

LIGNIT - STRUKTURA, VLASTNOSTI A POUŽITÍ

BARBORA MIKULÁŠKOVÁ^a, LUBOMÍR
LAPČÍK, JR.^{a,b} a IVAN MAŠEK^a

^aÚstav spotřební chemie, Fakulta chemická, Vysoké učení
technické v Brně, Veslařská 230, 637 00 Brno, Katedra
Životního prostředí a chemie, Fakulta technologická, Vysoké
učení technické v Brně, nám. T. G. Masaryka, 762 72 Zlín

Došlo dne 6. VI. 1996

Obsah

1. Úvod
2. Definice lignitu jako materiálového systému
 - 2.1. Struktura, vlastnosti a obsah huminových kyselin v lignitech
 - 2.2. Složení jihomoravského lignitu
3. Lignit jako disperzní systém pro sorpci
 - 3.1. Adsorpce radioaktivních prvků a jejich nuklidů
 - 3.2. Adsorpce kationtů těžkých kovů
 - 3.3. Adsorpce pesticidů
4. Závěr

1. Úvod

Současným trendem rozvoje moderních vyspělých společností je snaha o maximální ekonomizaci všech procesů za současného snižování negativních zásahů do přírodního prostředí. Vývoj nových technologií se plánuje takovým způsobem, aby se většina všech vstupujících komponent průmyslově co nejvíce zhodnotila a všechny přípravné a obslužné operace a jejich materiálové vstupy se zároveň regenerovaly. Jedním z nejdůležitějších problémů současnosti je odstraňování chlorovaných bifenyly (PCB), které se, jak je známo z literatury, inkorporovaly již do našeho životního cyklu v různých formách potravinového řetězce^{1,2}. Proto je současnou snahou vyloučit tyto látky ze životního prostředí a následně je likvidovat. Závažnost tohoto problému je zejména v tom, že tyto látky pozměňují terciární a kvartérní strukturu komplexů nukleových kyselin, které jsou nositel-

kami základních výstavbových informačních jednotek živé tkáně, čímž může docházet ke snižování genetické kvality biologického materiálu. Dalšími nebezpečnými látkami, které ohrožují naše životní prostředí jsou těžké kovy (např. kadmium, olovo a pod.) a široká škála iontových sloučenin (obsahujících skupiny SO_3H , NR_3^+), které se v obrovských množstvích produkují v odpadních vodách. Jedná se zejména o rezidua různých tenzidů, používaných jak v průmyslu, tak i v domácnostech.

Vhodným potenciálním sorpčním materiálem z praktického hlediska průmyslového využití se zdají být různé formy uhlíkatých soustav. Jedním ze zdrojů těchto materiálů mohou být lignity a hnědá uhlí.

Lignit jako složitý makromolekulární systém získal v procesu transformace původní rostlinné hmoty specifické chemické složení, které determinuje dané povrchové vlastnosti, charakteristický volný objem mezi orientovanými složkami materiálu (kapiláry, mikrotrhliny), členitý povrch, na kterém jsou situovány defekty (paramagnetické radikály, volné valence, ionizovatelné skupiny). Nerovnoměrná disipace napětí v strukturálně rozmanitém povrchu související s přítomností nízkomolekulárních látek, a různě orientovaných molekul vody (jako základního „peptizačního činidla“), vyvolává časovou nestabilitu a je stálým zdrojem proměn³⁻⁴.

Povrchové struktury předurčují samotný lignit jako sorbent, jehož vlastnosti se mohou pro tu kterou konkrétní aplikaci patřičně upravit následující chemickou, případně fyzikální transformací. Cílem této přehledné práce je shrnutí informací o fyzikálně-chemických vlastnostech původního lignitu jihomoravské proveniencí jakož i jeho významných součástí, mezi kterými dominantní postavení mají kyseliny huminové (dále jen HA) a fulvokyseliny (dále jen FA).

2. Definice lignitu jako materiálového systému

Lignit můžeme definovat jako přechodný organicko-minerální substrát na cestě přeměny od rostlinné fyto-

do vysokého stupně dehydrogenovaného/dehydratovaného

a současně deoxidovaného uhlí. Jedná se o morfologicky a molekulárně polydisperzní systém obsahující⁴⁵:

- komplex cyklo/aromatických sloučenin s významnými reaktivními skupinami,
- velké množství vody situované jednak ve volném objemu lignitických partikulí (póry, mikrotrhliny původní mezibuněčné prostory pletivového systému mateřské hmoty), jednak vodu fyzikálně vázanou na oxidované uhlíkaté struktury,
- partikulární minerální útvary na bázi sloučenin křemíku, hliníku, železa a dalších prvků,
- makroskopické složky náhodného původu a výskytu.

Fyzikální model struktury lignitu zahrnuje:

- vláknité, destičkové a různě prostorově symetrické i nesymetrické složky o různém stupni prouhelnění,
- mikro a makro disipace příměsí,
- volný vnitřní objem zahrnující: kapiláry, mikrotrhliny, vakuoly.

Lignit tedy představuje složitý makromolekulární komplex především polyelektrolytů (humínové kyseliny, atd.), polysacharidů, polyaromátů, uhlíkatých řetězců modifikovaných simými a dusíkatými skupinami, obsahujících kyslíkaté články spojené s hlavními řetězci.

2.1. Struktura, vlastnosti a obsah humínových kyselin v lignitech

Humínové kyseliny jsou hlavní součástí hnědých uhlí a rašeliny a menší mírou se nacházejí i v černém uhlí. Vyskytují se jednak volné a jednak vázané na různé kovy, např. vápník, hliník nebo železo. Humínové látky tvoří širokou skupinu organických sloučenin, vznikajících z rozkládajících se rostlinných zbytků a organismů jak živočišného, tak rostlinného původu. V důsledku jejich složitosti se dá u nich jen obtížně definovat struktura. Podle nejnovějších poznatků lze humínové kyseliny považovat za koloidní chemické látky vzniklé kondenzací anebo polymerací jednodušších základních složek, spojených přímo nebo můstkovou vazbou. Otázka absolutní struktury humínových substancí je velmi diskutabilní, protože se jedná o heterogenní směs látek, jejichž složení závisí na zdroji, metodách extrakce a dalších parametrech, proto i naměřené vlastnosti jsou komplexem vlastností určujících daný systém. Při existenci velkého počtu rozdílných organických sloučenin v živých organismech vedou jejich degradační a rekombinační procesy téměř k nekonečnému počtu typů molekul. Proto není překvapující, že mají široký okruh

vlastností. Základními stavebními prvky humínových kyselin jsou uhlík, vodík, kyslík a jejich množství v humínových látkách klesá podle původu a způsobu přípravy humínových kyselin⁶.

Předpokládaná struktura těchto látek obsahuje řadu intramolekulárních i mezimolekulových vodíkových vazeb, které způsobují zvýšení jejich stability a umožňují vytváření sekundárních i terciárních struktur. Relativní molekulové hmotnosti se pohybují ve velmi širokém intervalu, přibližně od 700 až do 2×10^6 Da. Obsah jednotlivých funkčních skupin silně závisí na molekulové hmotnosti.

Tato velká skupina látek se podle své rozpustnosti dělí na tři skupiny⁷:

1. humínové kyseliny, které jsou rozpustné v alkalických roztocích,
2. fulvokyseliny které jsou rozpustné jak v alkalických roztocích, tak i v kyselých roztocích,
3. humínové látky, nerozpustné ani v kyselých ani v alkalických roztocích.

Původně vzniklo rozdělení na fulvokyseliny a humínové kyseliny na základě různé extrahovatelnosti humínových látek alkalickými roztoky, s následujícím dělením okyseleného roztoku při $\text{pH} = 1$. Humínové kyseliny při tomto pH přecházejí v nerozpustné sloučeniny, kdežto fulvokyseliny zůstávají rozpustné.

Humínové kyseliny přes svůj různý původ a molekulární strukturu se dají charakterizovat jako látky skládající se z různých aromatických látek s alifatickými, kyslíkovými, dusíkovými a simými můstky, mající různé alifatické, peptidické i lipidické povrchové řetězce a chemicky aktivní funkční skupiny. Mohou být popsány jako kyselé aromatické polymery, obsahující karboxylové a fenolické hydroxylové skupiny ve své struktuře. Humínové kyseliny pocházející ze sedimentů a vodních kalů (tj. vznikajících v řekách, jezerech a mořích) obsahují značný počet struktur alifatických uhlovodíků. Společným znakem těchto sloučenin je jejich velká stabilita vůči degradaci a koloidní charakter. Jejich rezistence vůči degradačním procesům trvá často několik století až tisíciletí. Pro tuto jejich vlastnost se též někdy nazývají „vzdorující organické látky“.

Tyto kyseliny mají ve své molekulové struktuře zabudovány jak hydrofobní, tak i hydrofilní oblasti, a proto mohou být adsorbovány na povrchu mnohých částic. V důsledku toho mají vliv na takové procesy jako je rozpustnost, koagulační vlastnost a růst krystalů. Mají acidobazické vlastnosti v široké oblasti pH a řadu pozoruhodných fyzikálních vlastností, jako jsou jejich agregační schopnosti, konformační změny i povrchově aktivní chování.

Huminové látky v terestriálních sedimentech (rašelina, uhlí) jsou obvykle výsledkem mikrobiálního a chemického rozkladu a resyntézy rostlinných zbytků. Na druhé straně ve vodě rozpustné a sedimentující huminové látky v mořích, řekách a jezerech jsou odvozeny převážně z vodní flóry. Obsah uhlíku a poměr uhlíku k dusíku je u těchto látek zpravidla vyšší.

Mezi nejběžnější metody používané pro charakterizaci huminových substancí patří elementární analýza a určení obsahu funkčních skupin. Pro určení acidity huminových kyselin se používají titrační metody (titrací NaOH). Potenciometrická titrace nám neposkytuje obecně známé křivky s inflexním bodem, nýbrž křivky s pozvolným sklonem a neidentifikovatelným bodem konce titrace, což je pro ně příznačné. První bod zlomu na titrační křivce odpovídá spotřebě hydroxylových iontů, při vyšších hodnotách pH (8-9) náleží spotřeba karboxylovým funkčním skupinám (většinou se tato oblast bere jako konečný bod titrace)⁷.

Fulvokyseliny jsou méně polydisperzní a více hydrofilní v porovnání s huminovými kyselinami. Tyto vlastnosti s úplnou rozpustností těchto kyselin ve vodě při pH > 1 a s polyelektrolytickým charakterem vodných roztoků způsobuje vyšší chemickou a fyzikálně-chemickou aktivitu fulvokyselin.

2.2. Elementární složení jihomoravského lignitu

Důležitý pohled na strukturu a vlastnosti huminových látek nám poskytují neseparační a nedestruktivní spektroskopické metody, jako jsou NMR, EPR, měření fluorescence a IR spektroskopie⁸⁻¹².

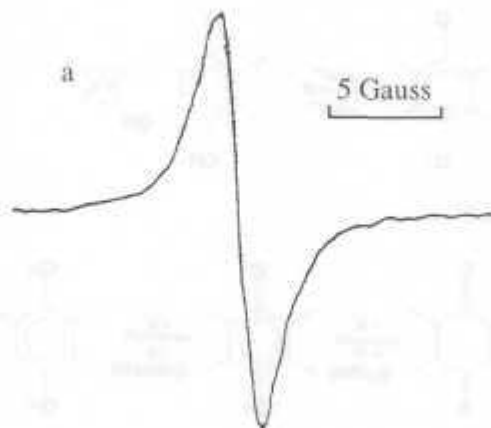
¹³C-CP/MAS NMR spektra čtyř různých molekulových frakcí huminových kyselin získaných permeační chromatografií ukázala, že podíl alifatických uhlovodíků klesá a naopak počet aromatických uhlovodíků roste s klesající molekulovou hmotností. Podobně obsahy alifatických skupin C-O a skupin C=O rostou s klesající molekulovou hmotností. Podobné trendy byly potvrzeny i nezávisle titračními metodami. Při porovnání funkčních skupin fulvinových látek a huminových látek se na základě ¹³C NMR spekter potvrdil vyšší obsah aromatických uhlovodíků a nižší obsah alkoholických a karboxylových atomů uhlíků v huminových látkách v porovnání s fulvinovými látkami.

Původní lignit je diamagnetický. Typické EPR spektrum volných organických radikálů v huminových materiálech je singletového typu (obr. 1a). Částečně rozlišená EPR spektra s hyperjemnou interakcí se získala pro humi-

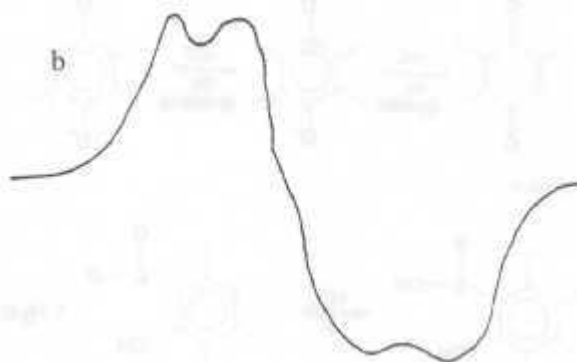
nové látky obsahující kyslík v semichinonové jednotce interagující se dvěma vodíkovými jádry (obr. 1b).

Tabulka I
Složení jihomoravského lignitu

Látka	hm. %
Voda	48-50
Popel	11,6-13,2
Hořlavina	39,1-40,3
H	~ 2,15
C	25,91
O	10,92
S celková	0,81
S organická	0,48
S pyritová	0,27
N	~ 0,32
Halogenidy	< 0,01



Obr. 1a. Typické EPR spektrum organických radikálů v huminových látkách



Obr. 1b. Částečně rozlišené EPR spektrum s hyperjemnou interakcí s dvěma ekvivalentními jádry vodíku

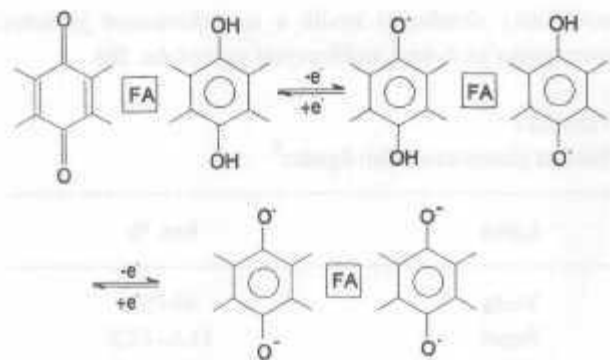


Schéma 1

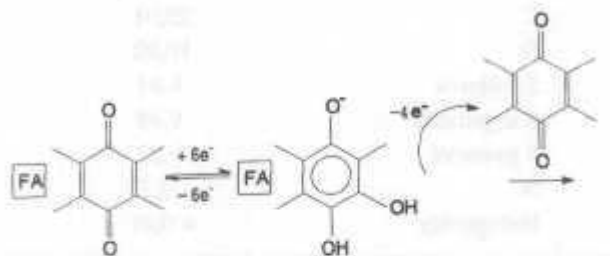


Schéma 2

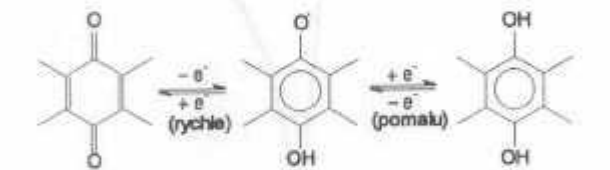


Schéma 3

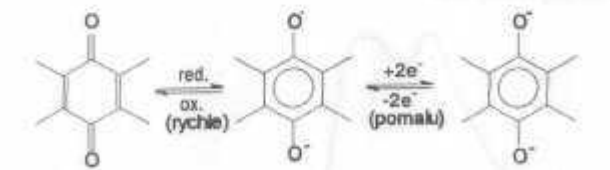


Schéma 4

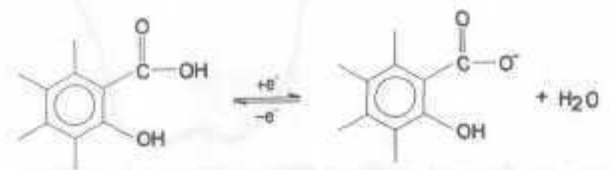


Schéma 5

Hodnoty g - faktoru ($g \approx 2,0028$) jsou konzistentní s představou semichinoidních částic, konjugovaných s různě velkými kruhy aromatického charakteru. Jen malé rozdíly v šířce čar různých typů huminových látek mohou odrážet rozdíly v rozsahu delokalizace nespárovaného elektronu ze semichinoidního kyslíku na aromatické uhlíky.

Obsah radikálů u huminových látek je při vyšších hodnotách pH citlivý na pH a od $\text{pH} > 6$ výrazně roste. Tato závislost ukazuje na rovnováhu (kde FA značí fulvokyseliny) (schéma 1).

V alkalických prostředích mohou chinonové skupiny přítomné v huminových látkách redukovat radikálové anionty intervencí hydroxylových intů podle reakce^{13,14} (schéma 2).

Ukázalo se, že acidobazické podmínky mají silný vliv na koncentraci volných radikálů v huminových látkách. Počet radikálů je silně ovlivněn hodnotou pH, což vede k následujícím rovnováhám^{15,19}:

- v neutrálním prostředí (schéma 3)
- v zásaditém prostředí (schéma 4)

Při interakci huminových látek s ionty přechodných prvků jsou nejdůležitější karboxylové a fenolické hydroxylové skupiny. EPR spektroskopie přechodných prvků s huminovými látkami^{20,33} ukazuje, že existuje mnoho různých koordinačních míst schopných vázat přechodné prvky různou silou.

Pro interakci s ionty přechodných prvků jsou nejdůležitější bidentátní chelatační místa. Můžeme předpokládat, že v huminových látkách se především účastní interakce s přechodnými kovy tyto struktury (schéma 5).

Dále lze uvažovat, že se jedná o struktury obsahující dvě karboxylové skupiny na různých jádrech stejné makromolekuly, karboxylové a fenolické skupiny na různých jádrech nebo dvě karboxylové skupiny na různých polymerních makromolekulách. Méně pravděpodobná je interakce přechodných prvků se dvěma reaktivními centry. Z uvedeného vyplývá velká variabilita vazby huminových látek s ionty přechodných prvků, což vede k velmi rozdílně silně vázaným přechodným prvkům. EPR studium paramagnetických iontů huminových látek zahrnuje hlavně ionty přechodných kovů Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , VO^{2+} (ref. 5).

3. Lignit jako disperzní systém pro sorpci

Lignit jako složitý makromolekulární systém získal v procesu transformace původní rostlinné hmoty specifické povrchové vlastnosti dané³⁴:

1. chemickým složením,

2. volným objemem mezi orientovanými složkami materiálu (kapiláry, mikrotrhliny),
3. členitým povrchem se situovanými defekty (paramagnetické radikály, volné valence, ionizovatelné skupiny),
4. nerovnovážnou, nerovnoměrnou disipací napětí,
5. přítomností orientovaných molekul vody jako základního peptizačního činidla.

Uvedené povrchové vlastnosti předurčují lignit jako sorbent samotný, případně po vhodné úpravě. Lignit je z fyzikálně-chemického hlediska disperzní systém tvořený průnikem několika strukturních prvků navzájem propojených především prostřednictvím vody jako samostatné disperzní složky nebo disperzního prostředí. Vzájemná adheze jednotlivých složek má původ jednak ve struktuře výchozí fytoplazmy, (průnik tkáňových pletiv rostlinných buněk) a jednak v kompresi hmot při geologickém tvarování prouhelňujících se vrstev.

Aplikace lignitu jako adsorbentu má několik oblastí:

1. lignit jako adsorbent pro fyzikální sorpci plynů, kapalin, roztoků,
2. lignit jako adsorbent pro chemisorpci těžkých kovů, aniontů a organických sloučenin schopných reagovat s volnými karboxylovými skupinami, fenolickými skupinami a vytvářet komplexy,
3. lignit jako složka směsných adsorbentů, ve kterých se uplatňuje vedle adsorpčních schopností především jeho elasticita,
4. lignit jako výchozí materiál pro sorpci toxických organických látek.

V podobě, v jaké se lignit dobývá a dostává na povrch, je přímo aplikovatelný jen v omezeném počtu případů. Jako jeho první úprava, která v podstatné míře zvyšuje jeho užití vlastnosti, je drčení a třídění podle velikosti částic, přičemž každá z frakcí může mít specifické použití buď přímo, nebo po určité fyzikálně-chemické úpravě. Při drčení a následném mletí vzniká systém organického substrátu, který může být oddělen od anorganické minerální doprovodné složky klasickými úpravárenskými procesy. Jedním z důležitých parametrů sorpčních materiálů je jejich specifický povrch a objem pórů. Na tato stanovení byla použita metoda BET (Brunnauerova-Emmetova-Tellerova) s měřením pomocí směsi helia a dusíku. V průměru se specifický povrch námi studovaného lignitu pohyboval v rozmezí 3 až 5 m².g⁻¹ a objem mikropórů v rozmezí 0,0015 až 0,0026 cm³.g⁻¹, což jsou překvapivě malé hodnoty (např. pro aktivní uhlí se pohybují hodnoty specifického povrchu v rozmezí 50 až 300 m².g⁻¹). Uvedený rozdíl v hodnotách specifického povrchu lignitu a jiných sorbentů je způsoben

odlišným a různým povrchovým opracováním jednotlivých materiálů a různým tvarem sorpčních partikulárních mikročástic (kulovité, destičkovité, válcovité, eliptické, Raschigovy kroužky).

Mechanické vlastnosti partikulárního systému významně závisí na distribuci velikosti částic. Je všeobecně známo, že taktéž celkový objem volně sypaného sorpčního lože je určen touto distribucí. Proto pro úplnost charakteristiky byly stanoveny distribuční funkce pomocí laserového sedimentačního analyzátoru Analysette 22, firmy Fritsch (SRN) a sedimentografu SG4 REGEA, Brno (ČR).

Z možných využití lignitu v technologické praxi se tento článek bude zabývat lignitem jako sorpčním materiálem.

3.1. Adsorpce radioaktivních prvků a jejich nuklidů

Pro objasnění průchodu radioaktivních prvků prostředím byla studována tvorba komplexů s huminovou kyselinou^{35,38}. Vazebné interakce aktinoidů Am³⁺, Cm³⁺, Eu³⁺ s humináty byly studovány v práci³⁵. Obecně lze reakce aktinoidů s huminovou kyselinou charakterizovat jako neutralizační reakce, které probíhají tím způsobem, že aktivním centrem pro navázání radioaktivního kationtu jsou karboxylové skupiny. Struktura této vazebné interakce byla studována UV spektroskopií, časově řízenou fluorescenční spektroskopií a ultrafiltrací.

Elektrostatické interakce mezi kovovými ionty a molekulou huminové kyseliny mohou být silnější, jestliže je negativní náboj lokalizován více na huminové kyselině. Z toho vyplývá, že vazba Am³⁺ s makromolekulou huminové kyseliny závisí na pH. Konstanty komplexity humátů závisí na původu huminové kyseliny, iontové síle a stupni její disociace. Reakce probíhá podle schématu Am³⁺ + HA = AmHA(III), kde HA obsahuje tři vazebná místa bez ohledu na fenolické nebo jiné výměnné protonové skupiny. Protonová výměnná kapacita a hodnota pK_a byla určena acidobazickou titrací.

Utváření jodo-organických sloučenin v přírodě reguluje pohyblivost radioaktivního jodu v prostředí. Jako modelové interpretace navázání radioaktivního ¹²⁵I na huminové substance v půdách a sedimentech bylo použito huminové kyseliny chemicky navázané na silikagel³⁶. Adsorpční křivka pro ¹¹⁰Ag má stejný průběh jako pro radioaktivní jod, ale hodnoty sorpce jsou vyšší z důvodu, že kapacita výměny kationtů je dvakrát větší než výměny aniontů.

Práce³⁷ se zabývá adsorpcí plutonia na huminovou ky-

selinu, jako velmi rozšířeného prvku vyskytujícího se ve velmi malých koncentracích v přírodním systému. Plutonium se může vázat na koloidní částice huminové kyseliny a tvořit tzv. radiokoloidy anebo vytvářet s huminovou kyselinou komplexy, kde karboxylové skupiny huminové kyseliny jsou ligandem. Průběh adsorpce na koloidní formy elementu M může být popsán: $\text{Pu(X)} + \text{koloid(M)} \rightarrow \text{koloid (M, Pu)}$.

Adsorpce plutonia závisí též na jeho oxidačním stupni, např. pro Pu(V) je možná pouze ve spojení s disproporcí onací. $\text{L(H}_2\text{O)}_2$]. Tato struktura byla ověřena pomocí IR spektrometrie.

Sorpce radioaktivního cesia se zabývá práce³⁸. Huminová kyselina inhibuje sorpci radioaktivního cesia na jíly, protože huminová kyselina navázaná na povrchu jílu blokuje vazebná místa, na která by se mohly sorbovat ionty cesia.

3.2. Adsorpce kationtů těžkých kovů

Velké množství publikovaných prací se zabývá sorpcí kationtů těžkých kovů z vodných roztoků na huminové materiály^{39,43}. Některé ionty kovů (Cu, Al, Fe, Hg) tvoří velmi stabilní sloučeniny s huminovými substancemi. Je zřejmé, že HA snižuje toxicitu těžkých kovů, což bylo zjištěno pomocí měření anodické rozpouštěcí voltametrie (ASV). V práci³⁹ se studovala interakce huminových kyselin se sedmi kationty, a to Mg^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Al^{3+} a Fe^{3+} . Bylo zjištěno, že komplexační a tím i vazebná schopnost huminových kyselin s těmito kovy klesá v pořadí $\text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$. Tento poznatek není překvapivý, protože jak je známo, železitý kationt má největší redoxní potenciál ze všech uvedených studovaných kationtů, přičemž jeho hodnota je u huminových kyselin 0,7 V. To je blízké hodnotě redoxního potenciálu $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, která je 0,77 V. Tyto výsledky se shodují i s našimi experimentálními výsledky (tabulka II), které se liší pouze v hodnotách pro ionty Al^{3+} .

Tabulka II

Maximální naadsorbované množství ($\mu\text{mol/L}$) jednotlivých kovových iontů na různých přírodních materiálech

Vzorek	Popis vzorku	Sorbovaný kation						
		Al^{3+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}	Cu^{2+}	Fe^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}
1	původní lignit z 24.5.94	357	218	226	1450	479	164	144
2	plazmovaný lignit	345	244	233	1550	483	195	377
3	zeolit ^a	200	212	82	83	200	135	303
4	antracit	–	250	–	1450	–	1240	823
5	uhlí Merck	–	37	–	142	–	235	75

^a Zeolit – Clinoptilolit, lokalita N. Hrabovec (Slovensko)

Studium koordinace huminových ligandů nesoucích karboxylové a fenolické hydroxylové skupiny s kovovými ionty Co^{2+} a Ni^{2+} (CU (II) 2,6-dimethoxybenzoat [DMB]) je předmětem studia⁴⁰. Kovové ionty mohou být spojeny s huminovou kyselinou procesem agregace, kde karboxylové skupiny jsou donorem. Při vazebné interakci kovů s heterocyklickouází huminové kyseliny (L) dochází k vytvoření látek typu: $[\text{M} (2,6\text{-DMB})_2\text{L}_2]$ nebo $[\text{M} (2,6\text{-DMB})_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_2]$. Tato struktura byla ověřena pomocí IR spektrometrie.

Oba kovové kationty nahrazují dvě karboxylové skupiny v hexakoordinační geometrii huminové kyseliny. K odhalení struktury těchto komplexů byla použita infračervená spektroskopie. V práci⁴¹ byly zkoumány adsorpční a vazebné vlastnosti huminové kyseliny. Byly navrženy závěry o možnosti vlivu huminové kyseliny na analýzu a stanovení těžkých kovů (Cu, Cd, In, Pb) v roztoku. Tak např. měď tvoří s huminovou kyselinou převážně komplexy a to i při nízkých hodnotách pH. V neutrálním a alkalickém prostředí jsou komplexovány ionty kadmia a kobaltu.

Stanovením těžkých kovů v reálných vzorcích vody (tzn. navázaných na huminovou kyselinu) metodou konkurence ligandů spojenou s diferenční pulsní voltametrií, se zabývá práce⁴², kde bylo potvrzeno, že ethylendiamin vytěsňuje huminovou kyselinu z jejích kovových komplexů tvorbou kineticky labilních sloučenin.

Stanovení konkurence těžkých kovů ve vodách pomocí koprecipitace s hydroxidem inditým bylo studováno v práci⁴². Těžké kovy v přírodních vodách existují v různých fyzikálně-chemických formách. Huminové a fulvokyseliny jsou hlavní organické látky nacházející se v přírodních vodách a interagují s kovovými ionty za tvorby ve vodě rozpustných komplexů. Koprecipitací s In(OH)_3 může být stanovena koncentrace Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II).

Obecným závěrem je skutečnost, že huminové a fulvokyseliny reagují s ionty těžkých kovů za tvorby negativně nabitých huminových komplexů.

3. 3. Adsorpce pesticidů

Řada prací se zabývá zjištěním optimálního dávkování pesticidů a jejich vlivem na znečištění půd toxickými polutanty⁴⁴⁻⁴⁸ (tzn. jejich adsorpci na huminové substance, které jsou hlavní součástí půd). Adsorpce pesticidů na huminové látky je jednou z nejdůležitějších překážek pro jejich biologickou aktivitu v půdách. Mez biologické účinnosti pesticidů v půdách závisí na jejich adsorpci huminovými substancemi.

V práci⁴⁴ byla zkoumána interakce pesticidů, polychlorovaných bifenyků a polycyklických uhlovodíků s huminovými a fulvokyselinami. Cílem této práce bylo objasnění pohybu těchto antropogenních substancí v prostředí. Adsorpční vlastnosti půd byly sledovány z dat získaných měřeními pomocí vysokotlaké kapalinové chromatografie (HPLC).

Práce⁴⁵ sleduje přítomnost fosforu a jeho uvolňování z půd po přidavku huminové kyseliny a EDDHA (ethylen(di-*o*-hydroxy)fenyloctová kyselina). Některé organické sloučeniny mají vliv na jeho rozpustnost v půdách, což se projevuje snížením sorpce fosforu půdou. Přídavek chelujícího členu EDDHA a huminové kyseliny limituje sorpci fosforu půdou, protože se dělí o sorpční místa na aktivním povrchu půdy a zvyšuje uvolňování fosforu půdou. Při úpravě zeminy pomocí EDDHA a huminové kyseliny dochází ke zvýšení množství fosforu v půdě, zvláště jeho nerozpustné formy.

Adsorpce kationtů pesticidů na rozpustnou část přírodní a umělé huminové substance užitím metody dialyzační rovnováhy a infračervené spektroskopie byla studována v práci⁴⁶. Cílem této práce bylo objasnění mechanismu jejich vzájemné interakce. Infračervená spektra ukazují na skutečnost, že přírodní fulvokyseliny adsorbují pesticidy z důvodu vyššího obsahu karboxylových skupin. Bylo potvrzeno, že tyto funkční skupiny v jejich struktuře jsou odpovědné za adsorpci v případě kationtů pesticidů. Zvýšení intenzity pásu při vlnové délce 1222 cm⁻¹ indikuje, že karboxylové skupiny a fenolické hydroxylové skupiny jsou spojeny s pesticidy iontovou a vodíkovou vazbou a to mechanismem přenosu náboje.

Studium adsorpce pesticidu methomyly (S-methyl N-(methylcarbamoyloxy)thioacetimid) půdou a půdními složkami odebranými v jižním Španělsku je cílem práce⁴⁷. Adsorpce byla popsána distribučním koeficientem (K_D) půda-

voda. Se zvyšující se koncentrací roztoku methomyly se snižují hodnoty K_D , což znamená, že adsorpce klesá se zvyšující se koncentrací methomyly. Adsorpce methomyly čistou půdou ukazuje na vyšší afinitu pesticidu k huminové kyselině než k minerálním jílům.

V práci⁴⁸ byla studována interakce glyphosatu (N-phosphomethyl glycin), který je užíván v zemědělství pro hubení jednoletých a trvalých plevelů, s komplexem železo-kyselina huminová (Fe-HA), z důvodu, že tento komplex interakcí s polyvalentními kationty může reprezentovat hlavní vazby glyphosfátu v půdách. Výsledky adsorpce získané z Freundlichovy adsorpční izotermy vedou k závěru, že nízké koncentrace glyphosfátu jsou adsorbovány mechanismem výměny ligandů obsahující fosforečné skupiny a železo v hydratační sféře Fe-HA komplexu. Při vyšších koncentracích glyphosfátu dochází k vytvoření vodíkových vazeb mezi karboxylovou skupinou ve struktuře Fe-HA a pesticidem.

4. Závěr

Lignit jako uhlíkatý materiál představuje složitý chemický systém složený ze základních složek původní prahmoty, tj. fytomasy, mezi kterými mají hlavní postavení celulózy a hemicelulózy, lignin jakož i jeho produkty vznikající jejich složitou geologicky přesně nejednoznačnou transformací. Aromatická rezidua modifikovaná polykarboxylovými skupinami, postupně přecházejí do složitějšího systému huminových kyselin, jejichž obsah významným způsobem určuje nejen rozpustný podíl této hmoty, ale i sorpční schopnosti vázat kationty těžkých kovů případně i některé toxické látky (fenolické látky, ropné komponenty, polychlorované bifenyly a pod.). Z hlediska hospodářství, se jeví lignit jako zajímavá surovina pro určitý průmyslový výzkum. Získané poznatky z fyzikálně-chemických transformací těchto materiálů mohou být i užitečným východiskem pro vývoj postupů chemického zpracování hnědých uhlí různé pánevní proveniencí. Z uvedeného důvodu by česká chemická veřejnost měla iniciovat vznik komplexního výzkumného programu, orientovaného na ekonomické využití zásob lignitů a hnědých uhlí v naší zemi.

Autoři považují za milou povinnost poděkovat Ing. Petru Kaštánkovi a firmě Enviro Technology Today, s.r.o., Praha za finanční podporu tohoto výzkumu (HS 65 00 29/95), autor B.M. zvláště děkuje za finanční podporu grantu Fondu VUT pro vědu a umění (grant 66 00 88/96).

LITERATURA

1. Kaštánek P.: *Ekologie dnes*; Zpravodaj firmy Enviro Technology Today, s.r.o., Praha 1996.
2. Tolgyessy Juraj a kol.: *Chemia, biologia a toxikologia vody a ovzdušia*. kap. 1. Veda, Bratislava 1984.
3. Tolgyessy J. Piatok M.: *Technológia vody, ovzdušia a tuhých odpadov*, kap. 1–3. STU, Bratislava 1994.
4. Falbe J.: *Chemierohstoffe aus Kohle*, str. 18. Izd. Chimija, Moskva 1980.
5. Lapčík L., Mašek I., Havlica J., Beran Z., Matoušek J., Veselý M., Šimek Z., Lapčík L., Jr., Mikulášková B., Kocmanová R., Hrabovská J., Voznica P., Pekař M.: *Souhrnná zpráva o vývoji nekonvenčních aplikací ji-homoravských lignitů*. VUT, Brno 1994.
6. MacCarthy P., Clapp C. E., Malcolm R. L., Bloom P. R.: *Hutnic Substances in Soil and Crop Science: Selected Readings*. American Society of Agronomy, Inc., Soil Science of America, Inc. Madison 1990.
7. Stevenson F. J.: *Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions*, str. 45. Wiley-Interscience, New York 1982.
8. Senesi N.: *Anal. Chim Acta* 232, 51 (1990).
9. Senesi N.: *Anal. Chim Acta* 232, 77 (1990).
10. Wang Z. D., Pant B. C., Langford C. H.: *Anal. Chim. Acta* 232, 43 (1990).
11. Wershaw R. L., Pinckney D. J., Liaguno E. C., Vincente-Beckett V.: *Anal. Chim.* 232, 31 (1990).
12. Cooper W. J., Zika R. G. (ed.): *Photochemistry of Environmental Aquatic System*. A.C.S. Symposium Series, No. 237. Washington D. C. 1987.
13. Steeling C, Tollin G.: *Biochim. Biophys. Acta* 112, 377 (1966).
14. Steeling C, Fitzpatrick J. D.: *J. Org. Chem.* 37, 762 (1972).
15. Hayes M. B. H., Mac Charthy P., Malcolm R. L., Swift A. S. (ed.): *Humic Substances II*. Wiley-Interscience, Chichester 1989.
16. Senesi N., Schnitzer M.: *Soil. Sci.* 123, 224 (1977).
17. Hills P., Keen R., Lam K. C., Leung C. T., Orwell M. A., Stoky M., Turner E. (ed.): *Polutation in the Urban Environment*. Polmet 88, Vincent Blue Copy, Hong Kong 1988.
18. Senesi N., Chen. Y., Schnitzer M.: *Soil. Biol. Biochem.* 9, 397 (1977).
19. Krumbein E. W. (ed.): *Environmental Biochemistry and Geomicrobiology*. Ann Arbor Science, Ann Arbor 1978.
20. Mac Charthy P., Hayes M. B. H., Malcolm R. L., Swift A. S. (ed.): *Interaction with Metals, Minerals and Organic Chemicals*. Wiley-Interscience, Chichester 1991.
21. Chukov S. N., Gmov A. F.: *Tr. Biol. Nauk. Issl. Lening. Univers.* 35, 138 (1977).
22. Senesi N., Griffith S. M., Schnitzer M., Tounsend M. G.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 969 (1977).
23. Cheshire M. V., Berrow M. L., Goodman B. A., Mundle C. M.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 41, 1131 (1977).
24. Senesi N., Sposito G.: *Soil. Sci. Soc. Am. J.* 48, 1247 (1984).
25. Cressey P. I, Monk G. R., Powell H. K. J., Tennent D. J.: *J. Soil. Sci.* 34, 783 (1984).
26. Kalianou C. S., Yassoglou N. J.: *Goderma* 35, 209 (1985).
27. Senesi N., Sposito G.: *Water Oil Soil Pollut.* 35, 241 (1987).
28. Schnitzer M., Ghosh K.: *Soil. Sci.* 134, 354 (1982).
29. Mc Bride M. B.: *Soil Sci. Soc. Am. J.* 46, 1137 (1982).
30. Carpenter R.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 47, 875 (1983).
31. Gamble D. S. Schnitzer M., Skinner D. S.: *Can. J. Soil Sci.* 57, 47 (1977).
32. Singer P. C. (ed.): *Trace Metals and Metal-Organic Interactions in Natural Waters*. Ann Arbor Science, Ann Arbor 1976.
33. Templeton III. G. D., Chasteeri N. D.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 44, 741 (1980).
34. Mikulášková B., Lapčík L. Jr., Lapčík L., Mašek I., Salyk O., v knize: *Carbon and Carbonaceous Composite Materials: Structure-Property Relationships*. (Wright M. A., Palmer K. R., Marx D. T. ed.). World Scientific Publishing, Singapore, New Jersey, London, Hong Kong 1996.
35. Kim J. I., Rhee D. S., Wimmer H., Buckau G., Klenze R.: *Radiochimica Acta* 62, 35 (1993).
36. Gucci J., Angelova A., Bulman R. A., Szabo G.: *Reactive polymers* 17, 61 (1992).
37. Guillaumont R., Adloff J. P.: *Radiochimica Acta* 58/59, 53 (1992).
38. Maguire S., Pulford I. D., Cook G. T., Mackenzie A. B.: *J. Soil. Sci.* 43, 698 (1992).
39. Mrinal K., Baruah, Mahesh C. Upreti: *Fuel* 73, 273 (1994).
40. Strinna Erre L., Micera G., Gulinati B., Cariati F.: *Polyhedron* 11, 101 (1992).
41. Plavšič M., Čosovič B.: *Anal. Chim. Acta* 284, 539 (1994).
42. Labuda J., Saur D., Neeb R.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 348, 312 (1994).

43. Hiraide M., Hommi H., Kawaguchi Hiroshi: *Anal. Sci.* 7, 169 (1991).
44. Szabo G., Farkas G., Bulman R. A.: *Chemosphere* 24, 403 (1992).
45. Bermudez D., Juarez M., Sanchez-Andreu J., Jorda J. D.: *Commun. Soil Sci. Plant Anal.* 24, 673 (1993).
46. Maqueda C, Morillo E., Martin F., Undabeytia T.: *J. Environ. Sci. Health.* B28, 655 (1993).
47. Cox L., Hermosin M. C., Cornejo J.: *Chemosphere* 27, 837 (1993).
48. Piccolo A., Gelano G., Pietramellara G.: *The Science of the Total Environment* 123/124, 11 (1992).

B. Mikulášková^a, L. Lapčík, Jr.^{a,b} and I. Mašek^a
(^aFaculty of Chemistry, Technical University, Brno, ^bFaculty of Technology, Technical University, Zlín): **Lignite: Structure, Properties and Applications**

Lignite is the system of a coalified matter with the remaining parts of phytomass. Lignite is not only important as a source of energy but has a variety of other applications, e.g., as a sorption material. The sorption properties after certain mechanical and thermal treatment are similar in some respects (e.g., in maximum sorption capacity) to the sorption properties of charcoal.