabolicky neaktívnymi biologickými materiálmi prostredníctvom rôznych fyzikálno-chemických mechanizmov zahŕňajúcich fyzikálnu sorpciu, iónovú výmenu, chelatáciu, komplexáciu a mikroprecipitáciu. Vzhľadom k tomu, že biosorpcia zahŕňa na metabolizme nezávislé procesy prebiehajúce predovšetkým na bunkovej stene, mechanizmy zodpovedné za viazanie kontaminantov sa líšia v závislosti od typu biomasy, resp. bunkového povrchu sorbentu [1]. V sorpčných procesoch boli použité rôzne druhy ľahko dostupných a lacných biomás ako napr. baktérie [2, 3], kvasinky [4, 5], vláknité huby [6, 7], riasy [8, 9], vodné machy a rastliny [10-12] a odpadová poľnohospodárska biomasa [13-15].

Územie Slovenskej republiky sa zaraďuje medzi najvýznamnejšie rezervoáre pitnej vody v Európe. Z tohto dôvodu je dôležité neustále realizovať monitoring kvality životného prostredia i podporovať

a realizovať výskum zameraný na hodnotenie transportu a mobility organických a anorganických látok z kontaminovaných pôd, vodných systémov a sedimentov do zásob podzemných vôd. V tomto smere by bolo vhodné realizovať štúdie zamerané na predikciu správania sa organických xenobiotík a ťažkých kovov v životnom prostredí v závislosti od komplexného zhodnotenia vplyvu prostredia a fyzikálno-chemických vlastností jednotlivých zložiek životného prostredia (pôdnych a vodných systémov) využitím metód viacrozmerných analýz, ako aj na druhej strane zamerať výskum na správania sa takýchto kontaminantov v uvedených zložkách prostredia, a to najlepšie prostredníctvom experimentálnych systémov imitujúcich reálne podmienky (napr. lyzimetrické zariadenia).

Lyzimetrické zariadenia predstavujú v súčasnosti významný nástroj pre skúmanie súvislostí a riešenie problémov predovšetkým v oblasti trvalo udržateľného rozvoja poľnohospodárstva, ale i v oblasti štúdia a predikcie vplyvov globálnych klimatických zmien. Pomocou lyzimetrov je možné skúmať vplyv používania hnojív a rôznych chemikálií na stav pôdy, podzemnej vody i na rast rastlín v študovanej pôde. Lyzimetre sa s úspechom využívajú na sledovanie a stanovovanie prenosových faktorov u toxických alebo rizikových látok a kovov v prírodných podmienkach. Majú veľkú perspektívu aj v prípade vývoja a rozvoja alternatívnych remediačných metód, akými sú napr. fytoimediačné prístupy.

3 CIELE DIZERTAČNEJ PRÁCE

Cieľom predkladanej dizertačnej práce bolo:

- Pripraviť a charakterizovať alternatívne sorbenty biologického pôvodu predovšetkým z pohľadu predikcie ich sorpčných kapacít viazania Cd a syntetických farbív tioflavínu T (TT), malachitovej zelenej (MZ) alebo metylénovej modrej (MM) za využitia matematického modelovania a zhodnotiť možnosti chemickej desorpcie Cd a uvedených syntetických farbív s cieľom regenerácie pripravených sorbentov;
- Aplikovať metódy viacrozmernej analýzy pri hodnotení procesov viazania xenobiotík v zmysle hľadania vzťahov medzi sorpčno-desorpčnými premennými opisujúcimi pevnosť väzby a parametrami definujúcimi fyzikálno-chemické charakteristiky riečnych sedimentov a prostredia reálnych alebo modelových vôd;
- Navrhnuť a uplatniť laboratórny lyzimetrický systém pri analýze a bilancovaní mobility kovov v pôdnom biosystéme: pôda \leftrightarrow pôdny roztok \leftrightarrow rastlina v rámci hodnotenia aplikovateľnosti pôdneho aditíva odvodeného od čistiarenských kalov pri remediácii a rekultivácii kontaminovaných alebo inak degradovaných pôd, ako aj pre účely špecifickej rastlinnej produkcie (napr. pestovanie energetických plodín).

4 MATERIÁL A METÓDY

4.1 Sorbenty biologického pôvodu, vzorky riečnych sedimentov, pôdnych aditív a pôd

Ako alternatívne sorbenty biologického pôvodu sa v práci použila biomasa mikrorias *Chlorella pyrenoidosa* (v tabletkovej forme ako výživový doplnok), sladkovodného machu *Vesicularia dubyana* (z umelých nádrží firmy Rataj a syn, ČR) a odpadovej biomasy chmeľu *Humulus lupulus* L. (Osvaldov klon 72, genotyp K-72/6/13 z Výskumného ústavu rastlinnej výroby (VÚRV) a odroda Bohemie z Chmelárskeho inštitútu, s.r.o. Žatec, ČR).

Odber riečnych sedimentov sa realizoval v rámci spádového územia jadrových elektrární v Jaslovských Bohuniciach – z rieky Dudváh, Váh a z vodnej nádrže Kráľová pri Šali. Pre porovnanie a rozšírenie študovaných objektov sa v experimentoch použili aj vzorky týchto sedimentov premyté v deionizovanej vode alebo v roztoku $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl ako aj chemicky čistený morský piesok.

V rámci odberov sedimentov sa uskutočnil aj odber vzoriek vôd z povrchu hladiny riek Váh a Dudváh. Okrem reálnych riečnych vôd sa v práci ako modelové vody použili syntetické vody imitujúce zloženie vôd v sladkovodných jazerách Seathwaite Tarn, Esthwaite a Rostherne Mere (Lancashire) vo Veľkej Británii [16], komerčne dostupné minerálne vôd (Rajec, Mitická) a syntetická odpadová voda [17].

Poľnohospodársky využívaná pôda použitá v lyzimetrických experimentoch bola odobraná z experimentálnych poličok Výskumného pracoviska v Borovciach patriaceho VÚRV v Piešťanoch.

Pôdne aditívum použité v lyzimetrických experimentoch sa pripravilo vzájomným zmiešaním čistiarenského kalu z čističky odpadových vôd pri Győri v Maďarsku a poľnohospodárskej odpadovej biomasy (rozdrvené kukuričné klasy a odpady z mlynárskeho priemyslu) v objemovom pomere 1 : 1,5 za použitia malokapacitného granulačného zariadenia navrhnutého Agentúrou Energia (Budapešť, H).

4.2 Fyzikálno-chemická charakterizácia študovaných matric

Študované matrice (sorbenty biologického pôvodu, riečne sedimenty, pôdne aditívum, pôda) boli podrobené fyzikálno – chemickej charakterizácii v zmysle predikcie zastúpenia funkčných skupín na povrchu uvedených matric a hodnoty pH_{zpc} (potenciometrická titrácia podľa postupu opísaného autormi ZHANG a kol. [18] a modelovací program ProtoFit), stanovenia kationovej výmennej kapacity [19], hodnôt pH [20], kapacity zadržiavania vody, celkového organického uhlíka a prvkového zloženia (Štátny geologický ústav Dionýza Štúra v Spišskej Novej Vsi) a stanovenie prístupného množstva Zn a Cu (jednokrokové extrakčné postupy podľa Mehlicha, [21]).

Vzorky reálnych riečnych a modelových vôd boli podrobené fyzikálno – chemickej charakterizácii v zmysle stanovenia hodnôt pH, vodivosti, tvrdosti vody [22], zastúpenia rozpustných látok [23], prítomnosti organických látok [24], aniónov (iónová chromatografia), ťažkých kovov (stripovacia voltampérometria- Regionálny úrad verejného zdravotníctva v Trnave)

4.3 Charakterizácia viazania kovov a syntetických farbív študovanými matricami za podmienok vsádzkových systémov

Experimenty zamerané na hodnotenie sorpcie kationových farbív MZ a TT suchou biomasou mikrorias (*C. pyrenoidosa*); MM a TT odpadovou biomasou chmeľu (*H. lupulus* L.); MM a TT v riečnych sedimentoch a morskom piesku; Cd biomasou machu (*V. dubyana*) a chmeľu; alebo Cd a Pb čistiarenským kalom (ČK) a pôdnym aditívom odvodeným od ČK (PA) za podmienok vsádzkových biosystémov sa realizovali v Erlenmeyerových bankách obsahujúcich jedno- alebo dvojzložkové roztoky uvedených farbív alebo Cd a Pb o známej koncentrácii, resp. ^{109}Cd rádioaktívite, hodnote pH a presne definované množstvo študovanej matrice. Interakcia prebiehala za miešania (250 min^{-1}) pri $25\text{ }^{\circ}\text{C}$. V pravidelných časových intervaloch a/alebo na konci experimentu sa z baniek odoberali alikvotné vzorky roztoku, ktoré sa v prípade potreby odstredili ($5\ 000\text{ min}^{-1}$; 5 min). Následne boli vzorky analyzované z pohľadu zostatkovej koncentrácie farbív alebo Pb, resp. rádioaktivity ^{109}Cd .

Získané rovnovážne údaje charakterizujúce sorpciu kovov a syntetických farbív študovanými matricami za podmienok vsádzkových systémov boli analyzované pomocou modelov adsorpčných izoterm podľa Langmuira [25] a Freundlicha [26]. Pri opise závislosti medzi špecifickou sorpciou kovov alebo syntetických farbív Q_{eq} (v mg/g alebo v $\mu\text{mol/g}$) a ich zostatkovou koncentráciou v roztoku C_{eq} (v mg/dm^3 alebo v $\mu\text{mol/dm}^3$) bola využitá nelineárna regresná analýza.

4.4 Charakterizácia viazania kovov a syntetických farbív študovanými matricami za podmienok prietokových systémov

Experimenty zamerané na štúdium procesov sorpcie syntetických farbív MZ a TT suchou biomasou mikrorias (*C. pyrenoidosa*) alebo sorpcie Cd suchou biomasou machu (*V. dubyana*) za podmienok prietokových systémov sa uskutočnili v sklenených kolónach s vnútorným priemerom 0,8 cm a výškou náplne v prípade biomasy mikrorias pasívne imobilizovanej v polyuretánovej pene 3 cm a v prípade voľne umiestnenej biomasy machu 21 cm. Jedno- alebo dvojzložkové roztoky farbív/Cd o známej

koncentracii, resp. rádioaktivity ^{109}Cd prechádzali kolónou cez biomasu sorbentov kontinuálne v spádovom režime (*angl.* down-flow mode) za konštantnej rýchlosti prietoku roztoku zabezpečovanej peristaltickým čerpadlom. Vzorky roztokov vytekajúce z kolóny boli v pravidelných časových intervaloch a objeme zachytávané pomocou zberača frakcií a následne analyzované z pohľadu zostatkovej koncentrácie farbív, resp. rádioaktivity ^{109}Cd v roztoku a hodnoty pH.

Získané údaje v podobe pomeru koncentrácie farbiva/Cd na výstupe z kolóny (C_o) ku koncentracii farbiva/Cd na vstupe do kolóny (C_i) v závislosti od času t alebo objemu roztoku vytekajúceho zo systému V_{eff} sa opísali pomocou matematických modelov podľa Bohart-Adamsa [27], Clarka [28], Yoon-Nelsona [29] alebo Thomasa [30] a MDR modelu [31] v ich nelineárnych formách.

4.5 Analýza mobility Zn a Cu v pôdnych biosystémoch za využitia laboratórneho lyzimetra

Do nami navrhnutého laboratórneho lyzimetra sa osadilo 35 kg poľnohospodársky využívannej pôda (such. hm.; podiel vody max. 2,1 %) z experimentálnych políčok VÚRV v Borovciach a to postupne po 10 cm hrubých vrstvách vo vertikálnom smere tak, ako sa prirodzene vyskytovala v danom prostredí. Do 1. vrstvy pôdy sa pridalo pôdne aditívum odvodené od čistiarenského kalu v hmotnostnom pomere 1 : 68 k celkovej hmotnosti pôdy v lyzimetri, čo predstavovalo aplikáciu 35 t čistiarenského kalu na 1 ha. Po prvom zalievaní takto vytvoreného pôdneho stĺpca syntetickou dažďovou vodou [32] sa celý systém nechal ustáliť za podmienok definovaných rastovou komorou pre kultiváciu rastlín. Po 2 dňoch sa do pôdy zasadilo 5 sadeníc rastlín trsteníka (*A. donax* L.), ktoré sa kultivovali v rastovej komore počas 26 dní. Za uvedený čas sa uskutočnilo 12 zalievání pôdneho stĺpca syntetickou dažďovou vodou a 10 odsávaní pôdneho eluátu, ktorý bol analyzovaný v zmysle stanovenia hodnoty pH a vodivosti, tvrdosti vody ($C_{\text{Ca+Mg}}$), zastúpenia rozpustných látok (RL) a študovaných kovov Cu a Zn. Počas trvania experimentu sa uskutočňovalo váženie celého systému, nepretržitá analýza pôdnej vlhkosti a teploty, ako aj analýza vlhkosti a teploty v kultivačnej časti lyzimetra. Na konci experimentu sa rastliny trsteníka z lyzimetra vybrali a po ich rozdelení na koreň, stonku a listy sa nechali jednotlivé časti rastlín vysušiť pri 60 °C počas 48 h. Vzorky rastlinných častí sa po ich zhomogenizovaní zmineralizovali a v získaných mineralizátoch sa stanovila koncentrácia Zn a Cu. Vzorky pôd odoberané z lyzimetra na konci experimentu postupne po 10 cm hrubých vrstvách, tak ako sa doňho vložili na začiatku experimentu, boli podrobené analýze v zmysle stanovenia prístupného množstva Zn a Cu jedнокrokovou extrakciou, ako aj stanovenia celkového zastúpenia Zn a Cu rovnakým spôsobom ako v prípade analyzovaných rastlinných vzoriek.

4.6 Analytické metódy a prístupy využité v experimentoch

Stanovenie koncentrácie farbív v roztokoch sa realizovalo pomocou UV-VIS spektrofotometra pri vlnových dĺžkach $\lambda_{max} = 619$ nm (MZ), $\lambda_{max} = 650$ nm (MM) alebo $\lambda_{max} = 412$ nm (TT).

Pre stanovenie objemovej rádioaktivity (Bq/cm^3) modelových roztokov alebo špecifickej rádioaktivity (Bq/g ; such. hm.) tuhých vzoriek z pohľadu zastúpenia ^{109}Cd sa použil scintilačný gamaspektrometer so studňovým kryštálom NaI(Tl) a vyhodnocovací program ScintiVision-32 (Ortec, USA).

Stanovenie koncentrácie kovov Zn, Cu a Pb v kvapalných alebo tuhých vzorkách sa uskutočnilo pomocou dvojlúčového atómového absorpčného spektrometra s elektrotermickým alebo plameňovým spôsobom atomizácie (AA-7000 Shimadzu, JAP).

Aplikované metódy viacrozmernej analýzy – zhuková analýza (CA) a analýza hlavných komponentov (PCA) pri analýze a hodnotení vzájomných vzťahov medzi parametrami opisujúcimi procesy viazania a uvoľňovania farbív v/z riečnych sedimentov, fyzikálno-chemické vlastností sedimentov a modelových alebo reálnych vôd boli uskutočnené prostredníctvom programu STATGRAPHICS Centurion ver. 15.2.11 (StatPoint, Inc., USA).

Pri predikcii kvalitatívneho a kvantitatívneho zastúpenia iónových foriem Cd v použitých modelových roztokoch sa použil modelovací program MINEQL+.

5 VÝSLEDKY A DISKUSIA

5.1 Charakterizácia procesov sorpcie Cd a syntetických farbív za podmienok vsádzkových systémov a vplyvu prostredia na tieto procesy

(Bio)sorbent odvodený od biomasy sladkovodného machu Vesicularia dubyana

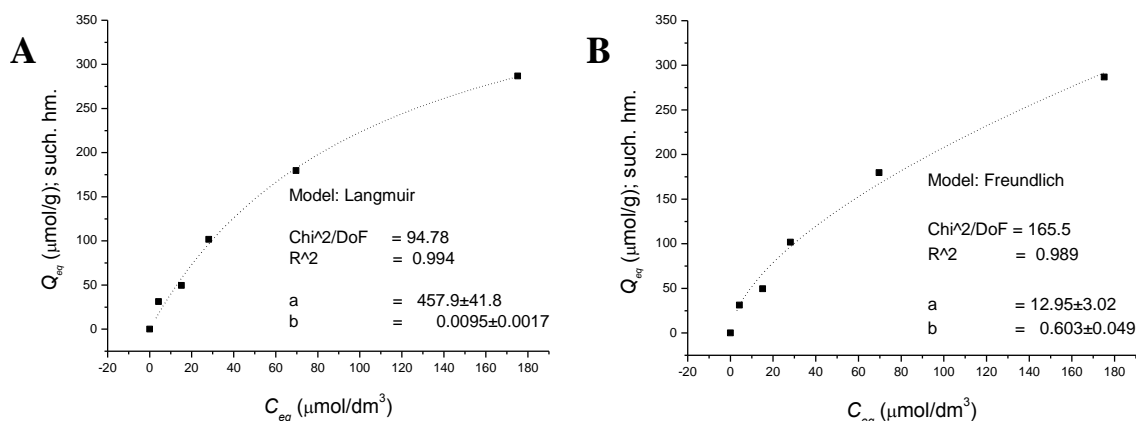
Pri štúdiu kinetiky sorpcie Cd suchou biomasou machu ($0,5 \text{ g/dm}^3$ such. hm.) pri počiatkovej koncentrácii roztoku CdCl_2 v rozmedzí $20 - 320 \text{ } \mu\text{mol/dm}^3$ a hodnote pH 4 za podmienok vsádzkového systému sa zistilo, že sa jednalo o rýchly proces s dosiahnutím koncentračnej rovnováhy počas prvých 60 min interakcie, a to pri všetkých študovaných koncentráciách roztoku CdCl_2 .

Medzi faktory, ktoré výrazne ovplyvňujú sorpčné procesy, a teda sorpčnú kapacitu sorbentov, ako aj chemickú špeciáciu kovov v roztoku patrí hodnota pH. Maximálna sorpcia Cd Q ($280 \text{ } \mu\text{mol/g}$; such. hm.) sa dosiahla pri počiatkovej hodnote pH_0 v rozmedzí $4 - 8$. Pri hodnote pH_0 3 došlo k zníženiu sorpcie Cd o 65 %. Minimálna sorpcia Cd ($3 \text{ } \mu\text{mol/g}$; such. hm.) bola pozorovaná v prípade počiatkovej hodnoty pH_0 2. Pomocou modelovacieho programu MINEQL+ sa pri koncentrácii $320 \text{ } \mu\text{mol/dm}^3$ CdCl_2 v deionizovanej vode, teplote $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ a v rozmedzí pH $4 - 7$ zistila prítomnosť Cd prevažne vo forme Cd^{2+} iónov ($> 95 \%$) s menším zastúpením CdCl^+ formy. Dospeli sme teda k záveru, že zvyšujúca sa koncentrácia Cl^- iónov v prostredí bude spôsobovať zvyšovanie zastúpenia CdCl^+ komplexov v roztokoch. V nadväznosti na tento fakt sa uskutočnili experimenty zamerané na štúdium vplyvu zmeny špeciácie Cd danej prítomnosťou rôznych koncentrácií NaCl na sorpciu Cd suchou biomasou machu. Zistilo sa, že zvyšujúca sa koncentrácia NaCl v roztoku obsahujúceho $20 \text{ } \mu\text{mol/dm}^3$ CdCl_2 pri pH 4 viedla k poklesu zastúpenie Cd^{2+} formy z 99 % na 46 % najmä v prospech formy CdCl^+ , dôsledkom čoho došlo aj k poklesu sorpcie Cd. Z uvedených výsledkov vyplýva, že špeciácia kovov bude zohrávať významnú úlohu nielen v sorpčných procesoch, ale aj pri odstraňovaní kovov z odpadových alebo kontaminovaných vôd pomocou (bio)sorbentov.

Potenciometrická titrácia odhalila na povrchu biomasy machu prítomnosť funkčných skupín COOH, PO_3H_2 , NH_2 a OH. Navyše, modelovací program ProtoFit umožnil predikovať pK_a hodnoty funkčných skupín na povrchu biomasy machu, koncentrácie väzbových miest c_{An} pre každý predikovaný typ funkčnej skupiny ako aj hodnotu celkového nulového náboj pH_{zpc} (10,2).

Zaujímavým zistením bolo, že teplota nemala významný vplyv na sorpciu Cd. V rozmedzí teplôt $8 - 40 \text{ } ^\circ\text{C}$ sa sorpcia Cd zvyšovala iba minimálne, a to z hodnoty $250 \text{ } \mu\text{mol/g}$ (such. hm.) zistenej pri teplote $8 \text{ } ^\circ\text{C}$ na hodnotu $285 \text{ } \mu\text{mol/g}$ (such. hm.) pri teplote $40 \text{ } ^\circ\text{C}$. Pri štúdiu vplyvu koncentrácie suchej biomasy machu (v rozmedzí $0,25 - 2 \text{ g/dm}^3$) na sorpčné procesy sa zistilo, že množstvo viazaného Cd vyjadrené v %-tách z celkového množstva Cd v roztoku sa zvyšovalo so stúpajúcou koncentráciou biomasy, avšak špecifická sorpcia vyjadrená v $\mu\text{mol/g}$ (such. hm.) klesala. V prípade roztokoch obsahujúcich počiatkové koncentrácie CdCl_2 v rozmedzí $20 - 320 \text{ } \mu\text{mol/dm}^3$ sa zistilo, že percentuálny podiel viazaného Cd lineárne klesal so stúpajúcou počiatkovou koncentráciou CdCl_2 , avšak špecifická sorpcia (v $\mu\text{mol/g}$; such. hm.) naopak lineárne stúpala.

Keďže sa experimenty zamerané na štúdium vplyvu počiatkovej koncentrácie CdCl_2 na sorpciu CdCl_2 biomasou machu realizovali pri konštantnej teplote a počas doby, kedy sa dosiahla koncentračná rovnováha, bolo možné získať údaje v podobe závislosti medzi rovnovážnou špecifickou sorpciou CdCl_2 Q_{eq} (v $\mu\text{mol/g}$; such. hm.) a rovnovážnou koncentráciou CdCl_2 v roztoku C_{eq} (v $\mu\text{mol/dm}^3$) opísať pomocou matematických modelov adsorpčných izoteriem podľa Langmuira a Freundlicha v ich nelineárnych formách (Obr. 1). Na základe zistených koeficientov determinácie (R^2) je evidentné, že procesy sorpcie Cd biomasou machu boli lepšie opísateľné pomocou adsorpčnej izotermy podľa Langmuira ($R^2 = 0,994$) ako podľa Freundlicha ($R^2 = 0,989$). Adsorpčná izoterma podľa Langmuira ponúka vo svojej rovnici parameter Q_{max} (maximálne dosiahnuteľná špecifická sorpcia), na základe ktorého je možné kvantifikovať sorpčnú kapacitu použitého sorbentu, ako aj afinitu väzby medzi sorbátom a sorbentom. V prípade biomasy machu sa zistila hodnota Q_{max} $458 \text{ } \mu\text{mol/g}$ (such. hm.).



Obr. 1: Opis údajov charakterizujúcich závislosť Q_{eq} vs. C_{eq} pomocou adsorpčných izoteriem podľa Langmuira (A) a Freundlicha (B). Sorpcia Cd suchou biomasou machu (*V. dubyana*) po 24 h interakcie za miešania (250 min^{-1}) pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a $\text{pH} = 4,0$. Výsledky reprezentujú aritmetický priemer z troch nezávislých experimentov.

(Bio)sorbent odvodený od odpadovej biomasy chmeľu *Humulus lupulus L.*

Aj prípade (bio)sorbentu pripraveného z odpadovej biomasy chmeľu sa v prvom kroku študovala kinetika procesu sorpcie Cd suchou biomasou listov, stoniek a koreňov chmeľu (odroda Osvaldov klon 72) z modelových roztokov za podmienok vsádzkového systému. Zistilo sa, že išlo o dvojfázový proces, kedy prvú, rýchlu fázu je možné pripísať sorpcii Cd^{2+} kationov z roztoku na povrch biomasy chmeľu. Druhá, pomalšia fáza, trvajúca približne 30 min, pravdepodobne súvisela s napučívaním suchej biomasy a bola reprezentovaná difúznym procesom prebiehajúcim v smere z povrchu do vnútro-časticových miest (bio)sorbentu.

Najvyššie hodnoty sorpčnej kapacity sa dosiahli v prípade biomasy listov pri počiatočnej koncentrácii $10\,000 \text{ } \mu\text{mol/dm}^3$ CdCl_2 . Vo všeobecnosti sorpcia Cd biomasou chmeľu stúpala so zvyšujúcou sa počiatočnou koncentráciou CdCl_2 v rozmedzí $10 - 10\,000 \text{ } \mu\text{mol/dm}^3$. V prípade biomasy listov sa medzi sorpciou Q a počiatočnou koncentráciou CdCl_2 zistila lineárna závislosť ($R^2 = 0,999$). Z toho vyplýva, že ani pri najvyššej počiatočnej koncentrácii CdCl_2 nedošlo k nasýteniu biomasy listov kationmi Cd^{2+} . Avšak, v prípade biomasy stoniek a koreňov sa uvedená lineárna závislosť nezistila. Aj na základe týchto výsledkov je možné predpokladať, že jednotlivé rastlinné orgány sa odlišujú nielen štruktúrou, ale aj materiálovým zložením predovšetkým vo väzbe na funkčné skupiny potenciálne zapojené pri viazaní kovov. Z tohto dôvodu sa uskutočnilo porovnanie sorpčných charakteristík biomasy listov, stoniek a koreňov chmeľu pre Cd, pričom sa zistilo, že sorpčná kapacita Q pre Cd ($\mu\text{mol/g}$; such. hm.) klesala v poradí: $Q_{\text{list}} : Q_{\text{stonka}} : Q_{\text{koreň}} = 1,0 : 0,8 : 0,7$.

Keďže najvyššiu sorpčnú kapacitu k Cd vykazovala biomasa listov, pri nasledujúcom hodnotení sorpcie syntetických farbív MM a TT biomasou chmeľu (odroda Bohemie) sa použila iba biomasa listov. Aj v tomto prípade sa sorpcia TT alebo MM pri počiatočnej koncentrácii TT $C_0 = 40 \text{ mg/dm}^3$ alebo MM $C_0 = 80 \text{ mg/dm}^3$, koncentrácii biomasy listov $0,5 \text{ g/dm}^3$ (such. hm.) a hodnote $\text{pH} 6,0$ ukázala ako dvojfázový proces. Hoci bol pomer C_0 (MM) : C_0 (TT) 2 : 1, sorpcia MM biomasou listov bola 4-násobne vyššia ako v prípade TT. Suchá biomasa listov chmeľu teda vykazovala vyššiu afinitu k MM ako k TT. V oboch molekulách farbív sa kladný náboj nachádza na kvartérnom dusíku = N^+ , ale v inej polohe. Teda v tomto prípade môže zohrávať dôležitú úlohu aj sterickej efekt.

Maximálna sorpcia TT ($Q = 19 \text{ mg/g}$; such. hm.) a MM ($Q = 70 \text{ mg/g}$; such. hm.) sa zistila v rozmedzí počiatočných hodnôt $\text{pH} 4 - 7$. Približne 50 % pokles sorpcie u oboch farbív sa pozoroval pri $\text{pH} 3$ a minimálna sorpcia $Q \approx 1 \text{ mg/g}$ (such. hm.) sa pri oboch farbivách dosiahla pri počiatočnej hodnote $\text{pH} 2$. S rastúcou koncentráciou biomasy listov sorpcia v prípade oboch farbív z ich jednozložkových roztokov klesala, avšak sorpcia oboch farbív vyjadrená v podobe účinnosti odstraňovania farbív (v %) z ich jednozložkových roztokov stúpala. V prípade závislosti medzi sorpciou TT alebo MM suchou biomasou listov chmeľu a počiatočnou koncentráciou TT v roztoku v rozmedzí $20 - 200 \text{ mg/dm}^3$ alebo MM v rozmedzí $20 - 320 \text{ mg/dm}^3$ sa pozorovalo celkovo

nelineárne zvyšovanie špecifickej sorpcie (mg/g; such. hm.) so stúpajúcou počiatočnou koncentráciou TT alebo MM, avšak percentuálny podiel odstránených farbív z ich jednozložkových roztokov klesal.

Opis nami získaných údajov v podobe závislosti medzi rovnovážnou špecifickou sorpciou farbiva Q_{eq} (v mg/g; such. hm.) a rovnovážnou koncentráciou farbiva v roztoku C_{eq} (v mg/dm³) pomocou adsorpčných izoteriem podľa Langmuira a Freundlicha ukázal, že proces sorpcie TT a MM bol lepšie opísateľný pomocou adsorpčnej izotermy podľa Langmuira ($R^2 = 0,972$ pre TT a $R^2 = 0,982$ pre MM) ako podľa Freundlicha ($R^2 = 0,913$ pre TT a $R^2 = 0,966$ pre MM). Z porovnania hodnôt parametra Q_{max} (maximálna sorpčná kapacita v mg/g; such. hm.) pre TT a MM je evidentné, že suchá biomasa listov chmeľu vykazovala 2 násobne vyššiu sorpčnú kapacitu a afinitu pre MM ($Q_{max} = 184$ mg/g; such. hm.) ako pre TT ($Q_{max} = 78$ mg/g; such. hm.).

(Bio)sorbent odvodený od biomasy mikrorias Chlorella pyrenoidosa

Pre zistenie kvantitatívneho a kvalitatívneho zastúpenia záporne nabitých funkčných skupín na povrchu suchej biomasy mikrorias, ako aj na predikciu hodnôt pK_a a c_{An} sa využila potenciometrická titrácia spolu s *in silico* analýzou údajov pomocou modelovacieho programu ProtoFit. Biomasa mikrorias obsahovala na svojom povrchu karboxylovú, fosforylovú, hydroxylovú a amino skupinu. Na základe údajov získaných z potenciometrickej titrácie a hodnôt pK_a a c_{An} predikovaných pomocou matematického programu ProtoFit sa pre suchú biomasu mikroriasy vypočítala hodnota $pH_{zpc} = 6,79$.

Z priebehu kinetiky sorpcie farbív TT a MZ suchou, biomasou mikrorias za podmienok vsádzkových systémov z jednozložkových modelových roztokov s počiatočnou koncentráciou C_0 TT 25 $\mu\text{mol/dm}^3$ alebo C_0 MZ 50 $\mu\text{mol/dm}^3$ pri pH 4,0 a 25 °C možno konštatovať, že sa jednalo o rýchle, sorpčné procesy s dosiahnutím koncentračnej rovnováhy $[\text{TT/MZ}]_{\text{roztok}} : [\text{TT/MZ}]_{\text{biomasa}}$ do 1 h interakcie. Vo všeobecnosti je možné charakterizovať tieto procesy troma fázami: (1) rýchlou fázou viazania iónov farbiva z roztoku na vonkajší povrch sorbentu; (2) pomalou fázou reprezentovanou transportom iónov farbiva z povrchu sorbentu do vnútro-časticových aktívnych väzbových miest a (3) fázou nasýtenia aktívnych väzbových miest na sorbente charakterizovanou ustálením koncentračnej rovnováhy [33].

Vo vedeckých databázach čoraz viac autorov upriamuje svoju pozornosť na realizáciu štúdií v viaczložkových roztokoch, ktoré lepšie odrážajú skutočnosť, že priemyselné odpadové vody obsahujú zmes niekoľkých farbív, resp. xenobiotík [34]. Taktiež umožňujú riešiť komplexnejšie problémy, ako napr. hodnotenie interakcie a kompetitívnych vzťahov medzi sorbátmi a sorbentmi. Pri štúdiu kinetiky procesov sorpcie farbív TT a MZ biomasou mikrorias z ich dvojzložkových roztokov sa zistili prakticky totožné výsledky a poznatky ako v prípade jednozložkových roztokov. Pri ekvimolárnej počiatočnej koncentrácii obidvoch študovaných farbív v roztoku bola analyzovaná 4-násobne vyššia sorpcia MZ v porovnaní s kvantifikáciou sorpcie TT biomasou mikrorias.

Počiatočná hodnota pH roztokov mala signifikantný vplyv na sorpciu týchto farbív suchou biomasou mikrorias. Maximálne hodnoty špecifickej sorpcie Q sa zistili pri pH > 5 (pre TT $Q = 24$ $\mu\text{mol/g}$ a pre MZ $Q_{max} = 82$ $\mu\text{mol/g}$; such. hm.) a najnižšie boli pozorované pri pH 2 a 3. Totožný kvantitatívny profil sorpcie TT a MZ v závislosti od hodnoty pH roztoku sa zistil aj v prípade ich dvojzložkových roztokov, kedy sa taktiež dosiahla vyššia špecifická sorpcia pre MZ v porovnaní s TT vyhodnotená pri ich ekvimolárnych roztokoch (C_0 TT a MZ 25 $\mu\text{mol/dm}^3$) v rozmedzí pH 4 – 7. Pri pH 2 a 3 tieto rozdiely v hodnotách špecifických sorpcií neboli až tak signifikantné.

Taktiež sa hodnotila závislosť sorpcie TT alebo MZ od koncentrácie suchej biomasy mikrorias. Zistilo sa, že podiel TT alebo MZ viazaný v suchej biomase z počiatočného množstva farbív v roztoku (v %) stúpala so zvyšujúcou sa koncentráciou biomasy C_B v rozmedzí 0,25 – 2 g/dm³, avšak špecifická sorpcia Q (v $\mu\text{mol/g}$; such. hm.) klesala. Podobný výsledok sa zistil aj v prípade dvojzložkových vsádzkových systémov obsahujúcich obidve farbivá TT a MZ. Tento jav možno vysvetliť nasledovnými tvrdeniami: (1) postupným znižovaním koncentrácie farbiva v roztokoch so zvyšujúcou sa koncentráciou sorbentu; (2) existenciou elektrostatických interakcií medzi aktívnymi väzbovými

miestami na povrchu sorbentu so zvyšovaním koncentrácie sorbentu; (3) znižovaním účinnosti miešania sorpčného vsádzkového systému pri vyšších koncentráciách sorbentu [35].

Séria experimentov zahŕňajúca rôzne počiatkové koncentrácie farbív TT (C_0 7 – 220 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$) alebo MZ (C_0 15 – 115 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$) v ich jednozložkových roztokoch ukázala, že percentuálny podiel farbiva viazaný v biomase mikrorias z jeho počiatkovej koncentrácie klesal so zvyšujúcou sa počiatkovou koncentráciou daného farbiva v roztoku, avšak špecifiká sorpcia ($\mu\text{mol}/\text{g}$; such. hm.) u oboch farbív stúpala. V prípade dvojjložkových roztokov farbív v rozmedzí ekvimolárnych koncentrácií 7 – 110 $\mu\text{mol}/\text{dm}^3$ sa podiel množstva viazaného farbiva MZ (v %) z jeho počiatkového množstva v dvojjložkovom roztoku signifikantne znižoval so zvyšujúcou sa koncentráciou počiatkových ekvimolárnych množstiev oboch farbív v roztoku. Pre farbivo TT tento efekt nebol tak významný. Hodnota špecifických sorpcií Q ($\mu\text{mol}/\text{g}$) v prípade TT stúpala prakticky lineárne so zvyšujúcou sa koncentráciou ekvimolárnych množstiev farbív v dvojjložkovom vsádzkovom systéme. V prípade MZ sa pozoroval odlišný priebeh, kedy sa špecifická sorpcia MZ v rámci prvých, nízkych koncentrácií farbív v roztoku zvyšovala, avšak pri najvyšších ekvimolárnych koncentráciách oboch farbív $C_0 = 110 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$ jej hodnota výrazne klesla.

Na opis závislosti medzi rovnovážnou špecifickou sorpciou Q_{eq} a rovnovážnou koncentráciou farbiva v roztoku C_{eq} sa využili adsorpčné izotermy podľa Langmuira a Freundlicha v ich nelineárnych formách aplikovaním nelineárnej regresnej analýzy údajov. Na základe hodnôt koeficientov determinácie R^2 sa zistilo, že proces sorpcie TT aj MZ biomasou mikrorias z ich jednozložkových roztokov bol lepšie opísateľný pomocou adsorpčnej izotermy podľa Langmuira (TT – $R^2 = 0,980$; MZ – $R^2 = 0,921$) v porovnaní s izotermou podľa Freundlicha (TT – $R^2 = 0,954$; MZ – $R^2 = 0,800$).

Tab. 1: Zistené hodnoty parametrov adsorpčných izoteriem podľa Langmuira a Freundlicha charakterizujúce sorpciu TT a MZ suchou biomasou mikrorias *C. pyrenoidosa*.

Roztok	Langmuirova izoterma			Freundlichova izoterma			
	Q_{max}	b	R^2	K	$1/n$	n	R^2
TT	73,0±8,3	0,0132±0,0034	0,980	3,18±1,16	0,540±0,077	1,85	0,954
MZ	89,7±15,5	0,0637±0,0308	0,921	14,5±8,4	0,380±0,153	2,63	0,800
TT + MZ	41,4±2,3	0,057±0,012	0,970	9,46±3,27	0,272±0,077	3,68	0,839

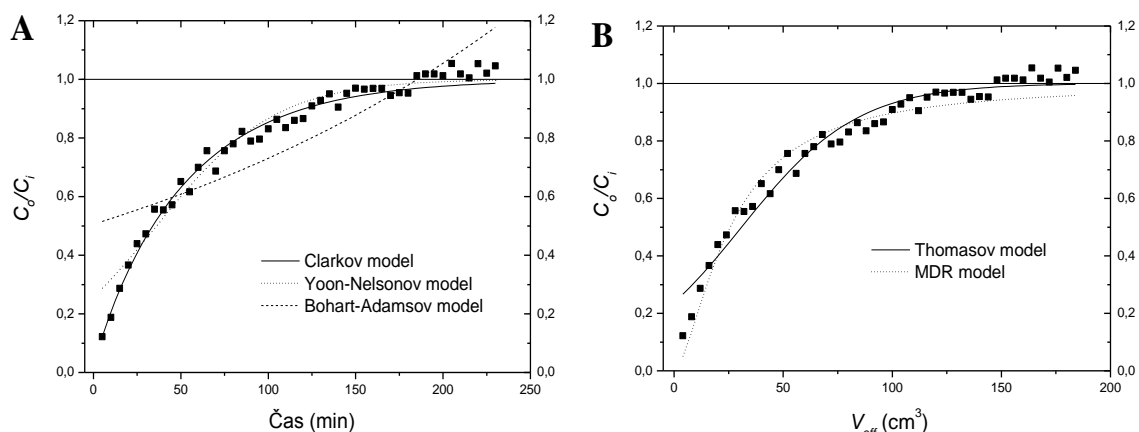
Q_{max} – maximálne dosiahnuteľná hodnota sorpcie farbiva (mg/g; such. hm.); b – rovnovážna konštanta adsorpčnej izotermy podľa Langmuira charakterizujúca afinitu medzi sorbátom a sorbentom a energiu sorpcie (dm^3/mg); K – rovnovážna konštanta adsorpčnej izotermy podľa Freundlicha charakterizujúca maximálnu sorpčnú kapacitu sorbentu (dm^3/g ; such. hm.); n – rovnovážna konštanta adsorpčnej izotermy podľa Freundlicha charakterizujúca maximálnu intenzitu sorpcie farbiva (bezrozmerná konštanta); R^2 – koeficient determinácie.

Získané parametre adsorpčných izoteriem pre jedno- a dvojjložkové roztoky farbív TT a MZ sú uvedené v Tab. 1. Z porovnania hodnôt Q_{max} pre TT (73 $\mu\text{mol}/\text{g}$; such. hm.) a MZ (89 $\mu\text{mol}/\text{g}$; such. hm.) zistených pre jednozložkové roztoky farbív je možné tvrdiť, že aj v tomto prípade suchá biomasa mikrorias vykazovala vyššiu afinitu k MZ ako ku TT. V prípade dvojjložkových alebo viacložkových roztokov sa očakáva, že parameter Q_{max} bude nadobúdať hodnotu blízku k najvyššie zistenej hodnote Q_{max} predikovanej v rámci jednozložkových roztokov danej skupiny sorbátov, teda v našom prípade $Q_{max}(\text{TT}+\text{MZ}) \geq Q_{max}(\text{MZ})$. To by platilo v prípade, keby obidve farbivá TT aj MZ vykazovali určitý stupeň afinity k rovnakým aktívnym väzbovým miestam, pričom o ich proporčnom viazaní na povrchu biomasy mikrorias by rozhodovali ich vzájomné kompetitívne vzťahy. Iný prípad by mohol byť charakterizovaný vzťahom $Q_{max}(\text{TT}+\text{MZ}) \approx Q_{max}(\text{TT}) + Q_{max}(\text{MZ})$, ktorý by hovoril o rozdielnom sorpčnom mechanizme viazania TT a MZ na biomase mikrorias, resp. o ich afinitách k rozdielnym aktívnym väzbovým miestam. V našom prípade sa však pri dvojjložkovom roztoku farbív TT a MZ pozoroval úplne odlišný výsledok, kedy vypočítaná hodnota parametra $Q_{max}(\text{TT}+\text{MZ}) = 41,4 \mu\text{mol}/\text{g}$ mala signifikantne nižšiu hodnotu ako Q_{max} zistené pre jednozložkové roztoky TT a MZ.

5.2 Charakterizácia a matematický opis procesov sorpcie Cd a syntetických farbív za podmienok prietokových systémov

(Bio)sorbent odvodený od biomasy sladkovodného machu *Vesicularia dubyana*

Pre opis získaných údajov charakterizujúcich sorpciu Cd suchou biomasou machu za podmienok prietokového kolónového systému sa použili matematické modely podľa Clarka, Yoon-Nelsona a Bohart-Adamsa (závislosť C_o/C_i od t) alebo Thomasa a MDR (závislosť model C_o/C_i od V_{eff}) (Obr. 2). Hodnoty zistených parametrov použitých matematických modelov, ako aj hodnoty R^2 , $RMSE$ alebo reziduálnej chyby štvorcov (RSS) sú uvedené v Tab. 2.



Obr. 2: Kinetika sorpcie Cd suchou biomasou sladkovodného machu *V. dubyana* (množstvo biomasy 0,05 g; such. hm.) za podmienok prietokového systému opísaná ako závislosť C_o/C_i vs. t (A) alebo C_o/C_i vs. V_{eff} (B) pri rýchlosti prietoku roztoku 0,80 $cm^3/min.$, počiatkovej koncentrácii 36 mg/dm^3 $CdCl_2$, hodnote pH 6,0 a 25 °C.

Tab. 2: Zistené hodnoty parametrov použitých matematických modelov charakterizujúcich sorpciu Cd mŕtvou biomasou sladkovodného machu *V. dubyana* (0,05 g; such. hm.) za podmienok prietokového systému a hodnoty R^2 , $RMSE$, RSS , AIC_c a AW vypočítané pre uvedené modely.

Model	Parameter A	Parameter B	R^2	$RMSE$	RSS	AIC_c	AW
Clarkov	n 0,092±0,129	r ($mg/dm^3 \cdot min$) 0,018±0,001	0,981	0,033	0,048	- 309	1
Thomasov	k_{TH} ($cm^3/mg \cdot min$) 0,835±0,045	Q_{max} (mg/g) 22,3±1,0	0,964	0,046	0,094	- 279	0,995
Yoon-Nelsonov	k_{YN} (dm^3/min) 0,029±0,002	τ (min) 36,1	0,962	0,047	0,098	- 279	$2,09 \times 10^{-7}$
MDR	a_{mdr} 25,7±1,1	b_{mdr} 1,59±0,08	0,954	0,052	0,118	- 268	0,005
Bohart-Adamsov	k_{BA} ($cm^3/mg \cdot min$) 0,102±0,010	N_0 (mg/cm^3) 0,506±0,019	0,754	0,120	0,632	-	-

n – Freundlichova konštanta; r – rýchlosť sorpcie; k_{TH} – Thomasova rýchlostná konštanta; Q_{max} – maximálne dosiahnuteľná špecifická sorpcia Cd na sorbente; k_{YN} – Yoon Nelsonova rýchlostná konštanta; τ – čas potrebný pre dosiahnutie stavu, kedy sa pomer $C_o/C_i = 0,5$; a_{mdr} a b_{mdr} – konštanty MDR modelu; k_{BA} – Bohart-Adamsova rýchlostná konštanta N_0 – koncentrácia saturácie systému.

Na základe najvyššej hodnoty koeficientu determinácie ($R^2 = 0,981$) a najnižších hodnôt strednej kvadratickej chyby $RMSE$ (0,033) alebo reziduálnej chyby štvorcov RSS (0,048) sa z pomedzi uvedených matematických modelov ako najvhodnejší na opis našich údajov javil Clarkov model a najmenej vhodný bol Bohart-Adamsov model. Tento model bol vyvinutý pre opis počiatkovej fázy prienikovej krivky. Viacerí autori používajú Bohart-Adamsov model buď pre celú prienikovú krivku alebo len do dosiahnutia stavu, kedy koncentrácie sorbátu v roztoku na výstupe z kolóny predstavujú

10 – 50 % z počiatkovej koncentrácie. Pomocou Thomasovho modelu bola pre sorpciu Cd suchou biomasou machu *V. dubyana* predikovaná hodnota $Q_{max} = 22,3 \pm 1,0$ mg/g (such. hm.). Ako sa zistilo z gamaspektrometrickej analýzy rádioaktivity ^{109}Cd v biomase machu a z následného prepočtu na špecifickú sorpciu $Q_{SA} = 26,5$ mg/g (such. hm.), predikovaná hodnota Q_{max} bola o niečo nižšia v porovnaní s takto reálne zistenou hodnotou špecifickej sorpcie pre Cd Q_{SA} .

Vhodnosť uvedených matematických modelov sa hodnotila na základe tzv. Akaikeho informačného kritéria (AIC_c). Ako je vidieť z údajov uvedených v Tab. 2, Clarkov a Thomasov model vykazovali nižšie hodnoty AIC_c a vyššie hodnoty Akaikeho váhy (AW) v porovnaní s Yoon-Nelsonovým, resp. MDR modelom, čo odráža skutočnosť, že Clarkov a Thomasov model boli s väčšou štatistickou pravdepodobnosťou vhodnejšími modelmi pre opis daných údajov.

(Bio)sorbent odvodený od biomasy mikrorias Chlorella pyrenoidosa

Údaje charakterizujúce sorpciu TT imobilizovanou biomasou mikroriasy *C. pyrenoidosa* v náplňovom kolónovom systéme z jednozložkových roztokov farbiva (počiatočná koncentrácia $25 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$, pH 4,0) pri rýchlosti prietoku roztoku $0,70 \text{ cm}^3/\text{min}$ boli dobrej zhode opísateľné pomocou Thomasovho ($R^2 = 0,994$), Yoon-Nelsonovho ($R^2 = 0,994$) a Clarkovho ($R^2 = 0,993$) modelu (Tab. 3).

Tab. 3: Zistené hodnoty parametrov použitých matematických modelov charakterizujúcich sorpciu MZ a TT suchou biomasou mikrorias *C. pyrenoidosa* (0,2 g biomasy pasívne imobilizovanej v polyuretánovej pene) za podmienok prietokového kolónového systému z jednozložkového roztoku farbív MZ alebo TT z ich dvojjložkového (binárneho) roztoku.

Model	Roztok	k_{BA}	N_0	R^2
Bohart-Adamsov	TT	$0,283 \pm 0,015$	$2,68 \pm 0,04$	0,939
	MZ	$0,243 \pm 0,013$	$3,80 \pm 0,05$	0,920
	binar TT	$0,148 \pm 0,015$	$2,54 \pm 0,09$	0,763
	MZ	$0,282 \pm 0,017$	$3,19 \pm 0,05$	0,919
Model	Roztok	n	r	R^2
Clarkov	TT	$1,62 \pm 0,11$	$0,0187 \pm 0,0011$	0,993
	MZ	$1,05 \pm 0,07$	$0,0147 \pm 0,0009$	0,980
	binar TT	$1,85 \pm 0,61$	$0,0364 \pm 0,0106$	0,911
	MZ	$2,09 \pm 0,21$	$0,0282 \pm 0,0032$	0,981
Model	Roztok	a_{mdr}	b_{mdr}	R^2
MDR	TT	$75,8 \pm 2,0$	$2,30 \pm 0,14$	0,960
	MZ	111 ± 2	$2,96 \pm 0,17$	0,965
	binar TT	$46,4 \pm 2,7$	$3,25 \pm 0,50$	0,881
	MZ	107 ± 2	$4,26 \pm 0,32$	0,962
Model	Roztok	k_{TH}	Q_{max}	R^2
Thomasov	TT	$0,803 \pm 0,017$	$10,4 \pm 0,1$	0,994
	MZ	$0,801 \pm 0,027$	$14,9 \pm 0,2$	0,985
	binar TT	$1,43 \pm 0,18$	$6,21 \pm 0,33$	0,912
	MZ	$1,02 \pm 0,05$	$13,8 \pm 0,2$	0,981
Model	Roztok	k_{YN}	τ	R^2
Yoon-Nelsonov	TT	$0,0205 \pm 0,0004$	115	0,994
	MZ	$0,0198 \pm 0,0007$	148	0,985
	binar TT	$0,0362 \pm 0,0045$	68	0,911
	MZ	$0,0261 \pm 0,0014$	161	0,978

k_{BA} – Bohart-Adamsova rýchlostná konštanta ($\text{cm}^3/\text{min} \cdot \mu\text{mol}$); N_0 – saturačná koncentrácia ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$); n – Freundlichova konštanta (bezrozmerná); r – rýchlosť sorpcie ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3 \cdot \text{min}$); a_{mdr} a b_{mdr} – konštanty MDR modelu (bezrozmerné); k_{TH} – Thomasova rýchlostná konštanta ($\text{cm}^3/\text{min} \cdot \mu\text{mol}$); Q_{max} – maximálne dosiahnuteľná špecifická sorpcia farbív na (bio)sorbente ($\mu\text{mol}/\text{g}$; such. hm.); k_{YN} – Yoon-Nelsonova rýchlostná konštanta (dm^3/min); τ – čas nutný pre dosiahnutie stavu $C_0/C_i = 0,5$ (min).

V prípade sorpcie MZ sa zistil podobný výsledok, ale s nižšími hodnotami koeficientov determinácie ($R^2 = 0,985 - 0,980$) (Tab. 3). MDR model ($R^2 = 0,965 - 0,960$) a Bohart-Adamsov model ($R^2 = 0,939 - 0,920$) sa ukázali pre opis nami získaných údajov sorpcie oboch študovaných farbív v náplňovom kolónovom systéme ako menej vhodné modely

Na opis závislosti medzi pomerom koncentrácií C_o/C_i a časom (t) alebo objemom binárneho roztoku farbív (V_{eff}) vytekajúceho z kolóny sa použili tie isté matematické modely ako v prípade jednozložkových roztokov. Z uvedených modelov sa ako najvhodnejšie na opis sorpcie farbív TT a MZ biomasou mikroriasy z ich binárneho roztoku v prietokovom kolónovom systéme javili modely podľa Thomasa, Clarka a Yoon-Nelsona. V prípade sorpcie MZ sa zistili vyššie hodnoty koeficientov determinácie ($R^2 = 0,978 - 0,981$) (Tab. 3).

Z údajov v Tab. 3 je evidentné, že v experimentoch s jednozložkovými roztokmi farbív sa v prípade MZ zistila približne o 45 % vyššia hodnota Q_{max} ($14,9 \pm 0,2 \mu\text{mol/g}$; such. hm.) v porovnaní s farbivom TT ($10,4 \pm 0,1 \mu\text{mol/g}$; such. hm.) za rovnakých experimentálnych podmienok. Táto vyššia afinita biomasy mikrorias *C. pyrenoidosa* ku MZ sa potvrdila aj v prípade binárneho roztoku TT + MZ, kedy parameter Q_{max} pre MZ nadobudol podobnú hodnotu ako v prípade jednozložkového roztoku MZ. V prípade TT sa však hodnota Q_{max} signifikantne znížila z hodnoty $10,4 \mu\text{mol/g}$ (jednozložkový roztok) na hodnotu $6,2 \mu\text{mol/g}$ (binárny roztok).

5.3 Chemická desorpcia Cd a syntetických farbív a regenerácia sorbentov biologického pôvodu

Desorpcia Cd

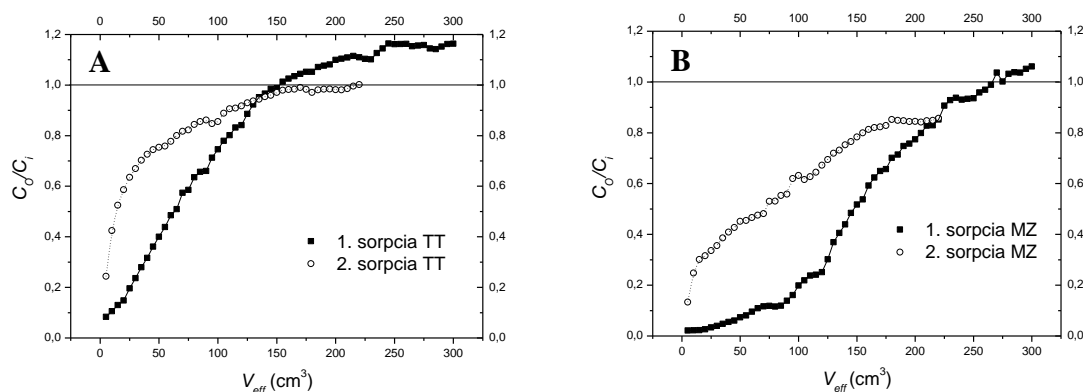
Realizovanie jednokrokových desorpčných experimentov za podmienok vsádzkových systémov umožňuje hodnotiť pevnosť väzby medzi iónmi kovov a väzbovými miestami lokalizovanými na povrchu sorbentov, ako aj stabilitu týchto sorbentov počas ich regenerácie. V tomto zmysle sa uskutočnila desorpcia Cd z (bio)sorbentu odvodeného od biomasy machu *V. dubyana* pochádzajúceho z realizovaných sorpčných experimentov pomocou deionizovanej vody a $0,1 \text{ mol/dm}^3$ roztokov HCl, ZnCl_2 alebo EDTA- Na_2 . Zistilo sa, že viac ako 90 % Cd bolo možné odstrániť z biomasy machu roztokom $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl alebo EDTA- Na_2 , pričom účinnosť desorpcie D_{eff} klesala v poradí: $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl (93 %) $\approx 0,1 \text{ mol/dm}^3$ EDTA- Na_2 (92 %) $> 0,1 \text{ mol/dm}^3$ ZnCl_2 (85 %) $>$ deioniz. H_2O (20 %). V prípade (bio)sorbentu odvodeného od biomasy chmeľu (*H. lupulus* L.) D_{eff} stúpala v poradí: deioniz. $\text{H}_2\text{O} \ll 0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl $\leq 0,1 \text{ mol/dm}^3$ EDTA- Na_2 .

Stabilita sorbentov, rovnako ako aj ich opätovné použitie (regenerácia) a účinná desorpcia sorbatov predstavujú významné aspekty v sorpčných kolónových systémoch. Desorpcia Cd z biomasy machu *V. dubyana* v prietokovom kolónovom systéme sa uskutočnila najskôr pomocou deionizovanej vody a následne roztokom $0,1 \text{ mol/dm}^3$ EDTA- Na_2 . Účinnosť desorpcie Cd bola hodnotená na základe objemu desorpčného roztoku (V_{ds}), ktorý prešiel kolónovým systémom, ako aj v zmysle percentuálneho odstránenia Cd z pôvodného viazaného množstva v (bio)sorbente D_{eff} . Použitím deionizovanej vody sa z biomasy machu odstránilo iba 3,8 % viazaného Cd pri hodnote $V_{ds} = 60 \text{ cm}^3$. V prípade roztoku $0,1 \text{ mol/dm}^3$ EDTA- Na_2 sa už pri aplikovaní malého objemu tohto desorpčného roztoku ($V_{ds} = 5 \text{ cm}^3$) dosiahla $D_{eff} = 34,7 \%$, pričom $D_{eff} = 92,3 \%$ bolo pozorovaná pri $V_{ds} = 45 \text{ cm}^3$ a na konci desorpčného procesu sa pri $V_{ds} = 90 \text{ cm}^3$ uvoľnilo viac ako 98 % Cd z biomasy machu

Desorpcia syntetických farbív

Za účelom regenerácie pripraveného (bio)sorbentu sa uskutočnila jednokroková desorpcia aj v prípade syntetických farbív TT a/alebo MZ a biomasy mikrorias *C. pyrenoidosa* za podmienok vsádzkového i prietokového systému pomocou série extrakčných roztokov. Uvedené experimenty nám umožnili zistiť možnosti regenerácie biomasy mikrorias, ale aj reverzibilitu väzby MZ a TT viazaných na povrchu biomasy mikrorias. Účinnosť desorpcie TT z biomasy mikrorias stúpala v poradí: deionizovaná H_2O (50,7 %), 99,5 % 1,4-dioxán (67 %), 20 mmol/dm^3 NiCl_2 (83%), 96 % etanol (85 %), $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl (89 %), 1 mol/dm^3 kyselina octová (89 %) a v prípade MZ v poradí:

deionizovaná H₂O (13%), 20 mmol/dm³ NiCl₂ (50%), 0,1 mol/dm³ HCl (91%), 99,5 % 1,4-dioxán (94 %), 1 mol/dm³ kyselina octová (99 %), 96 % etanol (> 99 %). Výsledky naznačujú, že viac ako 50 % farbiva TT sa odstránilo z biomasy mikrorias deionizovanou vodou.



Obr. 3: Sorpcia TT (A) a MZ (B) pôvodnou biomasou mikroriasy *C. pyrenoidosa* (0,2 g suchej biomasy pasívne imobilizovanej v polyuretánovej pene; výška náplne biomasy v kolóne 3 cm) z binárnej zmesi farbív v prietokovom systéme (1. sorpcia) a biomasou mikrorias po desorpcii 96 % etanolom (2. sorpcia) pri počiatkovej ekvymolárnej koncentrácii farbív 25 $\mu\text{mol/dm}^3$, pH 4, rýchlosti prietoku 0,70 cm^3/min a 25 °C.

Autori GAD a EL-SAYED [36] vo svojej práci dospeli k záveru, že odstránenie farbív z sorbentu pomocou vody s neutrálnym pH môže indikovať slabšiu väzbu medzi farbivom a sorbentom. Taktiež uviedli, že ak je možné farbivo odstrániť roztokmi kyselín alebo zásad, potom možno sorpciu charakterizovať ako iónovú výmenu a v prípade desorpcie farbív organickými kyselinami (napr. kyselinou octovou) pôjde o chemisorpciu. Pri použití alkoholov a organických rozpúšťadiel môže dôjsť k extrakcii lipidových zložiek bunkovej steny, a teda aj k uvoľňovaniu naviazaného farbiva [37]. Z uvedených informácií vyplýva, že jednoduché a jedнокrokové desorpčné experimenty môžu taktiež napomôcť pri identifikácii charakteru väzby medzi daným sorbátom a sorbentom.

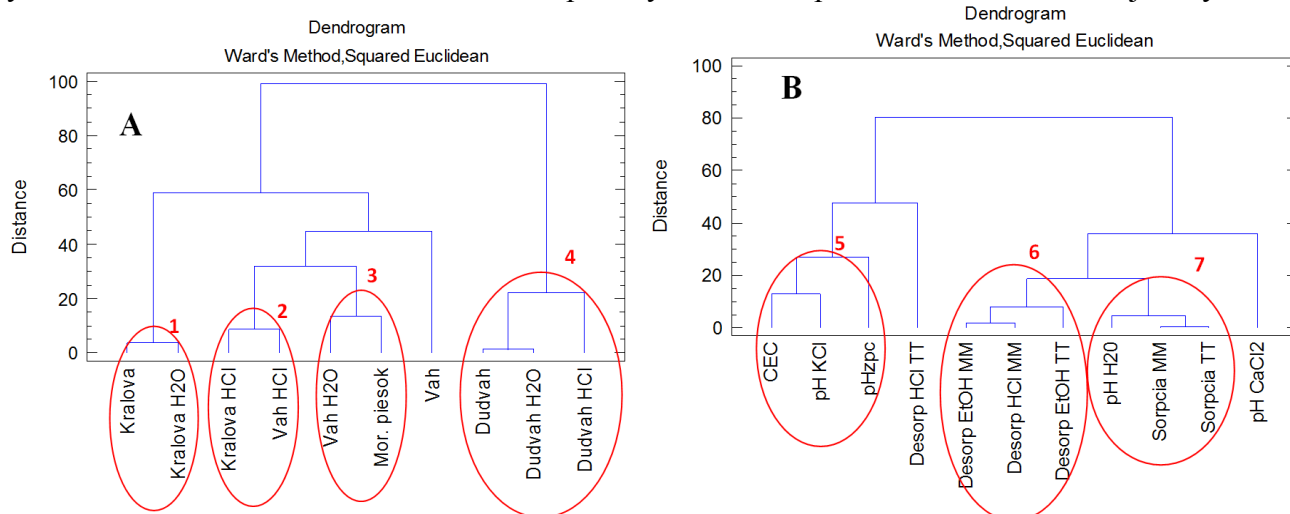
Na základe výsledkov z desorpčných experimentov realizovaných za podmienok vsádzkového systému sa po sorpcii farbív TT a MZ z ich dvojzložkového roztoku biomasou mikrorias imobilizovanej v prietokovom kolónovom systéme (1. sorpcia) uskutočnila aj desorpcia daných farbív z biomasy mikrorias roztokom 96 % etanolu prechádzajúceho cez kolónu. Z Obr. 3 je evidentné, že po desorpcii TT a MZ 96 % etanolom sa v nasledujúcom sorpčnom experimente hodnotiacom stabilitu biomasy mikrorias ako (bio)sorbentu (2. sorpcia) zmenil len profil prienikovej krivky, pričom schopnosť biomasy mikrorias viazať obidve farbivá TT a MZ klesla len minimálne vzhľadom na dosiahnutie bodu jej úplnej saturácie v závislosti od času t alebo objemu roztoku vytekajúceho z kolóny V_{eff} .

5.4 Chemometrická analýza údajov opisujúcich sorpčno-desorpčné procesy viazania syntetických farbív v riečnych sedimentoch a vodách

Zámerom použitia viacrozmerných analýz – zhlukovej analýzy (CA) a analýzy hlavných komponentov (PCA) bolo zistiť, či je možné hodnotiť chemické zloženie riečnych sedimentov alebo vôd na základe zhodností (podobností) zistených pomocou viacrozmerných analýz medzi riečnymi sedimentmi alebo vodami bez poznania ich chemického zloženia s riečnymi sedimentmi alebo vodami o známom chemickom zložení, ako aj predikovať správanie sa toxických látok (syntetických farbív) v kontakte s rôznymi typmi riečnych sedimentov na základe zistenia vzťahov medzi jednotlivými hodnotenými parametrami a analyzovanými premennými.

Získané údaje opisujúce procesy viazania farbív MM a TT študovanými matricami – nepremytými alebo premytými riečnymi sedimentmi v deionizovanej vode alebo 0,1 mol/dm³ HCl odobratými z rieky Váh alebo Dudváh a z vodnej nádrže Kráľová alebo chemicky čisteným morským pieskom z prostredia deionizovanej vody, reálnych riečnych vôd z Váhu a Dudváhu, minerálnych vôd Rajec a Mitická, modelových vôd imitujúcich zloženie vôd v sladkovodných jazerách Seathwaite Tarn,

Esthwaite a Rostherne Mere vo Veľkej Británii alebo syntetickej odpadovej vody ako aj procesy uvoľňovania týchto farbív z uvedených matric pomocou roztoku $0,1 \text{ mol/dm}^3$ HCl alebo 96 % etanolu, fyzikálno-chemické vlastnosti sedimentov a použitých vôd boli podrobené viacrozmernej analýze.



Obr. 4: Dendrogram zhlukovej analýzy s použitím Wardovej metódy zhlukovania a štvorca Euklidovej vzdialenosti ako miery podobnosti medzi nepremýtanými a premýtanými riečnymi sedimentmi a morským pieskom ako študovanými objektmi (A) alebo ako miery vzťahov medzi fyzikálno-chemickými vlastnosťami študovaných matric a ich sorpcio-desorpčnými charakteristikami v zmysle viazania TT a MM (B).

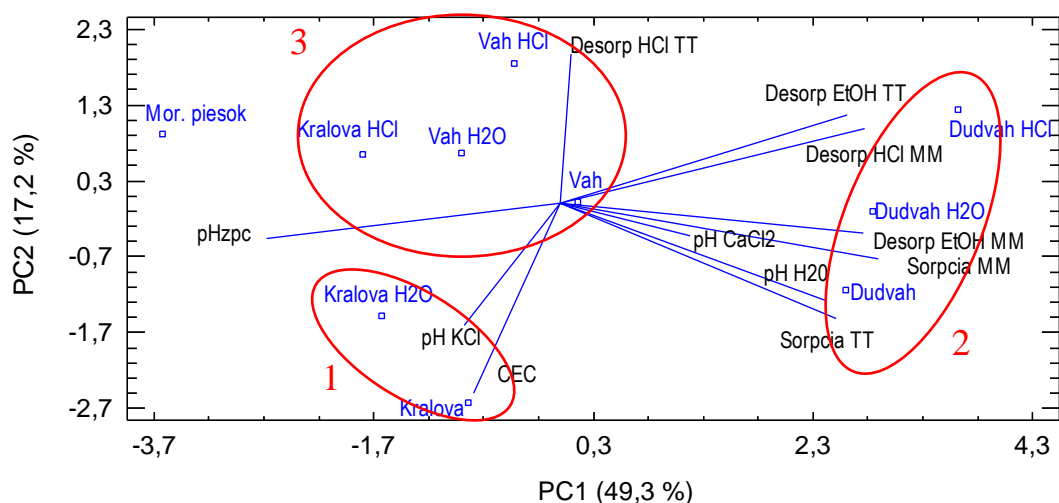
V rámci prvej analýzy údajov sa hodnotila podobnosť medzi študovanými matricami, ako aj vzťahy medzi parametrami, resp. premennými, definujúcimi fyzikálno-chemické vlastnosti študovaných matric a sorpciu/desorpciu farbív TT a MM. Na tento účel bola použitá zhluková analýza s aplikáciou Wardovej metódy zhlukovania a štvorca Euklidovej vzdialenosti ako miery podobnosti.

Ukázalo sa, že nepremýtané a premýtané riečne sedimenty v deionizovanej vode alebo v $0,1 \text{ mol/dm}^3$ roztoku HCl odobraté z rieky Dudväh nevykazujú žiadnu podobnosť s ostatnými analyzovanými matricami (zhluk č. 4) (Obr. 4A). V rámci tohto zhuku č. 4 sa preukázalo, že premýtaním sedimentu s $0,1 \text{ mol/dm}^3$ roztokom HCl došlo k významnej zmene na danom sedimente a jeho podobnosť s nepremýtaným alebo premýtaným sedimentom v deionizovanej vode bola menšia. Aj v prípade sedimentov získaných z rieky Váh a z vodnej nádrže Kráľová došlo v dôsledku ich premýtia s $0,1 \text{ mol/dm}^3$ roztokom HCl k významnej zmene ich sorpcio-desorpčných vlastností (zhluk č. 2). Významná podobnosť sa zachovala medzi nepremýtaným sedimentom odobraným z vodnej nádrže Kráľová a sedimentom premýtaným v deionizovanej vode (zhluk č. 1). Medzi sedimentom z rieky Váh premýtaným v deionizovanej vode a chemicky čisteným morským pieskom sa taktiež ukázal určitý stupeň podobnosti (zhluk č. 3).

Uvedená zhluková analýza bola použitá aj pre hodnotenie vzťahov medzi parametrami a získanými premennými, ktoré opisujú fyzikálno-chemické vlastnosti študovaných matric, resp. ich sorpcio-desorpčné vlastnosti v zmysle viazania farbív TT a MB (Obr. 4B). Sorpcia oboch farbív TT a MM významne koreluje s hodnotou $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ sedimentov stanovenou v suspenzii s deionizovanou vodou (zhluk č. 7). V prípade zhuku č. 6 ide o samostatný zhluk tvorený údajmi, ktoré charakterizujú desorpciu TT a MM roztokom 96 % etanolu. Údaje opisujúce vlastnosti sedimentu (CEC, pH_{KCl} a pH_{Zpc}) vykazujú na základe určitej podobnosti korelatívny vzťah (zhluk č. 5). Táto korelácia jasne potvrdzuje fakt, že hodnoty CEC, pH_{KCl} a pH_{Zpc} sorbentov alebo iných matric majú významný vplyv na viazanie katiónov kovov, ako aj molekúl vykazujúcich vo vodnom prostredí kladný náboj.

Získané experimentálne údaje boli po zhlukovej analýze hodnotené aj pomocou analýzy hlavných komponentov (PCA). Uvedený biplot (Obr. 5) potvrdil podobnosť medzi nepremýtaným sedimentom a sedimentom premýtaným v deionizovanej vode z vodnej nádrže Kráľová (PCA zhluk č. 1). Podobnosť nepremýtaných a premýtaných sedimentov z rieky Dudväh s ostatnými analyzovanými sedimentmi sa prakticky nepotvrdila (PCA zhluk č. 2), pričom rovnaký výsledok sa zistil aj v prípade použitia zhlukovej analýzy (Obr. 4A). Avšak, pri tejto analýze sa morský piesok výrazne oddelil od ostatných

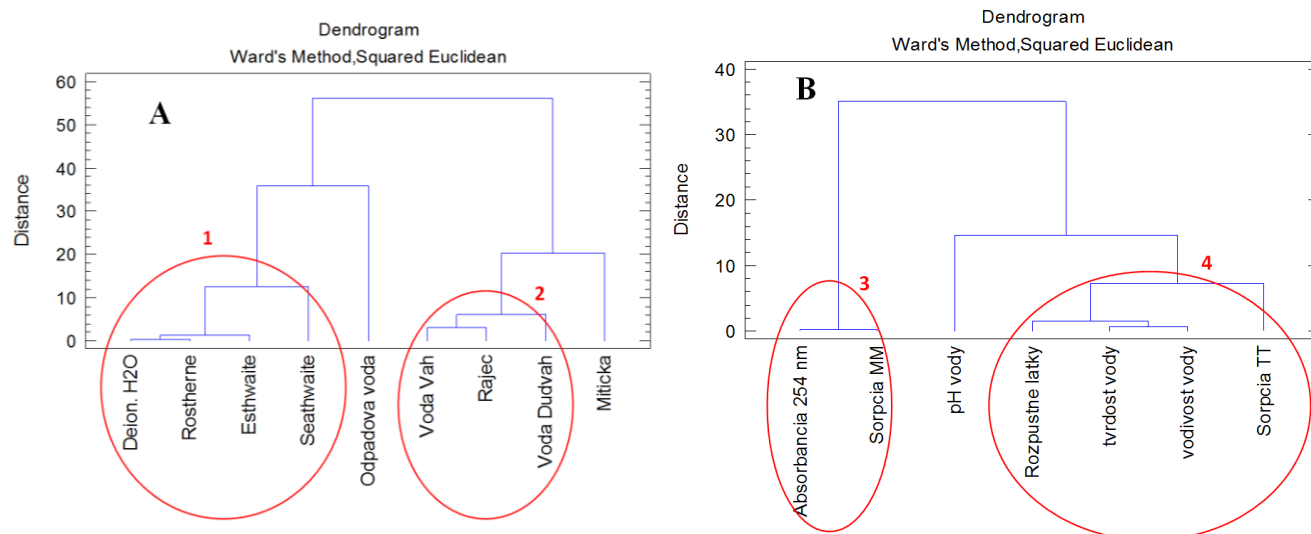
matric a sediment z rieky Váh vytvoril so sedimentom z vodnej nádrže Kráľová premytým v roztoku 0,1 mol/dm³ HCl samostatný zhluk (PCA zhluk č. 3).



Obr. 5: Biplot analýzy hlavných komponentov (PCA) opisujúci podobnosť medzi nepremýtanými a premýtanými riečnymi sedimentmi a morským pieskom ako študovanými objektmi a vzťah medzi fyzikálno-chemickými vlastnosťami študovaných matric a ich sorpčno-desorpčnými kvantitatívnymi charakteristikami v zmysle viazania TT a MM. Celková obsiahnutá informácia v komponentoch PC1 a PC2 bola 66,5 %.

Pozitívna korelácia sa zistila medzi hodnotou pH_{H2O} a sorpciou TT (1); pH_{CaCl2}, sorpciou MM a desorpciou MM 96 % etanolom (2); pH_{KCl} a CEC (3). Na druhej strane, sa korelácia medzi hodnotami CEC alebo pH_{KCl} a hodnotami pH_{CaCl2}, pH_{H2O} alebo sorpciou TT a MM prakticky nepotvrdila. Získaný biplot sa zhotovil na základe dvoch najdôležitejších komponentov PC1 a PC2, ktoré predstavovali 66,5 % informácií o daných parametroch a premenných.

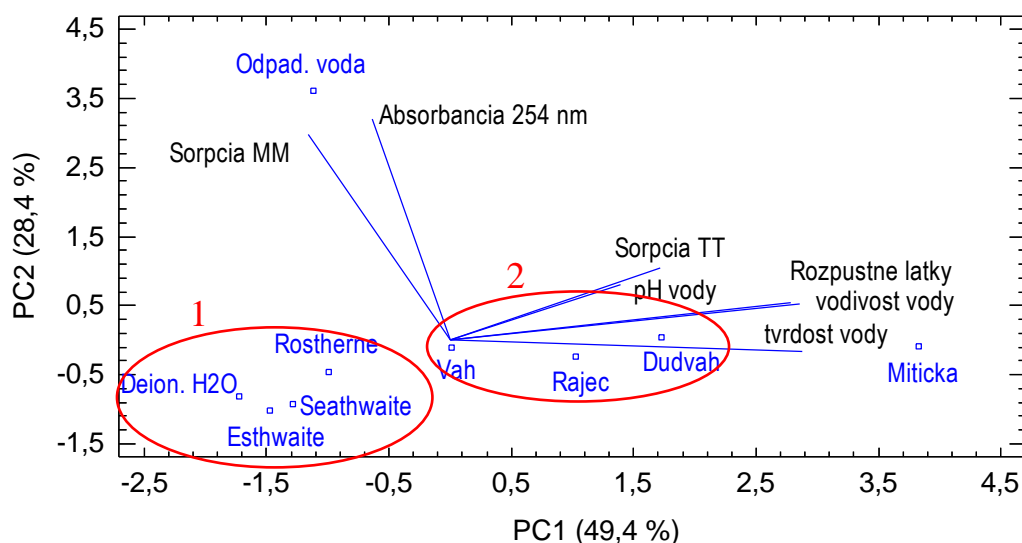
Analogické viacrozmerné analýzy sa realizovali aj v prípade vôd definujúcich prostredie sorpčných experimentov, a to konkrétne deionizovanej vody (deion. H₂O), reálnych riečnych vôd (Dudvah a Váh), minerálnych vôd (Rajec, Mitická), syntetických sladkovodných vôd (Seathwaite, Esthwaite a Rostherne) a syntetickej odpadovej vody (Odpad. voda) ako pozorovaných objektov a ich fyzikálno-chemických vlastností (pH, vodivosť, tvrdosť vody, zastúpenie rozpustných látok alebo prítomnosť organických látok – Absorbancia 254 nm).



Obr. 6: Dendrogram zhlukovej analýzy s použitím Wardovej metódy zhlukovania a štvorca Euklidovej vzdialenosti ako miery podobnosti medzi reálnymi a modelovými vodami definujúcimi prostredie sorpčných experimentov (A) a ako miery vzťahov medzi fyzikálno-chemickými vlastnosťami študovaných vôd a zistenými sorpčnými kvantitatívnymi charakteristikami sedimentov v zmysle viazania TT a MM analyzovanými v prostredí daných vôd (B).

Obr. 6A znázorňuje výsledok zhlukovej analýzy, ktorá odhalila vysoký stupeň podobnosti medzi deionizovanou vodou a modelovými sladkovodnými vodami (Esthwaite, Rostherne, Seathwaite) (zhluk č. 1). Podobný výsledok sa pozoroval aj v prípade reálnych riečnych vôd z Váhu a Dudváhu a minerálnej vody Rajec (zhluk č. 2). Syntetická odpadová voda a minerálna voda Mitická nevykazovali s ostatnými študovanými vodami prakticky žiadnu podobnosť, čo môže byť dôsledkom vysokých hodnôt vodivosti a množstva rozpustných látok v prípade minerálnej vody Mitická, ako aj významnej prítomnosti organických zlúčenín v prípade syntetickej odpadovej vody.

Pri hodnotení podobnosti a vzťahov medzi fyzikálno-chemickými vlastnosťami vôd (vid' Obr. 6B) sa najvyšší stupeň korelácie zistil v prípade hodnoty absorpcie vody pri 254 nm, ktorá vyjadruje prítomnosť organických látok, a sorpcie MM sedimentmi v prostredí daných vôd (zhluk č. 3). Rovnako významný vzťah sa pozoroval v prípade zastúpenia rozpustných látok, tvrdosti a vodivosti vody a sorpciou TT (zhluk č. 4).



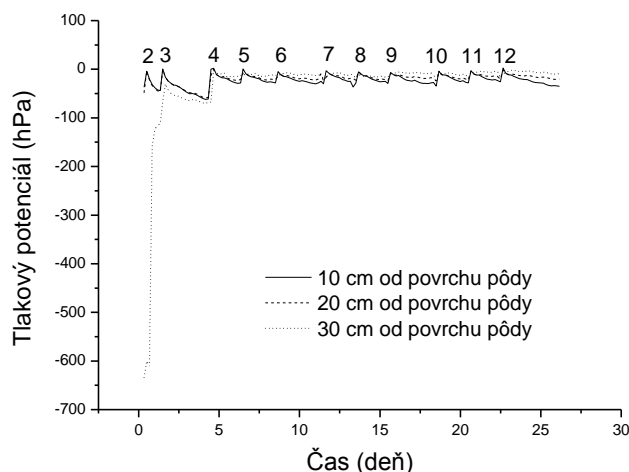
Obr. 7: Biplot analýzy hlavných komponentov (PCA) opisujúci podobnosti medzi vodami definujúcimi prostredie sorpčných experimentov a vzťahy medzi ich fyzikálno-chemickými vlastnosťami a zistenými sorpčnými kvantitatívnymi charakteristikami sedimentov v zmysle viazania TT a MM analyzovanými v prostredí daných vôd. Celková obsiahnutá informácia v komponentoch PC1 a PC2 bola 77,8 %.

Analýza hlavných komponentov PCA (vid' Obr. 7) potvrdila podobne ako zhluková analýza podobnosť medzi študovanými vodami (ako pozorovanými objektmi) na základe sorpčných afínit sedimentov ku farbivám TT a MM v prostredí spomínaných vôd a ich fyzikálno-chemickými vlastnosťami, teda podobnosť medzi modelových sladkovodnými vodami (Esthwaite, Rostherne, Seathwaite) a deionizovanou vodou (PCA zhluk č. 1). Vysoký stupeň podobnosti sa pozoroval aj v prípade vody z Váhu alebo Dudváhu a minerálnej vody Rajec (PCA zhluk č. 2). V prípade minerálnej vody Mitická a syntetickej odpadovej vody sa nezistila žiadna podobnosť s vyššie uvedenými vodami. Získaný biplot sa zhotovil na základe dvoch najdôležitejších komponentov PC1 a PC2, ktoré predstavovali 77,8 % informácií o daných parametroch a premenných.

Z hodnotených parametrov alebo premenných sa vysoký stupeň logickej pozitívnej korelácie pozoroval v prípade zastúpenia rozpustných látok, vodivosti a tvrdosti vody. Podobný vzťah vykazovali hodnoty sorpcie TT sedimentmi v prostredí študovaných vôd a hodnota pH vody, ako aj hodnoty sorpcie MM a prítomnosť organických látok stanovených meraním absorpcie pri 254 nm. Z pohľadu existencie pravého uhla medzi analyzovanými vektormi sa nepotvrdil štatisticky významný vzťah medzi prítomnosťou organických látok a sorpciou TT sedimentmi v prostredí študovaných vôd.

5.5 Analýza mobility kovov v pôdnom biosystéme za využitia laboratórneho lyzimetra

Nami navrhnutý laboratórny lyzimetrický systém, v rámci ktorého sa do vrchnej vrstvy pôdy aplikovalo pôdne aditívum (PA) a následne sa zasadilo 5 sadenic rastlín trsteníka (*A. donax* L.) nám umožnil realizovať celkovú bilanciu mobility ťažkých kovov – mikroelementov Zn a Cu v systéme: pôdne aditívum odvodené od čistiarenskeho kalu a reprezentujúce zdroj týchto kovov \leftrightarrow poľnohospodársky využívaná pôda \leftrightarrow pôdny roztok \leftrightarrow koreňový systém energetických rastlín trsteníka (*Arundo donax* L.) \leftrightarrow nadzemná časť rastlín.

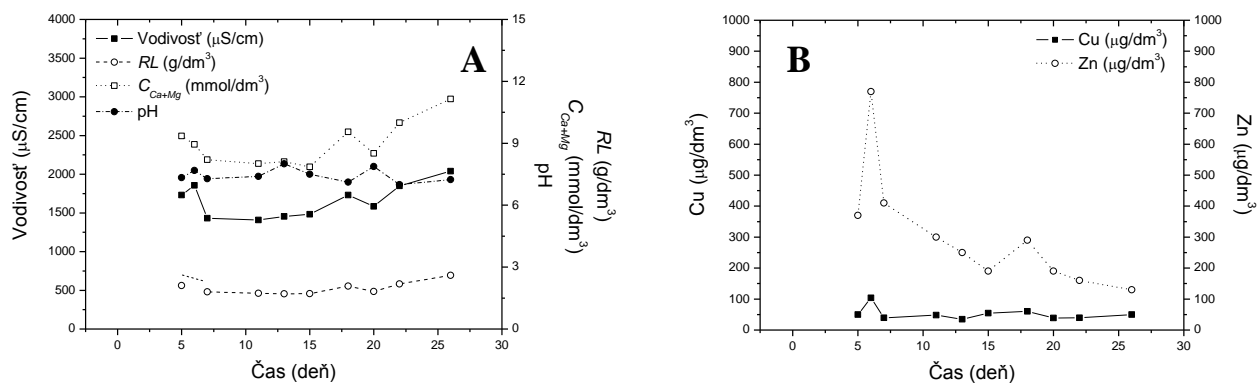


Obr. 8: Záznam zmien pôdnej vlhkosti v pôdnom stĺpci (priemer 30 cm; výška 40 cm) inštalovanom v laboratórnom lyzimetrickom systéme v rámci jednotlivých 12 krokov zalievania a odsávania pôdneho eluátu, i zmien spôsobených evapotranspiráciou vody za podmienok daných rastovou komorou (teplota, relatívna vlhkosť alebo osvetlenie) v rámci realizovaného laboratórneho lyzimetrického experimentu.

Celý priebeh experimentu z pohľadu postupnosti realizovaných zalievaní pôdneho stĺpca syntetickou dažďovou vodou a následných odsávaní pôdneho eluátu je znázornený na Obr. 8, kde sú zaznamenané aj zmeny v hodnotách tlakového potenciálu vody analyzované v jednotlivých vrstvách pôdy hrubých 10 cm, ktoré korešpondujú s pôdnou vlhkosťou. V tomto smere platí, že hodnota tlakového potenciálu v blízkosti 0 hPa charakterizuje úplne saturovanú pôdu vodou a naopak hodnoty do -700 hPa opisujú pôdu s minimálnym podielom vody.

Vzorky pôdneho eluátu odobraté počas tohto experimentu sa analyzovali v zmysle stanovenia hodnôt pH, vodivosti, tvrdosti vody (C_{Ca+Mg}), zastúpenia rozpustných látok (RL), ktoré sú dôležité pri hodnotení mobility ťažkých kovov v rámci pôdneho stĺpca a ich uvoľňovania až do podpovrchových vôd ako aj pri hodnotení uvoľňovania mikroelementov dôležitých pre rast rastlín a plodín do nižších vrstiev pôdy. Zistilo sa, že po prvých odberoch vzoriek pôdneho eluátu hodnoty sledovaných parametrov klesali, avšak na konci experimentu došlo k ich miernemu zvýšeniu na konečné hodnoty $pH = 7,24$, χ (vodivosť) = 2 040 $\mu S/cm$, $C_{Ca+Mg} = 11,1$ $mmol/dm^3$ a $RL = 2,6$ g/dm^3 (Obr. 9A).

Vzorky pôdneho eluátu boli analyzované aj v zmysle stanovenia zastúpenia ťažkých kovov, konkrétne Zn a Cu (Obr. 9B). Po prvom odbere eluátu začala koncentrácia týchto kovov v ďalšom odobratom pôdnom eluáte stúpať, avšak následne sa začala postupne znižovať a to až do konca experimentu. Toto stúpanie koncentrácie oboch kovov až v druhom odobranom eluáte môže do určitej miery súvisieť s nižšou vertikálnou mobilitou daných kovov uvoľnených hlavne z PA v rámci pôdneho stĺpca v porovnaní s mobilitou samotnej vody. Na druhej strane to môže byť aj v dôsledku uvoľňovania Zn a Cu v rôznych chemických formách, ktoré sa v pôdnom stĺpci počas ich vertikálnej mobility rozdeľujú a hromadia vo forme malých objemov eluátu. Podobný efekt sa využíva v kvapalinovej chromatografii. Počas prvých odberov sa Zn uvoľňoval do eluátu v 7- až 10-násobne vyššej miere ako Cu, pričom jeho koncentrácia v pôvodnom PA aplikovanom na začiatku experimentu bola len 3-násobne vyššia ako koncentrácia Cu.



Obr. 9: Zmeny v hodnotách vodivosti, pH, tvrdosti vody ($C_{\text{Ca+Mg}}$) a zastúpenia rozpustných látok (RL) (A) a koncentrácie Cu alebo Zn (B) v analyzovaných pôdnych eluátoch odobraných v rámci realizácie laboratórneho lyzimetrického experimentu detailne opísaného v podkapitole č. 4.4.3.

Na konci experimentu sa pôda odobrala z lyzimetra postupne po 10 cm hrubých vrstvách s cieľom stanovenia extrahovateľnosti Zn a Cu. Najvyššie množstvo Zn sa vyextrahovalo v prípade prvej vrstvy, do ktorej sa na začiatku experimentu pridalo PA, pričom v porovnaní s Cu bolo toto množstvo 15-násobne vyššie. V prípade ostatných analyzovaných vrstiev pôdneho stĺpca bola extrahovateľnosť Cu rovnako nízka. Z celkového analyzovaného množstva Zn vo vzorke vrchnej vrstvy pôdy sa až 35 % Zn vyskytovalo v extrahovateľnej, a teda biologicky dostupnej forme. V prípade Cu toto množstvo reprezentovalo len 5,5 %.

V rastlinách trsteníka analyzovaných po skončení experimentu sa Zn vyskytoval v koncentrácii 251 mg/kg (such. hm.) a Cu v koncentrácii 72 mg/kg (such. hm.), pričom koncentračný pomer $[\text{Me}]_{\text{nadz.časť}} : [\text{Me}]_{\text{koreň}}$ dosiahol v prípade Zn hodnotu 0,43 a v prípade Cu 0,12. Je teda evidentné, že Zn sa akumuloval v rastlinách a translokoval do nadzemných častí v 3-násobne vyššej miere ako Cu, čo zodpovedá zastúpeniu týchto kovov v aplikovanom PA.

Uvedené zostavenie experimentu a realizované analýzy zastúpenia Cu a Zn v pôde, v pôdnom eluáte a v rastlinách nám umožnili stanoviť aj celkovú bilanciu Zn a Cu v celom systéme. Zistili sa, že z celkového počiatočného množstva Zn – 771 mg a Cu – 298 mg aplikovaného do pôdy vo forme PA (0,51 kg na 35 kg pôdy; such. hm.) na začiatku experimentu sa do pôdneho eluátu uvoľnilo 0,08 % Zn a 0,07 % Cu a v rastlinách trsteníka sa akumulovalo 0,13 % Zn a 0,10 % Cu.

Zo získaných výsledkov možno konštatovať, že PA predstavuje významný a vhodný zdroj mikroelementov Zn a Cu, ktoré sú dostupné pre rastliny a plodiny vo vhodnom pomere, pričom nedochádza k ich významnejšiemu uvoľňovaniu do spodných vrstiev pôd, ako aj do podpovrchových vôd. Taktiež predstavuje vhodné podporné aditívum pre rastliny typu energetických plodín, ako sú napr. rastliny trsteníka *A. donax* v zmysle ich pestovania na energetické účely, ako aj využitia vo fytoimediačných procesoch. Taktiež sa ukázalo, že navrhnutý laboratórny lyzimetrický systém v porovnaní s bežne dostupnými laboratórnymi lyzimetrickými systémami jednoznačne rozširuje možnosti tohto analytického nástroja o ďalší analyzovaný parameter (rastliny) pri hodnotení celkovej mobility kovov, ale aj organických látok (xenobiotík) v systéme: pôda \leftrightarrow pôdny roztok \leftrightarrow rastliny. V spojitosti s jeho umiestnením v rastovej komore pre kultiváciu rastlín umožňuje imitovať širokú škálu podmienok, napr. aj vo väzbe na prebiehajúce klimatické zmeny s vážnymi dopadmi na poľnohospodársku produkciu.

6 ZÁVERY

Predkladaná dizertačná práca si dáva za cieľ prispieť k rozvoju uplatňovania analytických nástrojov a prístupov pri charakterizácii viazania a mobility ťažkých kovov a organických látok (xenobiotík) v prietokových a pôdnych biosystémoch. V rámci riešenia tohto cieľa bola využitá široká paleta analytických metód (gamaspektrometria, UV-VIS spektrofotometria, AAS, Röntgen fluorescenčná spektrometria, iónová chromatografia a stripovacia voltampérometria) a prístupov (matematické modelovanie – metódy nelineárnej regresie a predikčné *in silico* modelovanie; chemometria a štatistická analýza údajov; jednokrokové extrakčné metódy a lyzimetria).

V prvom kroku riešenia práce sa získali alternatívne sorbenty biologického pôvodu (biomasa mikrorias, sladkovodných machov a odpadová biomasa chmeľu), ktoré sa podrobili fyzikálno-chemickej charakterizácii predovšetkým z pohľadu predikcie ich sorpčných kapacít odstraňovania Cd a syntetických farbív tioflavínu T (TT), malachitovej zelenej (MZ) alebo metylénovej modrej (MM) z jednozložkových alebo dvojzložkových modelových vodných roztokov a za podmienok vsádzkových alebo prietokových systémov. Pre tieto účely boli použité matematické modely adsorpčných izoteriem a modely pochádzajúcich z chromatografických separačných metód za aplikovania metód nelineárnej regresnej analýzy. V druhej časti práce sa úspešne aplikovali metódy viacrozmernej analýzy pri hodnotení procesov viazania syntetických farbív TT a MM v zmysle hľadania vzťahov medzi sorpčno-desorpčnými premennými opisujúcich pevnosť väzby a parametrami definujúcimi fyzikálno-chemické charakteristiky riečnych sedimentov a prostredia reálnych alebo modelových vôd. V poslednej časti práce sa navrhol a uplatnil špeciálny laboratórny lyzimetrický systém v rámci pôdneho biosystému definovaného: pôdne aditívum (PA) odvodené od čistiarenských kalov reprezentujúcim zdroj mikroelementov Zn a Cu \leftrightarrow poľnohospodársky využívanou pôdou \leftrightarrow pôdnym roztokom \leftrightarrow koreňovým systémom energetických rastlín trsteníka (*Arundo donax* L.) \leftrightarrow nadzemnou časťou rastlín. Zistilo sa, že z celkového aplikovaného množstva Zn – 771 mg a Cu – 298 mg v podobe PA na začiatku experimentu sa do pôdneho eluátu počas 26 dňového trvania experimentu uvoľnilo 0,08 % Zn a 0,07 % Cu, pričom v rastlinách trsteníka sa akumulovalo 0,13 % Zn a 0,10 % Cu.

7 SUMMARY

The main aim of the dissertation thesis was to contribute to development of analytical tools and approaches application in characterization of binding and mobility of heavy metals and organic compounds (xenobiotics) in continuous flow and soil biosystems. Within the solution of this aim, a wide range of analytical methods (gamma-spectrometry, UV-VIS spectrophotometry, AAS, X-ray fluorescence spectrometry, ion chromatography, and stripping voltamperometry) and approaches (mathematical modelling – methods of nonlinear regression and *in silico* prediction modelling; chemometrics and statistical analysis of the data; single-step extraction methods, and lysimetry) were applied.

In the first step of thesis solution, alternative sorbents of biological origin (biomass of microalgae, freshwater mosses, and waste biomass of hop) were obtained and physico-chemically characterized mainly in order to prediction of sorption capacities of Cd and synthetic dyes thioflavine T (TT), malachite green (MG) or methylene blue (MB) removal from single component or binary aqueous solutions and under conditions of batch or continuous flow systems. For these purposes, mathematical models of adsorption isotherms and models originated from chromatographic separation methods by application of methods of nonlinear regression analysis were used. In the second part of the work, methods of multivariate analysis in the evaluation of processes of synthetic dyes TT and MB binding in terms of the finding of relationships between sorption-desorption variables describing the stability of the bond and parameters defining the physic-chemical properties of river sediments and the environment of real or model waters were applied. In the last part of the work, a special laboratory lysimeter system was designed and applied within the soil biosystem defined by: soil additive (SA) derived from sewage sludge representing the source of microelements Zn

and Cu \leftrightarrow agriculturally used soil \leftrightarrow soil solution \leftrightarrow root system of energy plants of giant reed (*Arundo donax* L.) \leftrightarrow aerial parts of plants. It was found that from the total applied amount of Zn – 771 mg and Cu – 298 mg in the form of SA at the beginning of the experiment 0.08 % of Zn and 0.07 % of Cu were released into the soil eluate during 26 days of experiment duration, whereby 0.13 % of Zn and 0.10 % of Cu were accumulated in giant reed plants.

8 LITERATÚRA

- VIJAYARAGHAVAN, K., BALASUBRAMANIAN, R. 2015. Is biosorption suitable for decontamination of metal-bearing wastewaters? A critical review on the state-of-the-art of biosorption processes and future directions. In *Journal of Environmental Management*. ISSN 1095-8630, 2015, vol. 160, p. 283–296.
- ÖZDEMİR, S. et al. 2013. Biosorption of heavy metals (Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , and Mn^{2+}) by thermophilic bacteria, *Geobacillus thermantarcticus* and *Anoxybacillus amylolyticus*: Equilibrium and kinetic studies. In *Bioremediation Journal*. ISSN 1088-9868, 2013, vol. 17, p. 86–96.
- SUN, P. et al. 2016. *Bacillus amyloliquefaciens* biofilm as a novel biosorbent for the removal of crystal violet from solution. In *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. ISSN 0927-7765, 2016, vol. 139, p. 164–170.
- CHARUMATHI, B., DAS, N. 2012. Packed bed column studies for the removal of synthetic dyes from textile wastewater using immobilised dead *C. tropicalis*. In *Desalination*. ISSN 0011-9164, 2012, vol. 285, p. 22–30.
- AMIRNIA, S. et al. 2015. Heavy metals removal from aqueous solutions using *Saccharomyces cerevisiae* in a novel continuous bioreactor–biosorption system. In *Chemical Engineering Journal*. ISSN 1385-8947, 2015, vol. 264, p. 863–872.
- AKSU, Z. KARABAYIR, G. 2008. Comparison of biosorption properties of different kinds of fungi for the removal of Gryfalan Black RL metal-complex dye. In *Bioresource Technology*. ISSN 0960-8524, 2008, vol. 99, p. 7730–7741.
- ŞAHİN, I. et al. 2013. Biosorption of cadmium, manganese, nickel, lead, and zinc ions by *Aspergillus tamarii*. In *Desalination and Water Treatment*. ISSN 1944-3994, 2013, vol. 51, p.4524–4529.
- HERNÁNDEZ-ZAMORA, M. et al. 2015, Bioremoval of the azo dye Congo Red by the microalga *Chlorella vulgaris*. In *Environmental Science and Pollution Research International*. ISSN 0944-1344, 2015, vol. 22, p. 10811–10823.
- CHRISTOFORIDIS, A.K. et al. 2015. Study of Cu(II) removal by *Cystoseira crinitophylla* biomass in batch and continuous flow biosorption. In *Chemical Engineering Journal*. ISSN 1385-8947, 2015, vol. 277, p. 334–340.
- SARI, A. et al. 2008. Biosorption of Cd(II) and Cr(III) from aqueous solution by moss (*Hylocomium splendens*) biomass: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. In *Chemical Engineering Journal*. ISSN 1385-8947, 2008, vol. 144, p. 1–9.
- MAHAMADI, C., NHARINGO, T. 2010. Utilization of water hyacinth weed (*Eichhornia crassipes*) for the removal of Pb(II), Cd(II) and Zn(II) from aquatic environments: an adsorption isotherm study. In *Environmental technology*. ISSN 0959-3330, 2010, vol. 31, p. 1221–1228.
- DANESHVAR, E. et al. 2012. Biosorption of three acid dyes by the brown macroalga *Stoechospermum marginatum*: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. In *Chemical Engineering Journal*. ISSN 1385-8947, 2012, vol. 195-196, p. 297–306.
- LÓPEZ, M.L. et al. 2005. An XAS study of the binding and reduction of Au(III) by hop biomass. In *Microchemical Journal*. ISSN 0026-265X, 2005, vol. 81, p. 50–56.
- VUČUROVIĆ, V.M. et al. 2014. Removal of cationic and anionic azo dyes from aqueous solutions by adsorption on maize stem tissue. In *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. ISSN 1876-1070, 2014, vol. 45, p. 1700–1708.
- OGUNTIMEIN, G.B. 2015. Biosorption of dye from textile wastewater effluent onto alkali treated dried sunflower seed hull and design of a batch adsorber. In *Journal of Environmental Chemical Engineering*. ISSN 2213-3437, 2015, vol. 3, p. 2647–2661.

16. SMITH, E.J. et al. 2002. Methods for preparing synthetic freshwaters. In *Water Research*. ISSN 0043-1354, 2002, vol. 36, p. 1286–1296.
17. BRACKLOW, U. et al. 2007. Comparison of nutrients degradation in small scale membrane bioreactors fed with synthetic/domestic wastewater. In *Journal of Hazardous Materials*. ISSN 0304-3894, 2007, vol. 144, p. 620–626.
18. ZHANG, Y. et al. 2010. Study of the mechanisms of Cu²⁺ biosorption by ethanol/caustic-pretreated baker's yeast biomass. In *Journal of Hazardous Materials*. ISSN 0304-3894, 2010, vol. 178, p. 1085–1093.
19. STN EN ISO 11260:2003 : Kvalita pôdy. Stanovenie výmennej kapacity kationov a hodnoty nasýtenia zásadami pomocou roztoku chloride barnatého.
20. STN ISO 10390:2005 : Kvalita pôdy. Stanovenie pH.
21. MEHLICH, A. 1984. Mehlich-3 soil test extractant: A modification of Mehlich-2 extractant. In *Communications in Soil Science and Plant Analysis*. ISSN 1532-2416, 1984, vol. 15, p. 1409–1416.
22. STN ISO 6059:1999 : Kvalita vody. Stanovenie sumy vápnika a horčíka. Titračná metóda s EDTA.
23. STN 75 7373:2007 : Kvalita vody. Stanovenie rozpustených látok.
24. STN 75 7360:1991 : Kvalita vody. Stanovenie absorbancie.
25. LANGMUIR, I. 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica, and platinum. In *Journal of the American Chemical Society*. ISSN 0002-7863, 1918, vol. 40, p. 1361–1403.
26. FREUNDLICH, H.M.F. 1906. Über die adsorption in lösungen. In *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. ISSN 0942-9352, 1906, vol. 57, p. 385–470.
27. BOHART, G., ADAMS, E.Q. 1920. Some aspects of the behaviour of charcoal with respect to chlorine. In *Journal of the American Chemical Society*. ISSN 0002-7863, 1920, vol. 42, p. 23–44.
28. CLARK, R.M. 1987. Evaluating the cost and performance of field-scale granular activated carbon systems. In *Environmental Science and Technology*. ISSN 0013-936X, 1987, vol. 21, no. 6, p. 573-580.
29. YOON, Y.H., NELSON, J.H. 1984. Application of gas adsorption kinetics. A theoretical model for respirator cartridge service time. In *American Industrial Hygiene Association Journal*. ISSN 0002-8894, 1984, vol. 45, p. 509-516.
30. THOMAS, H.C. 1944. Heterogeneous ion exchange in a flowing system. In *Journal of American Chemical Society*. ISSN 0002-7863, 1944, vol. 66, no. 10, p. 1664-1666.
31. YAN, G. et al. 1999. A new model for heavy metal removal in a biosorption column. In *Adsorption Science and Technology*. ISSN 0263-6174, 1999, vol. 19, p. 25-43.
32. DO LAGO, D.C.B. et al. 2013. The use of experimental design for the study of the corrosion of bronze pretreated with AMT in artificial rainwater. In *Progress in Organic Coatings*. ISSN 0300-9440, 2013, vol. 76, p. 1289–1295.
33. AKSU, Z. 2005. Application of biosorption for the removal of organic pollutants: a review. In *Process Biochemistry*. ISSN 1359-5113, 2005, vol. 40, p. 997–1026.
34. GAO, J.F. et al. 2010. Competitive biosorption of Yellow 2G and Reactive Brilliant Red K-2G onto inactive aerobic granules: Simultaneous determination of two dyes by first-order derivative spectrophotometry and isotherm studies. In *Bioresource Technology*. ISSN 0960-8524, 2010, vol. 101, p. 5793–5801.
35. MEHTA, S. K., GAUR, J. P. 2005. Use of algae for removing heavy metal ions from wastewater: Progress and prospects. In *Critical Reviews in Biotechnology*. ISSN 0738-8551, 2005, vol. 25, p. 113–152.
36. GAD, H.M.H., EL-SAYED, A.A. 2009. Activated carbon from agricultural by-products for the removal of Rhodamine-B from aqueous solution. In *Journal of Hazardous Materials*. ISSN 0304-3894, 2009, vol. 168, p. 1070–1081.
37. PARK, D. H. et al. 2010. The past, present, and future trends of biosorption. In *Biotechnology and Bioprocess Engineering*. ISSN 1226-8372, 2010, vol. 15, p. 86–102.

9 ZOZNAM PUBLIKOVANÝCH PRÁČ

ADC Vedecké práce v zahraničných karentovaných časopisoch

Šušňovská, A., Hasíková, V., Horník, M., Pipíška, M., Hostin, S., Lesný, J.: Removal of Cd by dried biomass of freshwater moss *Vesicularia dubyana*: Batch and column studies. *Desalination and Water Treatment*, 57, 2016, p. 2657-2668.

Šušňovská, A., Bachratá, M., Partelová, D., Horník, M., Pipíška, M., Hostin, S.: Chemometric characterization of synthetic dyes sorption onto Slovakian river sediments: A laboratory batch experiments. Manuskript zaslaný do redakcie časopisu *Environmental Modeling and Assessment*, 2016.

ADD Vedecké práce v domácich karentovaných časopisoch

Düřešová, Z., Šušňovská, A., Horník, M., Pipíška, M., Gubišová, M., Gubiš, J., Hostin, S.: Rhizofiltration potential of *Arundo donax* in Cd and Zn removing from contaminated wastewaters. *Chemical Papers*, 68, 2014, p. 1452-1462.

Horník, M., Šušňovská, A., Partelová, D., Pipíška, M., Augustín, J.: Continuous sorption of synthetic dyes by dried biomass of microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. *Chemical Papers*, 67, 2013, p. 254-264.

ADN Vedecké práce v domácich časopisoch registrovaných v databázach Web of Science alebo SCOPUS

Düřešová, Z., Šušňovská, A., Horník, M., Pipíška, M., Gubišová, M., Gubiš, J., Lesný, J.: Comparison of Cd and Zn accumulation in tissues of different vascular plants: a radiometric study. *Nova Biotechnologica et Chimica*, 14, 2015, p. 176-190.

Partelová, D., Šušňovská, A., Marešová, J., Horník, M., Pipíška, M., Hostin, S.: Removal of contaminants from aqueous solutions using hop (*Humulus lupulus* L.) agricultural by-products. *Nova Biotechnologica et Chimica*, 14, 2015, p. 212-227.

ADF Vedecké práce v ostatných domácich časopisoch

Šušňovská, A., Horník, M., Pipíška, M., Lesný, J., Augustín, J., Hostin, S.: Characterization of soil additive derived from sewage sludge. *Nova Biotechnologica et Chimica*, 12(2), 2013, p. 141-153.

Bachratá, M., Šušňovská, A., Horník, M., Pipíška, M., Augustín, J.: Sorption of synthetic dyes onto river sediments: a laboratory study: a laboratory study. *Nova Biotechnologica et Chimica*, 12(1), 2013, p. 12-29.

Šušňovská, A., Horník, M., Marešová, J., Pipíška, M., Augustín, J.: ¹³⁷Cs uptake and translocation in leafy vegetable: A study with *Lactuca sativa* L. grown under hydroponic conditions. *Nova Biotechnologica et Chimica*, 11(2), 2012, p. 153-166.

AFC Publikované príspevky na zahraničných vedeckých konferenciách

Šušňovská, A., Horník, M., Pipíška, M., Gubišová, M., Gubiš, J., Lesný, J., Hostin, S.: Utilization of sewage sludge in the cultivation of energy plants: A laboratory lysimetric study. In: Bengoa, Ch. (Ed.), EMChIE 2015 Conference proceedings – 7th European Meeting on Chemical Industry and Environment EMChIE 2015, 10. – 12. jún 2015, Tarragona, Španielsko, 2015, p. 353-354. ISBN 978-84-8424-367-0.

Düřešová, Z., Šušňovská, A., Horník, M., Pipíška, M., Gubišová, M., Gubiš, J., Lesný, J., Hostin, S.: Continuous removal of Cd and Zn by root system of *Arundo donax* L. plants from aqueous solutions. In: Bengoa, Ch. (Ed.), EMChIE 2015 Conference proceedings – 7th European Meeting on Chemical Industry and Environment EMChIE 2015, 10. – 12. jún 2015, Tarragona, Španielsko, 2015, p. 547-552. ISBN 978-84-8424-367-0.

Horník, M., Düřešová, Z., Šušňovská, A., Partelová, D., Michálek, B., Pipíška, M., Lesný, J., Hostin, S.: Bioaccumulation of ¹³⁷Cs by fast-growing plants cultivated under hydroponic conditions. In: Bengoa, Ch. (Ed.), EMChIE 2015 Conference proceedings – 7th European Meeting on Chemical Industry and Environment EMChIE 2015, 10. – 12. jún 2015, Tarragona, Španielsko, 2015, p. 597-598. ISBN 978-84-8424-367-0.

AFD Publikované príspevky na domácich vedeckých konferenciách

- Düřešová, Z., Šušnovská, A., Horník, M., Pipiška, M., Gubišová, M., Gubiš, J., Hostin, S.: Phytofiltration of Cd and Zn by root system of energy plants. *In: 4th International Conference „Applied Natural Sciences 2013“*, Nový Smokovec, High Tatras, Slovak Republic, October 2. – 4. Proceedings, Nemeček, P., Ondrejovič, M. (Eds.), University of Ss. Cyril and Methodius in Trnava, Trnava, 2013, p. 20-24. ISBN 978-80-8105-502-7.
- Horník, M., Šušnovská, A., Pipiška, M., Gubišová, M., Gubiš, J., Augustín, J.: Phytofiltration of Cd and Zn by roots of vascular plants: effect of metals speciation. *In: 3rd International Conference „Applied Natural Sciences 2011“*, Papiernička - Častá, Slovak Republic, October 5. – 7. Proceedings, Nemeček, P., Ondrejovič, M. (Eds.), University of Ss. Cyril and Methodius in Trnava, Trnava, 2011, p. 210-214. ISBN 978-80-8105-266-8.
- Horník, M., Šušnovská, A., Partelová, D., Pipiška, M., Augustín, J.: Sorption of cationic xenobiotics by dried biomass of freshwater moss and algae in continuous flow system. *In: 3rd International Conference „Applied Natural Sciences 2011“*, Papiernička - Častá, Slovak Republic, October 5. – 7. Proceedings, Nemeček, P., Ondrejovič, M. (Eds.), University of Ss. Cyril and Methodius in Trnava, Trnava, 2011, p. 205-209. ISBN 978-80-8105-266-8.

AFG Abstrakty príspevkov zo zahraničných vedeckých konferencií

- Düřešová, Z., Šušnovská, A., Horník, M., Pipiška, M., Lesný, J., Augustín, J., Hostin, S.: Rhizofiltration of Cd and Zn by energy plants from wastewaters under conditions of continuous flow systems. *In: International Congress on Water, Waste, and Energy Management, Oporto, Portugal, July 16. – 18. 2014*, Abstracts book, Instituto Politécnico de Portalegre, Portugal, 2014, p. 54. ISBN 978-989-95089-6-5.
- Šušnovská, A., Düřešová, Z., Horník, M., Pipiška, M., Augustín, J., Lesný, J.: Removing of Cd(II) ions from model solutions by dried moss biomass *Vesicularia dubyana* under conditions of batch and continuous flow column systems. *In: International Congress on Water, Waste, and Energy Management, Oporto, Portugal, July 16. – 18. 2014*, Abstracts book, Instituto Politécnico de Portalegre, Portugal, 2014, p. 53. ISBN 978-989-95089-6-5.

AFH Abstrakty príspevkov z domácich vedeckých konferencií

- Šušnovská, A., Bachratá, M., Partelová, D., Horník, M., Pipiška, M., Hostin, S.: Chemometric characterization of synthetic dyes sorption onto Slovakian river sediments: A laboratory batch experiments. *In: Chmelová, D., Ondrejovič, M. (Eds.), Book of Abstracts – 5th International Scientific Conference „Applied Natural Sciences 2015“*, 30. september – 2. október 2015, Jasná, Nízke Tatry, Slovenská republika, 2015, 76. ISBN 978-80-8105-723-6.
- Düřešová, Z., Šušnovská, A., Horník, M., Pipiška, M., Gubišová, M., Gubiš, J., Hostin, S.: Phytofiltration of Cd and Zn by root system of energy plants. *In: 4th International Conference „Applied Natural Sciences 2013“*, Nový Smokovec, High Tatras, Slovak Republic, October 2. – 4. Book of Abstracts, Nemeček, P., Ondrejovič, M. (Eds.), University of Ss. Cyril and Methodius in Trnava, Trnava, 2013, p. 26. ISBN 978-80-8105-501-0
- Šušnovská, A., Gablovičová, T., Horník, M., Pipiška, M., Lesný, J., Augustín, J.: Characterization of soil additive derived from sewage sludge: small laboratory lysimeter using. *In: 4th International Conference „Applied Natural Sciences 2013“*, Nový Smokovec, High Tatras, Slovak Republic, October 2. – 4. Book of Abstracts, Nemeček, P., Ondrejovič, M. (Eds.), University of Ss. Cyril and Methodius in Trnava, Trnava, 2013, p. 70. ISBN 978-80-8105-501-0.
- Horník, M., Šušnovská, A., Partelová, D., Pipiška, M., Augustín, J.: Competitive sorption of cationic dyes on dried biomass of algae and mosses. *In: 4th International Conference „Applied Natural Sciences 2013“*, Nový Smokovec, High Tatras, Slovak Republic, October 2. – 4. Book of Abstracts, Nemeček, P., Ondrejovič, M. (Eds.), University of Ss. Cyril and Methodius in Trnava, Trnava, 2013, p. 30. ISBN 978-80-8105-501-0
- Horník, M., Šušnovská, A., Partelová, D., Pipiška, M., Augustín, J.: Sorption of cationic xenobiotics by dried biomass of freshwater moss and algae in continuous flow system. *In: 3rd International Conference „Applied Natural Sciences 2011“*, Papiernička - Častá, Slovak Republic, October 5. – 7. Book of Abstracts, Nemeček, P., Ondrejovič, M. (Eds.), University of Ss. Cyril and Methodius in Trnava, Trnava, 2011, p. 71. ISBN 978-80-8105-265-1.