

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin



**Česká zemědělská
univerzita v Praze**

Dlouhodobá uvolnitelnost fosforu z odpadních materiálů

Diplomová práce

Bc. Alena Třebická

Technologie zpracování a využití odpadů

Vedoucí práce: prof. Ing. Pavel Tlustoš, CSc., dr. h. c.

Konzultant: Ing. Filip Mercl, Ph. D.

© 2020 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci " Dlouhodobá uvolnitelnost fosforu z odpadních materiálů" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 22. července 2020

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucímu mé diplomové práce prof. Ing. Pavlu Tlustošovi, CSc., dr. h. c. a konzultantovi Ing. Filipu Merclovi, Ph. D. za vedení, trpělivost, připomínky a čas, který mi věnovali. Poděkování patří též mé rodině za pomoc a podporu během studia.

Dlouhodobá uvolnitelnost fosforu z odpadních materiálů

Souhrn

Spolu s rostoucí populací a produkcí potravin roste také poptávka po fosfátové hornině, která se významně spotřebovává. Využívání odpadních materiálů bohatých na fosfor tak může být účinným způsobem, jak tento strategický prvek recyklovat. V této práci jsme testovali dlouhodobou uvolnitelnost fosforu z odpadních materiálů a jejich potenciál nahradit fosforečnou hnojiva. Zaměřili jsme se na čistírenské kaly, podrobené termickým procesům (sušení, torefakce, pyrolýza a spalování), popel po spalování dřeva, dřevní biochar a na fosforečnou hnojiva k následnému porovnání. Po stanovení obsahu prvků v půdě rozkladem lučavky královské byl založen čtyřletý nádobový experiment s pšenicí jarní (*Triticum aestivum*), ke které byly aplikovány vybrané odpadní materiály v dávce 80 mg P na nádobu. Po sklizni a následných úpravách jsme vzorky biomasy analyzovali pomocí mikrovlnného rozkladu a analýzy ICP-OES.

Statisticky vyhodnoceny a graficky znázorněny byly výnosy zrna, posklizňového zbytku a celkové nadzemní biomasy, dále odběry P biomasou a koncentraci P v biomase a v půdním roztoku. Následně byly získané výsledky odpadních materiálů porovnány s chováním fosforečných hnojiv a s odbornou literaturou. Ukázalo se, že některé odpadní materiály mohou nahradit fosforečnou hnojiva, a tím snížit jejich spotřebu. Největší potenciál z šesti zkoumaných odpadních materiálů měl pyrolyzovaný čistírenský kal, sušený čistírenský kal a popel ze spalování čistírenského kalu. Z dlouhodobého hlediska mohou některé odpadní materiály v půdě zadržovat nezbytné živiny a zlepšovat půdní vlastnosti pro udržitelné pěstování plodin.

Klíčová slova: uvolnitelnost a regenerace fosforu, čistírenský kal, popel, biochar, fosfát

Long – term release of phosphorus from waste materials

Summary

The growing population and food production, caused also growing demand for phosphate rock, which is significantly consumed. The use of phosphorus-rich waste materials can be an effective way to recycle this strategic element. In this work, we tested the long-term releasability of phosphorus from waste materials and their potential to replace phosphorus fertilizers. We focused on sewage sludge, subjected to many thermal processes (drying, torrefaction, pyrolysis and combustion), wood ash, wood biochar and phosphorus fertilizers for subsequent comparison. After determining the content of elements in the soil by decomposition lučavkou královskou, a four-year pot experiment with spring wheat (*Triticum aestivum*) was established and selected waste materials were applied at 80 mg P to each pot filled with 5 kg soil. After harvest and subsequent treatment, we analyzed biomass samples using microwave decomposition and ICP-OES analysis.

The yields of grain, post-harvest residue and total above-ground biomass were statistically evaluated and graphically represented, as well as P uptake with biomass and P concentration in biomass and in soil solution. Subsequently, we compared the obtained results of waste materials with the results of phosphorous fertilizers and with the literature. It has been shown that some waste materials can replace phosphorus fertilizers and thus reduce their consumption. The greatest potential of the six examined waste materials had pyrolyzed sewage sludge, dried sewage sludge and ash from sewage sludge incineration. In the long-term point of view, some waste materials can retain the necessary nutrients in the soil and improve soil properties for sustainable crop production.

Keywords: phosphorus release and recovery, sewage sludge, ash, biochar, phosphate

Obsah

1	Úvod	1
2	Vědecká hypotéza a cíle práce	2
3	Literární rešerše.....	3
3.1	Původ a koloběh fosforu	3
3.1.1	Uvolnitelnost fosforu	4
3.1.2	Recyklace fosforu	4
3.1.3	Fosfor v půdě	6
3.1.4	Příjem fosforu rostlinou	6
3.1.5	Fosfor v půdním roztoku.....	7
3.2	Odpadní materiály	8
3.2.1	Čistírenské kaly.....	8
3.2.1.1	Sušený čistírenský kal	10
3.2.1.2	Torefikovaný čistírenský kal	12
3.2.1.3	Pyrolyzovaný čistírenský kal.....	12
3.2.1.4	Popel po spalování čistírenského kalu.....	14
3.2.2	Odpadní materiály dřevního původu	15
3.2.2.1	Biochar	15
3.2.2.2	Dřevní popel	16
3.2.3	Odpadní materiály živočišného původu	18
3.2.3.1	Masokostní moučka.....	18
3.2.3.2	Organická hnojiva	19
3.2.3.3	Guáno	21
4	Metodika	21
4.1	Půda a aplikovaná hnojiva	21
4.2	Nádobový experiment	23
4.3	Aplikace aditiv	23
4.4	Půdní roztok	23
4.5	Sklizeň a příprava k analýze	24
4.6	Mikrovlňný rozklad a analýza rostlin	26
4.7	Statistické metody	27
5	Výsledky.....	28
5.1	Výnosy zrna pšenice v jednotlivých letech pokusu	28
5.2	Výnosy posklizňových zbytků pšenice v jednotlivých letech pokusu	30
5.3	Výnos celkové nadzemní biomasy pšenice v jednotlivých letech pokusu..	33

5.4	Koncentrace P v zrnu pšenice v jednotlivých letech pokusu	35
5.5	Koncentrace P v posklizňovém zbytku pšenice v jednotlivých letech pokusu 36	
5.6	Odběr P zrnem pšenice v jednotlivých letech pokusu	37
5.7	Odběr P posklizňovým zbytkem pšenice v jednotlivých letech pokusu	39
5.8	Odběr P celkovou nadzemní biomasou pšenice v jednotlivých letech pokusu 42	
5.9	Koncentrace P v půdním roztoku v jednotlivých letech pokusu	44
6	Diskuze	47
6.1	Odpadní materiály	47
6.2	Výnos	48
6.3	Koncentrace a odběr P rostlinami pšenice	49
6.4	Koncentrace P v půdním roztoku	51
6.5	Celkové zhodnocení pokusu	51
7	Závěr	53
8	Literatura	54

1 Úvod

Fosfor, jedna ze základních a nezbytných živin pro všechny živé organizmy. Hraje důležitou roli v téměř všech biochemických reakcích a je jedním z kritických faktorů ovlivňujících zemědělskou produkci. S rozvojem společnosti a růstem světové populace stále roste také poptávka po fosforu v zemědělství a v průmyslu. Fosfor jako neobnovitelný zdroj se získává z fosfátové horniny, která se těží v omezeném prostoru a její zásoby se tenčí. V zemědělské praxi se fosforečná hnojiva hojně využívají k vyšším výnosům plodin a dochází tak k hromadění fosforu v půdě. Fosfor se do půdy nedostává pouze v podobě minerálních hnojiv, ale také spolu s exkrementy zvířat a splaškovou vodou. Fosforem bohatá půda se následně erozními splachy z polí dostává do vodních toků a může způsobit eutrofizaci vod. To znamená, že současné zdroje P čelí dvěma výzvám, a to nedostatku zdrojů a současně znečištění životního prostředí. V důsledku toho získávání fosforu z jakéhokoli zbytku bohatého na fosfor vzbuzuje velkou pozornost.

Významným zdrojem fosforu jsou odpadní materiály. Jedním z důležitých zdrojů jsou čistírenské kaly. Složení kalů je závislé na charakteru znečištění odpadních vod a na procesech, kterým byla odpadní voda podrobena. Z důvodu možného výskytu patogenních látek není z legislativního hlediska možné aplikovat neupravené čistírenské kaly do půdy, proto se práce zaměřuje na využití sušeného, torefikovaného, pyrolyzovaného čistírenského kalu a popelu po jeho spalování. Těmito úpravami dochází ke snížení možných škodlivých látek.

Dalším materiálem s obsahem fosforu jsou odpadní materiály dřevního původu. Především biochar a dřevní popel. Biochar vzniká pyrolýzou a jeho aplikací do půdy můžeme měnit vlastnosti půdy, zabránit ztrátě živin a zamezit tak kontaminaci vod. Popel ze spalování biomasy obsahuje důležité živiny, ale také může obsahovat některé z rizikových prvků, které brání v aplikaci popela do půdy. Další odpadní materiály zmíněné v práci jsou masokostní moučka, guáno a organická hnojiva. Masokostní moučka se z hygienických důvodů musí zpracovávat na bioplyn, kompost či na kostní kal, které lze dále využívat v zemědělství na místo minerálních hnojiv. Organická hnojiva jsou velmi bohatým zdrojem fosforu a jiných významných živin, které lze z materiálu recyklovat pomocí například anaerobní digesce.

Práce se zabývá čtyřletým nádobovým experimentem s následnou analýzou pšenice jarní (*Triticum aestivum*). Ve které byl sledován vliv aplikace odpadních materiálů na výnos a koncentraci P v plodině, na odběr P biomasou a na koncentraci P v půdním roztoku v porovnání s fosforečnými hnojivy.

Odpadních materiálů s potenciálem recyklace fosforu je mnoho, avšak zatím čelí legislativním či technologickým problémům. V zájmu životního prostředí a užití celosvětově narůstající populace je potřeba věnovat této problematice více pozornosti. Dosáhnout fáze, kdy recyklovat živiny z odpadních materiálů bude stejně samozřejmé, jako je v dnešní době používání minerálních hnojiv.

2 Vědecká hypotéza a cíle práce

Odpadní materiály jsou významným zdrojem strategické živiny, fosforu. Je snahou najít takové technologie, které by umožnily tuto živinu využívat rostlinami. Předpokládáme, že fosfor z odpadních materiálů je rozdílně uvolnitelný a že existují technologie, které dokáží minimalizovat negativní chování odpadního materiálu a zlepšit recyklovatelnost fosforu na úroveň minerálního hnojiva.

Cílem této diplomové práce bude zpracování literární rešerše zaměřené na odpadní materiály a v nich přítomné živiny. Experimentální část se zaměří zejména na fosfor, jeho příjem rostlinou, chování v půdě, a především jeho recyklaci z vybraných odpadních materiálů. Ke studiu byl vybrán čistírenský kal sušený, torefikovaný a pyrolyzovaný a popel ze spalování kalů. Dále biochar, dřevní popel, mletý fosfát a jako kontrolní varianta trojitý superfosfát.

3 Literární rešerše

3.1 Původ a koloběh fosforu

Fosfátová hornina je přirozeně se vyskytující materiál, který je komerčně těžen pro svůj obsah fosforu, patřícího k jedním z nejdůležitějších prvků limitujících produkční procesy v ekosystému (Peaslee 1960). Podstatnou zásobárnou fosforu jsou sedimenty a horniny, nejvíce je ho přítomno ve formě apatitu, který rozlišujeme podle složení na fluorapatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ nebo hydroxyapatit $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$. V zemské kůře je obsažen v anorganické formě nerozpustného fosfátu vápníku, hořčíku, hliníku a železa. Více než 75 % celosvětově komerčně využívané fosfátové horniny se povrchově těží, což může mít mnoho podob od ručních metod až po využití vysoce mechanizovaných technologií, zbytek se získává podzemní těžbou. Těžená hornina se dále zpracovává, aby se odstranila většina obsažených nečistot (Steen 1998).

Koloběh fosforu se dělí na dva procesy, které řídí dostupnost fosforu v půdě. Jde o procesy geochemické a biologické. Do biologického procesu řadíme mineralizace, na kterých se podílí mikroorganismy, významní činitelé v koloběhu a biologické dostupnosti fosforu. Proces je řízen bakteriemi, imobilizací a mineralizací. Anorganické sloučeniny fosforu rozkládá 10 % druhů mikroorganismů, především rhizosférní bakterie rodu *Bacillus*, *Micrococcus*, *Mycobacterium* a *Pseudomonas* (Achat et al. 2010).

V geochemickém procesu koloběhu fosforu hraje důležitou roli zvětrávání. Jde o půdotvorný proces, probíhající v horní části zemské kůry a zahrnující rozpouštění minerálů, srážení amorfních oxidů a hydroxidů a produkci sekundárních minerálů. Zvětrávání dělíme na fyzikální, chemické a biologické. Fyzikální zvětrávání ovlivňuje teplo, voda a vítr, které přenáší drobné částice při pukání hornin. Chemické zvětrávání je ovlivněno vodou a kyselinami v ní obsaženými (slabé kyseliny, organické kyseliny a silné kyseliny). Na biologickém zvětrávání se podílí živé organismy (bakterie, plísňe, řasy, lišejníky, mechy) (Psenner a Catalan 1994).

Do prostředí se fosforečnany uvolňují zvětráváním z litosféry nebo katabolickými reakcemi živých organismů. V ekosystému se vyskytují v podobě rozpustných orthofosforečnanů nebo jejich nerozpustných sloučenin (např. fosforečnan železitý). Rozpustný fosforečnan je asimilován primárními producenty a vstupuje tak do dalších částí potravního řetězce. Po odumření organismů se fosfor částečně vrací do koloběhu a částečně je vázán ve formě nerozpustných sedimentů. Největší podíl na koloběhu fosforu má metabolismus živých organismů. Jejich exkrementy se do prostředí dostávají v rozpustné nebo koloidně rozptýlené formě, kterou jsou rostliny schopny přijmout. Do vody se velká část fosforečnanů dostává zvětráváním hornin, končí tak na dně oceánů. Rybolovem, činností mořských ptáků a činností člověka se fosfor částečně navrácí zpět a recykluje. Do koloběhu fosforu zasahuje člověk používáním fosforečných hnojiv, chemikálií, odpady a průmyslovou výrobou (Orlínová 2009).

3.1.1 Uvolnitelnost fosforu

Fosfor je nezbytnou a nenahraditelnou živinou pro všechny formy života a je klíčovým prvkem mnoha fyziologických a biochemických procesů (Neset a Cordell 2011; Steen 1998; Wu 2019). V přírodním prostředí je fosfor zpřístupňován prostřednictvím zvětrávání a rozpouštění hornin a minerálů s velmi nízkou rozpustností. Fosfor je proto obvykle kritickým omezujícím prvkem pro živočišnou a rostlinnou produkci. Zemědělci uznávají nezbytnost recyklace organických hnojiv pro zachování rostlinné produkce po tisíce let. Cyklus recyklace živin byl přerušen, protože zvýšení produkce a vývoz zemědělské produkce mimo podnik vyžaduje externí přísun živin ke zlepšení a udržení úrodnosti půdy. Externí fosfátové vstupy se staly dostupnými s těžbou fosfátových ložisek a zvýšenou produkcí fosforečných hnojiv. Použití minerálních hnojiv umožnilo poskytnout dostatek potravy pro rostoucí světovou populaci. Používání minerálních hnojiv je tedy klíčovým aspektem hospodářského rozvoje a lidského zdraví (Steen 1998).

V některých zemích se v zemědělství hojně využívají fosforečná hnojiva, která mohou způsobit hromadění fosforu v půdách a erozními splachy eutrofizaci vod většinou povrchovým odtokem (Glaser a Lehr 2019).

Dalším environmentálním rizikem způsobeným používáním fosforečných hnojiv je hromadění radioaktivních kontaminantů v půdě a potravním řetězci, protože fosfátová hornina může obsahovat vysoké koncentrace uranu (Chen et al. 2004). Sloučeniny P mají velmi nízkou rozpustnost a pro rostliny jsou k dispozici pouze v anorganické formě jako HPO_4^{2-} nebo H_2PO_4^- a H_3PO_4 (Schachtman et al. 1998).

Vzhledem k nastíněným problémům je třeba vyvinout nové techniky, které zajistí recyklaci fosforu šetrně k životnímu prostředí. Efektivní využití a inteligentní řízení cyklu fosforu je nezbytné pro dosažení jeho částečné udržitelnosti (Cordell et al. 2009). Proto je důležité ho recyklovat ze zbytků bohatých na fosfor, jako je čistírenský kal, hnůj a biomasa, aby se uspokojila rostoucí potřeba pro produkci potravin (Bennett et al. 2001).

3.1.2 Recyklace fosforu

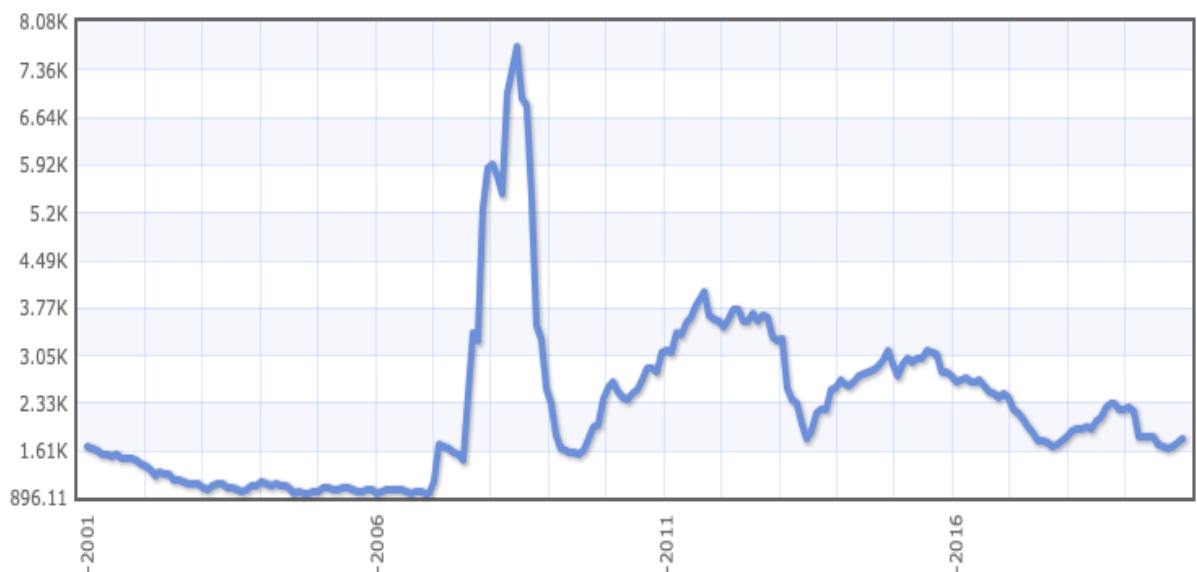
Fosfor je získáván hlavně z neobnovitelné fosfátové horniny, která se těží a zpracovává na produkty obsahující zpravidla rozpustný fosfor pomocí dvou hlavních výrobních procesů. První metodou je výroba kyseliny fosforečné pro výrobu hnojiv mokrým procesem, což představuje 95 % celosvětové poptávky po fosforu. Druhý proces přeměňuje fosfátovou horninu na elementární (bílý) fosfor, který se dále používá k výrobě sloučenin fosforu pro průmyslové účely, včetně doplňkových látek, detergentů, zpomalovačů hoření, pesticidů a léčiv (Boer et al. 2019).

Aplikace P jako anorganického fosforečného hnojiva se od roku 1950 rapidně zvýšila (Cordell et al. 2011). Může za to vyšší poptávka po potravinách s rostoucí světovou populací. 90 % světové poptávky po fosforu je určeno k produkci potravin, v současné době to je kolem 148 milionů tun fosfátové horniny za rok (Smil 2000; Steen 1998). Více než 30 zemí v současné době těží fosfátové horniny pro použití na domácích trzích nebo v mezinárodním obchodu. Dvanáct největších světových producentů země představuje téměř 95 % celkové produkce fosfátů na světě. Přibližně dvě třetiny celosvětové produkce mají pod kontrolou hlavně Maroko,

Čína, Rusko a USA, a tak podléhají politickému vlivu. Maroko má téměř monopol na rezervy Západní Sahary. Jeho potencionální rezervy a geologické zdroje byly odhadovány přibližně na 60 % celkových světových zdrojů. Čína snižuje vývoz k zajištění domácí dodávky a spolu s USA tvoří 20 % celosvětových zdrojů. Evropa a Indie jsou zcela závislé na dovozu (Cordell et al. 2009; Jasinski 2006; Steen 1998).

Fosfor patří také mezi základní suroviny průmyslových výrobků s vysokou přidanou hodnotou, včetně elektroniky, farmaceutických výrobků a vysoce funkčních plastů. Přesto, i když je fosfor účinným aditivem pro čisticí prostředky, odpadní vody z praní prádla spolu s lidskou močí a výkaly způsobují poškození životního prostředí. Tato situace vyžaduje maximální recyklaci fosforu z odpadních vod ve vysoce obydlených oblastech. Kromě splašků musí být identifikován a následně regenerován fosfor z jatečného odpadu, odpadu z potravin, organických hnojiv a průmyslového odpadu. Přínosem recyklace je snížení škod na životním prostředí a nákladů s tím spojených (Scholz 2018).

Odhaduje se, že při současné rychlosti výroby fosforečných hnojiv, zásoby fosfátové horniny budou trvat pouze dalších 300-400 let (Van Kauwenbergh 2010). Fosfor se dodává do půdy nejen jako minerální hnojivo, ale také ve formě exkrementů (kejda, hnůj) nebo splaškové vody. Reakcí na problémy s nedostatkem zdrojů je zvýšení ceny (viz. graf č.1), efektivnější využívání zdrojů, zavedení alternativ a obnovení zdroje po použití. Využívání recyklovaného fosforu se stává atraktivnější zejména v Evropě. Zemědělci v Evropě a Severní Americe zaorávají do půdy slámu a hnůj, částečně za účelem recyklace fosforu (Cordell et al. 2009).



Graf 1: Cenový vývoj fosfátové horniny (Maroko) v tis. (K) Kč/t, upraveno ze zdroje: indexmundi.com

3.1.3 Fosfor v půdě

Průměrný celkový obsah fosforu v podzolových půdách se pohybuje mezi 0,02 – 0,15 % a v černozemních půdách od 0,10 – 0,30 %. Nachází se buď v organické nebo v anorganické podobě, kdy podíl je závislý na hloubce, typu půdy a kyselosti. Přestože celkové množství fosforu v půdě může být vysoké, bývá přítomno v nedostupných formách nebo ve formách, které jsou dostupné pouze mimo rhizosféru. V mnoha zemědělských systémech, kde je aplikace fosforu do půdy nezbytná k zajištění produktivity rostlin, je regenerace aplikovaného fosforu rostlinami ve vegetačním období velmi nízká (Schachtman et al. 1998).

V půdě se nachází fosfor v organické formě z 20-80 %, jako zbytky rostlin, živočichů a půdních mikrobů nebo z metabolické činnosti živočichů, jejíž fytová kyselina je obvykle hlavní složkou. V půdě se dělí do několika funkčních tříd, jako jsou fosfátové estery, fosfonáty a organické polyfosfáty.

Zbytek je ve formě anorganické a obsahuje nespočet minerálních forem fosforu (Richardson a Simpson 2011). V anorganické formě se fosfor nachází ve formě fosforečnanů, které se v kyselých půdách adsorbují na oxidy železa a hliníku, v zásaditých půdách na minerály vápníku. S klesajícím pH obvykle stoupá adsorpce fosforečnanů, která zároveň řídí rozpustnost, či mobilitu fosforu v půdě a sedimentech. Sorpci neboli vazbu fosforu z roztoku na částice lze popisovat tzv. fosforečnanovou sorpční kapacitou. Princip kapacity je v maximálním množství fosforu, které se může navázat na dané množství půdy a v množství míst, na které se váže (Brady a Weil 2002).

Nízká dostupnost fosforu v půdě omezuje jeho příjem rostlinami. Více rozpustné minerály jako draslík, se pohybují v půdě hromadným tokem a difúzí, ale fosfor se pohybuje hlavně difúzí. Protože rychlost difúze je pomalá, vysoká míra absorpce rostlin vytváří zónu kolem kořene a rostlina je pak o fosfor ochuzená (Turner et al. 2005).

3.1.4 Příjem fosforu rostlinou

Rostliny přijímají fosfor z půdy ve formě fosforečných iontů H_2PO_4^- a HPO_4^{2-} . Zodpovědným enzymem za mineralizaci organických fosfátů a zpřístupnění fosforu rostlinám, je enzym fosfatáza (Kunzová 2012). Fosfor je důležitý makronutrient rostlin, tvořící asi 0,2 % suché hmotnosti rostlin. Je součástí klíčových biomolekul, jako jsou nukleové kyseliny, fosfolipidy a adenosintrifosfát (ATP), je proto nezbytný pro růst a funkce buněk všech organismů. Fosfor se také podílí na řízení klíčových enzymatických reakcí a na regulaci metabolických drah (Theodorou a Plaxton 1993). Po dusíku je fosfor druhým nejčastěji omezujícím makronutrientem pro růst rostlin. Více jak 80 % fosforu se stává imobilním a nepřístupným pro příjem rostlin, kvůli adsorpci, srážení a přeměně na organickou hmotu. Příjem fosforu představuje pro rostliny problém, protože obsah tohoto prvku v půdním roztoku je nízký (Schachtman et al. 1998). Pro maximalizaci absorpce fosforu je důležitá morfologie kořene rostlin. Ve větším objemu půdy budou fosfor lépe přijímat kořenové systémy s větší plochou (Lynch 1995). Z tohoto důvodu je mykorrhiza neboli symbiotické soužití hub s kořeny vyšších rostlin, důležitá pro získávání fosforu, protože fungální hyfy výrazně zvyšují objem půdy. U některých druhů rostlin se vytvářejí kořenové shluky v reakci na omezení příjmu fosforu. Tyto kořenové shluky vylučují velké množství organických kyselin, které okyselují

půdu a chelatují kovové ionty kolem kořenů, což vede k mobilizaci fosforu a některých mikroživin (Schachtman et al. 1998).

Mikroorganismy během biologického procesu uvolňují fosfáty, které jsou následně k dispozici pro rostliny. Tato role mikroorganismů se však snižuje s hloubkou půdy (Achat et al. 2012). Formu aniontů P v půdě určuje pH. Pokud je $\text{pH} < 7,2$ převládá forma H_2PO_4^- naopak při $\text{pH} > 7,2$ převládá forma HPO_4^{2-} , která ve většině půd převažuje a patří mezi nejvíce přijatelné pro rostliny. K dosažení lepší přijatelnosti fosforu pro rostliny a mikroorganismy lze půdy upravit vápněním u kyselých půd nebo naopak okyselením u alkalických půd (Sharpley 1995). Fosfor je důležitý v přenosu signálů na vnitrobuněčné i mezibuněčné úrovni. Význam fosforu souvisí s využíváním a přeměnou energie. Tento energetický význam umožňuje esterická vazba ortofosfátů s cukry, která podmiňuje i stavební funkci fosforu, jako je například tvorba nukleotidů. Významnou roli hraje také při zakládání a tvorbě květů a semen. Fosfor je rostlinami přijímán během celé vegetace rovnoměrně. Výrazně se liší schopnost rostlin osvojovat si fosfor z půdy i z méně rozpustných sloučenin. Tuto vysokou osvojovací schopnost mají například obilniny, proto zejména v počátcích růstu vyžadují dostatek přijatelného fosforu. V případě jeho výrazném déletrvajícím nedostatku může dojít k hyperchlorofylaci listů, která se projevuje červenofialovým zbarvením (Ryant 2003).

3.1.5 Fosfor v půdním roztoku

Adsorpce fosforu z okolního půdního roztoku kořenem rostliny vyvolává difúzi fosforu z půdního roztoku do kořene rostliny a rozpuštění nebo desorpci fosforu z pevné fáze. Samotný kořen rostliny ovlivňuje množství přístupného fosforu v půdě, protože obohacuje rhizosféru HCO_3^- nebo H^+ . Půdní roztok fosforu je však zřídka určen, protože tato frakce je obvykle jen velmi malou částí podílu půdy, která je rostlinám k dispozici a extrakce půdního roztoku v množství dostatečném pro analýzu je pracná. I když je koncentrace rozpuštěného fosforu v půdním roztoku odhadnuta extrakcí vodou, koncentrace fosforu v půdním roztoku se při odhadování zásobenosti půd P nepoužívá. Při stanovení celkového P jsou půdní minerály a organické látky zcela rozpuštěny silnými chemikáliemi, jako je kyselina chloristá a fluorovodíková nebo solubilizovány fúzí alkalického uhličitanu. Ve většině půd je fosfor obsažen ve stabilní formě, která je silně zadržována v minerálních strukturách nebo ve stabilní organické hmotě a nepřispívá ke koncentraci fosforu v půdním roztoku.

Naproti tomu labilní formy fosforu, které tvoří zásobu rostlinně dostupného fosforu, jsou obvykle malou částí celkového obsahu fosforu. Skládá se z fosforu zadržovaného na půdních částicích povrchovou adsorpcí, fosforu obsaženého v půdě jako relativně snadno rozpuštěného fosforečnanu vápenatého a fosforu začleněného v organické hmotě, která je rychle mineralizována. Množství dostupného fosforu se značně liší, což činí jeho předpověď v konkrétní půdě velmi obtížným úkolem. Zejména fosforečnan adsorbovaný na oxid hlinitý a železo, který se objevuje jako precipitát čerstvého hydrogenfosforečnanu vápenatého, řídí koncentraci fosforu v roztoku a je z těchto zdrojů uvolňován pomocí absorpce rostlin (Yli-Halla 2016).

3.2 Odpadní materiály

Hlavními odpadními toky bohatými na fosfor v Evropě jsou hnůj, kaly z čistíren odpadních vod, odpady z jatek (téměř výhradně v masové a kostní moučce) a odpad z výroby potravin. Odpad z domácností a maloobchodu představuje velké množství fosforu (18 700 tis. t P/ha). Zdroje jsou však rozptýlené a heterogenní a koncentrace je také obvykle nízká (průměr 0,4 % v sušině). Proto došlo jen k malému vývoji procesů pro regeneraci minerálních materiálů fosforu z potravinového odpadu.

Složení a objemy tří hlavních toků odpadů v Evropě jsou popsány v tabulce č. 1. Hnůj je největší složkou (181 000 tis. t P/ha) a dnes se většinou recykluje aplikací na ornou půdu. Kal z čistíren odpadních vod (37 400 tis. t P/ha) je také do značné míry aplikován na půdu (39 %). Masokostní moučka (31 200 tis. t P/ha) se dříve používala v krmivech pro zvířata, ale kvůli vypuknutí choroby šílených krav bylo toto použití zakázáno nařízením EU, o vedlejších produktech zvířat. Masokostní moučku lze za splnění podmínek využít jako palivo ve spalovacích zařízeních. Čistírenské kaly a hnoje představují menší riziko patogenů, jsou-li používány správně, ale obsahují jiné organické kontaminanty (Nattorp et al. 2019).

	Hnůj	Čistírenský kal	Masokostní moučka
Množství (tis. t P/ha)	181 000	37 400	31 200
Recyklované množství (%)	97	39	6
Sušina (%)	5-30	25	90-95
Obsah fosforu v sušině (%)	0,5-2,7	3,7	12-15
Obsah fosforu (%)	4	14	18

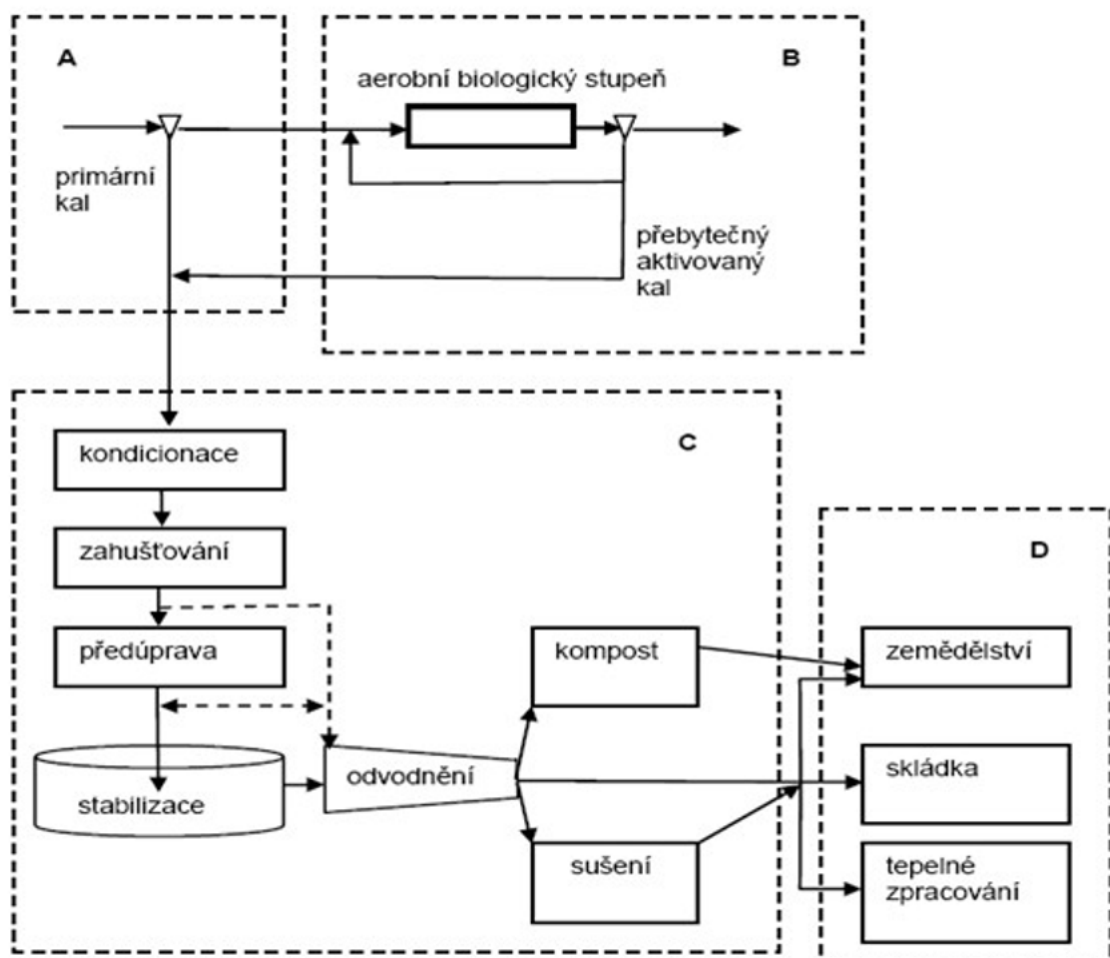
Tabulka 1: Složení hlavních odpadních toků v Evropě (Nattorp et al. 2019)

V Evropě je spalována většina masokostní moučky, přibližně čtvrtina čistírenského kalu a malá část hnoje. Popel masokostní moučky má nejvyšší obsah P (18 %), popel z komunálních odpadních kalů asi o polovinu nižší a popel z hnoje zhruba o čtvrtinu (3,9 %). Masokostní moučka má také výhodu nízkého obsahu těžkých kovů. Naopak popel z čistírenských kalů má mnohem vyšší obsah těžkých kovů. Je proto důležité odstraňovat znečišťující látky pro splaškové vody, masokostní moučku a do určité míry i pro hnoje (těžké kovy) (Nattorp et al. 2019).

3.2.1 Čistírenské kaly

Čistírenské kaly jsou produktem čistíren odpadních vod. Základní definicí je různorodá suspenze anorganických a organických látek. Obsahem je jak organická hmota, základní živiny a stopové prvky, tak rizikové prvky, nebezpečné organické sloučeniny a mikroorganismy (Kubík 2009). Složení kalu je závislé na charakteru znečištění odpadních vod a na procesech čištění, kterým odpadní voda byla podrobena (Dohányos 2006). Kal vzniklý během mechanického čištění městských odpadních vod neboli kal primární, obsahuje nerozpuštěné látky přítomné v surové odpadní vodě, které prošly lapákem písku a česlemi. V tomto kalu přebývají organické látky, díky předčištění většiny znečišťujících látek anorganické povahy. V

kalu z biologického čištění neboli v sekundárním (aktivovaném) kalu, se vyskytuje především přebytečná biomasa, využívaná při čištění odpadních vod. Je oddělován v dosazovacích nádržích a má vločkovitou strukturu. Primární a sekundární kal se sloučí a společně nebo odděleně se zahustí před dalším zpracováním (Černý 2009; Prášek 2011). Zahuštěním na optimální obsah sušiny 5-6 % dojde ke snížení objemu, a tím se výrazně sníží náklady na následné zpracování. Z kalové suspenze se odstraní část vody a zvýší se koncentrace pevných částic. Kal lze zahustit pomocí metody gravitačního zahušťování, kdy hustější kal klesá ke dnu, kde je následně odebírán a čerpán dále, během tlakové flotace se vháněním plynu do kalové suspenze kal vynese na hladinu a vytvoří plovoucí vrstvu. Strojními způsoby se kal zahušťuje pomocí odstředivek, sítopásového lisu, rotačnímu sítu a síťového zahušťovače (Slavičková 2013).



Obrázek 1: Tvorba a zpracování čistírenského kalu (Černý 2009)

Dle zákona o odpadech jsou kaly z čistíren odpadních vod z důvodu přítomnosti patogenních mikroorganismů a toxických chemických látek klasifikovány jako nebezpečné odpady. Z tohoto důvodu se na linkách zpracování kalu v mnohých čistírnách odpadních vod vyskytuje technologie, která surový kal zpracuje na stabilizovaný materiál. Takto stabilizovaný kal nezpůsobuje žádné škody na životním prostředí a při zacházení s ním nevyvolává obtíže, proto ho lze využít v zemědělství jako hnojivo (Dohányos 2006).

Dochází tak ke snížení obsahu organické hmoty, a tím i sušiny, a to buď anaerobně (anaerobní biologická stabilizace) nebo aerobně (aerobní biologická stabilizace).

Anaerobní stabilizace probíhá za nepřístupu vzduchu a jde tedy o vyhívání nebo metanizaci. Během metanizace dochází k několika procesům, které pomocí mikroorganismů rozkládají biologicky rozložitelné organické látky a vzniká biomasa, nerozložitelné zbytky organické hmoty a bioplyn. Metanizace probíhá ve vyhívacích nádržích, kde je obsah míchán a dodržuje se požadovaná teplota. Při aerobní stabilizaci kalu dochází k rozkladu organických látek pomocí mikroorganismů, ale za přístupu vzduchu. Organické látky se v tomto procesu oxidují na CO₂ a na H₂O. Vzniklý stabilizovaný kal se může dále vysušit na koncentraci 20-30 % (Jarošová 2012).

K usmrcování škodlivých organismů dochází hygienizací kalu. Při chemické hygienizaci se zbavujeme mikroorganismů pomocí silných oxidačních činidel (H₂O₂, O₃) a při fyzikální využíváme radiace, ultrazvuku či změny teplot. Může být prováděna spolu se stabilizací kalů, tedy procesu přeměny biologicky rozložitelných organických látek na látky minerální.

Následovné zpracování kalů závisí na složení kalů. Mezi možnosti zpracování kalů řadíme zemědělské využití a rekultivace, kompostování a termické zpracování. V tabulce č. 2 vidíme způsoby nakládání s kalem v České republice v roce 2018 podle Českého statistického úřadu.

Celková produkce kalů v ČR [t]	Způsob nakládání s kalem [t]				
	Přímá aplikace a rekultivace	Kompostování	Skládkování	Spalování	Jiné
202 358	88 883	64 515	17 728	19 440	11 792

Tabulka 2: Způsoby nakládání s čistírenským kalem v ČR za rok 2018 (ČSÚ)

Vliv aplikace čistírenského kalu na vlastnosti půd (Černý 2009):

- vyšší vododržnost půd a retenční kapacita,
- zvýšení agregace půd,
- zvýšení aerace,
- vyšší propustnost a infiltrace,
- snížení tvorby půdního škraloupu,
- snížení pH půd,
- zvýšení obsahu rozpustných solí a organického uhlíku,
- zvýšení sorpční schopnosti půd,
- zvýšení obsahu extrahovatelných makroprvků i mikroprvků (Cu, Zn, Ni, Mn, Fe),
- ovlivnění činnosti mikroorganismů a rychlosti mineralizace.

3.2.1.1 Sušený čistírenský kal

Sušení čistírenského kalu má vliv na jeho následné energetické využití a transport. Navazující technologie požadují obsah sušiny 90 % v čistírenském kalu, aby nedošlo k energetickým ztrátám. Podstatnou roli v sušení hraje teplota. Příliš vysoká teplota může sušený kal zbavit těkavých látek, které jsou zdrojem pro tvorbu pyrolýzního plynu během

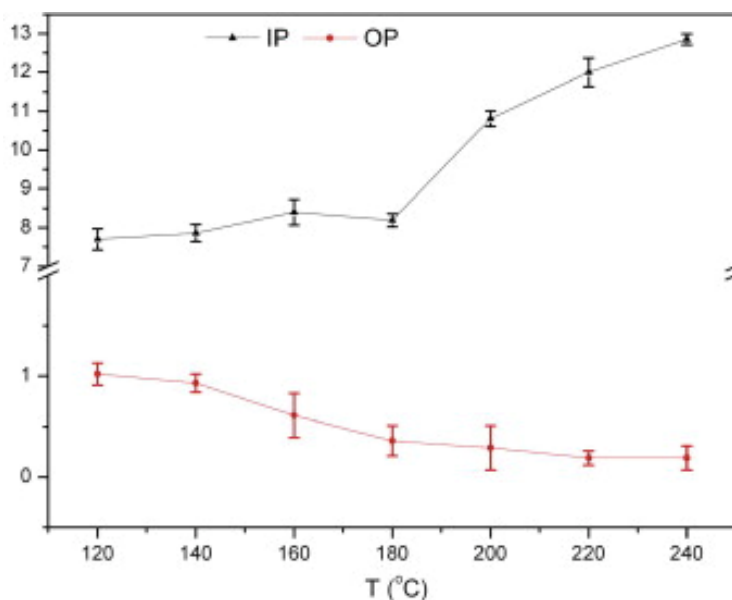
procesu pyrolýzy (Raček et al. 2018). Jde o technicky a energeticky náročný proces, který ovlivňuje investiční náklady, spolehlivost konečného zpracování kalů a hygienizaci. Uplatňují se tři základní sušící zařízení: konvekční sušení (přímé sušení), kontaktní sušení (nepřímé sušení) a solární sušení (Hyžík 2006).

Při konvekčním sušení se teplo přenáší v podobě plynu (teplý vzduch, inertní plyn, přehřátá vodní pára) sušárnou v přímém kontaktu s čistírenským kalem. Mezi přímé sušení řadíme nízkoteplotní fluidní sušárny, pásové a rotační bubnové sušárny.

Při kontaktním sušení je horký olej nebo pára přiváděna ke kalu pomocí kontaktních vyhřívaných ploch. Na tomto principu pracují tenkovrstvé sušárny, diskové sušárny a solární sušárny s přídavným topením.

Solární sušení využívá teplo ze sluneční energie. Jde o historicky nejstarší koncept. Při využití energie ze Slunce je potřeba dodávat pouze několik desítek kilowatthodin na tunu kalu. S porovnáním s konvekčním sušením, je nutno dodat stovky kilowatthodin elektrické energie na tunu sušeného kalu. Nevýhodou jsou velké nároky na investiční náklady a náklady na zastavěnou plochu (Hyžík 2006; Raček et al. 2018; Prášek 2011).

Výsledky studie Rundong et al. (2014) ukazují, že zvýšením teploty se obsah anorganického P zvyšuje spolu se snižováním organického obsahu P (viz. graf č. 2). Zvýšením anorganického P, který mohou rostliny přímo absorbovat, se zvyšuje také biologická dostupnost P. V důsledku změny teploty, tak dochází ke zvýšení obsahu a dostupnosti anorganického P. Kromě toho může zvýšení teploty zabít některé patogeny. Tato zjištění ukazují, že čistírenský kal, který se podrobuje tepelnému ošetření, má vysokou biologickou dostupnost a může tak být použit pro růst rostlin.



Graf 2: Obsah anorganického (IP) a organického (OP) fosforu v čistírenském kalu v závislosti na teplotě (mg.g⁻¹), upraveno ze zdroje: Rundong et al. 2014

3.2.1.2 Torefikovaný čistírenský kal

Nízkoteplotní pyrolýza tzv. torefakce je termický proces zpracování biomasy při teplotách 220-300 °C a při atmosférickém tlaku za nepřítomnosti kyslíku. Používá se hlavně na výrobu unifikovaných pevných paliv s vylepšenými fyzikálně-chemickými vlastnostmi. Tímto mírným tepelným procesem se rozkládá struktura vláken biomasy, aby byla dále snadněji drcena (Chen et al. 2015). Torefakcí se zvýší energetická hustota, hydrofobicita biomasy a výhřevnost (18-23 MJ/kg), zredukuje se velikost částic, sníží se obsah vlhkosti, zastoupení kyslíku a vodíku, a naopak se zvýší podíl uhlíku ve srovnání s původní biomasou. Dále se zlepší dlouhodobá skladovací stabilita, spalovací vlastnosti pro energetické materiálové zpracování, zvýší se hydrofobnost a rezistence vůči zpětnému vlhnutí (Pohořelý 2014).

Při teplotě cca 300 °C dochází k nejrychlejšímu úbytku hmotnosti suroviny, Hossain et al. (2011) zaznamenali ztrátu přibližně 27 % původní hmotnosti. Dle tohoto výzkumu dochází ke zvýšení obsahu P v biocharu z čistírenských kalů spolu s rostoucí teplotou. U torefakce tak dochází jen k mírnému navýšení. Studie také ukazuje rozdíly v pH biocharu podle teploty. Při nižších teplotách, jako je torefakce, vzniká biochar s kyselým pH a při teplotách vyšších než torefakce, se produkuje biochar s alkalickým pH.

3.2.1.3 Pyrolyzovaný čistírenský kal

Jedna z možností, jak čistírenský kal dále využít je pyrolýza. Pyrolýza je termochemická degradační reakce, která vytváří molekuly menší než výchozí materiál rozkladem způsobeným zvýšením teploty uvnitř suroviny v inertní atmosféře. Produkty získané pyrolýzou jsou páry, částečně kondenzovatelné na kapaliny a pevné uhlíkaté zbytky zvané biochar.

Existují různé typy pyrolytických procesů, které se mění v provozních podmínkách, včetně reakční teploty, rychlosti zahřívání a doby zdržení par a suroviny, což vede k pyrolyzním produktům s různými charakteristikami.

Pomalá pyrolýza při nízkých reakčních teplotách (200–400 °C) a dlouhé době setrvání par a surovin, trávající od hodin do dnů, produkuje uhlí ze dřeva. Rychlá pyrolýza byla vyvinuta, aby se maximalizovaly výtěžky kapalin pyrolýzy ze dřeva a dalších lignocelulózových materiálů, které mohou nahradit fosilní paliva. K tomuto účelu se surovina s malou velikostí částic rychle zahřeje na 500 °C a udržuje se ve velmi krátké době zdržení (přibližně 1 s). V důsledku toho se získá menší množství plynů a uhlí.

Střední pyrolýza pracuje mezi rychlou a pomalou pyrolýzou, při použití reakčních teplot 350–500 °C, doby zdržení horkých par 2-4 s a doby zdržení suroviny 0,5–25 minut při mírných rychlostech zahřívání 1–1 000 °C/s. To má vliv na složení kapalné fáze, jakož i na vlastnosti biocharu. Proto pomalejší reakční rychlosti vedou k šetrnějšímu rozkladu molekul, následně brání tvorbě vysokomolekulárních dehtů a produkují suché uhlí, které fixuje alkalické kovy a popel obsažený v surovině (Leinweber et al. 2019). Při procesu dochází k reakcím hemicelulózy, celulózy a ligninu, které biomasa obsahuje (Cha et al. 2016).

Hlavními produkty pyrolýzy čistírenských kalů je pyrolyzní plyn (CO, H₂, CO₂ a CH₄), kapalný pyrolyzní podíl a tuhý pyrolyzní zbytek. Při rychlé pyrolýze vzniká vyšší podíl pyrolytického oleje (60-75 % hm.) a nižší podíl tuhého pyrolyzního zbytku (15-25 % hm.) a pyrolyzního plynu (10-20 % hm.). Naopak u pomalé pyrolýzy vzniká bio-oleje 20-25 % hm.,

plynu 25-35 % hm. a tuhého zbytku 35-55 % hm. Díky nižší produkci bio-oleje a procentuálně vyššímu vzniku plynu, využívajícího k ohřevu reaktoru, je pomalá pyrolýza preferována nad rychlou pyrolýzou (Kos 2016). Jedním z důvodů pyrolýzy je výroba materiálu bohatého na uhlík, který je aplikovatelný na zemědělskou půdu. Díky níže popsaným procesům zvyšuje úrodnost půdy (Pohořelý 2016):

- kypření půdy,
- snížení průniku biogenních prvků (N, P, K atd.) z hnojiv do podzemních vod v důsledku jejich retence a postupného uvolňování,
- zvýšení zadržování vody v půdě,
- částečné nahrazení kombinovaných hnojiv, díky vysokému obsahu biogenních prvků,
- sekvestrace C,
- snížení emisí CH₄ a N₂O.

Ke zlepšení celkové ekonomické a energetické bilance procesu je třeba čistírenský kal odvodnit. Proto se ve většině zpracování kalu kombinuje odvodňování (šnekové odvodňovače, centrifugy, síto-pásové lisy) a sušení. K sušení odvodněného kalu se využívají rotační nebo fluidní sušárny, které využívají teplo spalin z kogenerační jednotky. Takto se kal hygienizuje, stabilizuje a sníží se obsah vlhkosti pod 5 % hm. Kal se do sušárny vnáší v podobě granulovaného sušeného stabilizovaného kalu pomocí hydraulického vytlačování přímo na sušící pás (Pohořelý 2017).

Vlastnosti biocharu ze stabilizovaného čistírenského kalu (Pohořelý 2017):

- obsahuje přibližně 60 % hmotnosti sušiny stabilizovaného čistírenského kalu,
- hlavní složkou je chemicky stabilní uhlík, nepodléhající dalšímu rozkladu a oxidaci,
- je porézní 25-150 m²/g (porozita je závislá na typu reaktoru, teplotě a době zdržení),
- obsahuje živiny jako N, P, Ca atd. Při výrobě biocharu za teploty 600 °C dosahuje obsah fosforu hodnot 6-8 % hm. a dusík 2-2,5 % hm.,
- obsahuje i ostatní stopové prvky (těžké kovy, As apod.). Rtuť odchází spolu s pyrolýzním plynem. S rostoucí teplotou pyrolýzy se zvyšuje stabilita těžkých kovů,
- obsahuje i vápenato-horečnatou složku.

Ve studii Hossain et al. (2010) bylo zjištěno, že aplikace biocharu z čistírenského kalu z odpadních vod významně mění většinu chemických vlastností půdy. Biochar zvýšil pH půdy, obsah celkového dusíku a extrahovatelný fosfor. Dalším významným zjištěním byl účinek biocharu na růst rostliny, v tomto případě na cherry rajčata. Nejvyššího růstu dosahovala varianta s ošetřením biocharu spolu s hnojivem, následovala varianta ošetřená pouze biocharem, varianta s hnojivem a nejnižších hodnot dosahoval kontrolní vzorek. Všechna ošetření biocharem, hnojivem či kombinací obojího vykazovala také větší počet plodů na rostlinu ve srovnání s kontrolní variantou. Ošetření rajčat biocharem znamenalo o 64 % větší výnos ve srovnání s kontrolním ošetřením.

Podle výzkumu Hossain et al. (2011) celkový obsah P v biocharu z čistírenského kalu vzrostl o 46 % během pyrolýzy při teplotě 700 °C. Obsah fosforu v biocharu se z 5,6 % při 250 °C zvýšil na 12,8 % při teplotě 800 °C. Zvýšení obsahu P se stoupající teplotou prokázal

také výzkum Capodaglio a Callegari (2017). Poukazují dále na pozitivní vlastnosti biocharu z čistírenského kalu na dostupnost živin, růst rostlin, pH a porozitu půdy. Dokonce zmiňují potenciál v boji s klimatickými změnami a snížení agrochemického znečištění a emisí skleníkových plynů spojených s intenzivním zemědělstvím.

3.2.1.4 Popel po spalování čistírenského kalu

Spalováním čistírenských kalů se zbavujeme organické hmoty obsahující toxické organické látky. Fosfor se díky své stabilitě koncentruje v popelu. Obsahuje také vysoký podíl těžkých kovů, které brání jeho přímému použití na zemědělskou plochu. Popel vzniklý spalováním čistírenských kalů obsahuje obvykle 15-25 % hm. P. Tato hodnota je srovnatelná s fosfátovou rudou. Fosfor se v popelu vyskytuje ve formě whitlockitu (fosforečnan vápenatý $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) a fosforečnanu hlinitého či železitého. Mezi hlavní složky popela řadíme SiO_2 , CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 a P_2O_5 . Obsah například oxidu železitého se pohybuje mezi 3-27 % hm. a oxidu hlinitého 6-34 % hm. Zastoupeny jsou i těžké kovy, jejichž obsahy dosahují hodnot: Zn 2000-2700 mg/kg, Pb 100-400 mg/kg, Cu 400-1600 mg/kg, Cd 3-11 mg/kg a Cr 90-333 mg/kg. Rozptyly hodnot jsou závislé na několika faktorech, například na rozsahu industriálních aktivit v místě čistírny odpadních vod, sezonními výkyvy a vlastnostmi čištěných vod (Šyc et al. 2016).

Získat fosfor z popelu po mono-spalování čistírenských kalů lze přes hydrometalurgické či pyrometalurgické procesy. Principem hydrometalurgických procesů je loužení chemicky nebo biologicky vázaného fosforu pomocí silné kyseliny nebo/a zásady. Vyšší účinnosti dosahujeme při loužení pomocí kyseliny (Petzet et al. 2012). K rozpouštění fosforu se standardně využívá kyselina sírová (H_2SO_4) nebo kyselina chlorovodíková (HCl) (Stark et al. 2006). Spolu s rozpouštěním fosforu se do roztoku rozpouští také těžké kovy, které musí být odstraněny. Jde o technologicky náročný proces s vysokou spotřebou chemikálií a energie.

Při pyrometalurgických procesech se separuje fosfor od těžkých kovů díky rozdílné těkavosti při teplotách, které obvykle přesahují 1 000 °C. Teplota v zařízení zpracovávající popel je buď pod teplotou tavení popela, nebo naopak nad teplotou tavení popela (Šyc et al. 2016). Teplota tavení popela z čistírenských kalů je v rozmezí cca 1150-1250 °C, v závislosti na složení. Těkávé kovy (např.: Hg, Cd, Pb, Zn) se za vysokých teplot prostřednictvím plynné fáze z popela odpaří. Pokud se teplota v zařízení dostane pod bod tavení popela, dochází ke koncentraci méně těkavých kovů (např.: Fe, Cu, Cr, Ni) s fosforem v popelu. Při teplotě nad tavení popela se tyto méně těkávé kovy nacházejí ve formě kovové tkaniny a fosfor se koncentruje v pevné minerální fosforečné strusce (Petzet et al. 2011; Schipper 2004). Zpracování většiny druhů popelů čistírenských kalů je velkou výhodou pyrometalurgických procesů oproti hydrometalurgickým (Šyc et al. 2016).

Adam et al. (2015) porovnávali obsah toxického Cd v popelu čistírenských kalů a v běžném konvenčním hnojivu. Výsledky ukázaly nižší obsah Cd v popelu (23 mg Cd/kg P_2O_5) než v trojitěm superfosfátu (54 mg Cd/kg P_2O_5). Toto zjištění by mohlo pomoci k upřednostňování využití odpadních materiálů před fosforečnými hnojivy. Ve výzkumu s kukuřicí prokázali 70% - 90% recyklaci P z popelu po spalování čistírenského kalu odpadních

vod, a tím i potenciál popelu pro hnojení. Mezi překážky však řadí nízkou dostupnost P pro rostliny.

3.2.2 Odpadní materiály dřevního původu

Každý rok se z lesa vytěží miliony tun dřeva a průmyslové biomasy k materiálové výrobě desek, vláken, papíru, lepenky, chemických produktů a paliva. V dřevařském průmyslu, kvůli těžbě dřeva z lesů nebo z rozsáhlých průmyslových plantáží vzniká značné množství odpadů, včetně listů, větví a kůry. Odpad vzniká také přeměnou, tříděním a řezáním dřeva, kde se tvoří zbytky, jako jsou piliny a štěpky. Tyto zbytky by mohly mít potenciál v energetickém využití jako produkt rychlé pyrolýzy k výrobě biocharu (Vega et al. 2019). Pily obecně vytvářejí 45-65 % odpadu na tunu zpracovaného dřeva. Z těchto 40 % se odpad nejvíce využívá na výrobu lepenky, buničiny a v papírenském průmyslu (Barua et al. 2014).

Ze zdrojů zahrnutých do světového podílu obnovitelných zdrojů energie (17,9 %) dosahuje biomasa nejvyšší procento (13 %), následuje vodní energie (3 %), solární energie (0,3 %), větrná energie (0,8 %), geotermální energie (0,6 %) a další (0,1 %) (WBA 2018). Zdroj dodávky biomasy může být různého materiálu – dřevní palivo, lesní zbytky, pelety, zemědělské plodiny a zbytky, bioplyn, biopaliva aj. Obecně to lze rozdělit do tří skupin: lesnictví, zemědělství a odpad. V roce 2017 dosahovala celková dodávka primární energie biomasy 86 %, a to ve formě pevné biomasy – štěpky, dřevěné pelety, palivové dřevo atd. (WBA 2018).

Význam lesní biomasy, jako přírodního zdroje, se potvrzuje nárůstem obchodování s biomasou. Zejména v evropských zemích, kde je navrhována jako alternativa k fosilním palivům (FAO 2017). Tradiční energie z biomasy čelí problémům s lesní degradací, a tím spojeným vyčerpáváním úložišť uhlíku v lesích. Palivové dříví a uhlí zůstává hlavním zdrojem energie pro vytápění a vaření v rurálních oblastech většiny rozvojových zemí. Vysoký potenciál, ke zmírnění emisí skleníkových plynů a snížení používání panenského dřeva jako biopaliva, může mít proto recyklace dřevěného odpadu (Huron et al. 2017). V této souvislosti se výrobky z odpadního dřeva, pocházející z nábytku, staveb nebo průmyslu, mohou stát slibnou surovinou pro spalování, protože velké množství tohoto zdroje zůstává energeticky nevyužito. V dnešní době existuje několik způsobů nakládání s dřevním odpadem: recyklace dřevěných kompozitů, výroba dřevotřískových desek a výroba biopaliv (Hossain a Poon 2018; Cesprini et al. 2019).

3.2.2.1 Biochar

Biochar je na uhlík bohatý pevný materiál získaný pyrolýzou nebo zplyňováním tedy procesy, které zahřívají biomasu v nepřítomnosti (nebo při redukci) kyslíku (IBI 2018). Pyrolýza je termochemický proces přeměny prováděný při teplotách 400-800 °C za omezeného přístupu kyslíku, při kterém vzniká bio-olej jako hlavní kapalný produkt (30 % hm.) spolu s biocharem (35 % hm., pevný podíl) a nekondenzovatelným plynem (30 % hm.) (Li et al. 2018). Chemické i fyzikální vlastnosti biocharu a ostatních produktů pyrolýzy závisí na charakteru vstupního materiálu a na finální teplotě procesu. Obecně jde o materiál obsahující až 90 % uhlíku a skládající se z aromatických sloučenin s šesti atomy uhlíku. Takto složité sloučeniny mikroorganismy nedokáží využít, proto díky aromatickému uspořádání biouhlu dochází k inhibici rozkladu v půdě (Břendová et al. 2015). Vstupní surovinou můžou být různé

druhy biomasy, včetně dřevního odpadu, zemědělských a lesních zbytků, komunálního pevného odpadu, zvířecích hnojiv, pilin, kávové sedliny aj. (Duku et al. 2011; Madzaki et al. 2016; Liu a Huang 2018).

Biouhel přidáním do půdy může měnit její vlastnosti, například zvýšení pH půdy, zvýšení kationtové výměnné kapacity, pufrování půdy, zadržování půdních živin a vody a ovlivňuje příjem fosforu rostlinou v půdě (Liang et al. 2006). Má vyšší sorpční schopnost a schopnost absorbovat nejen velké množství kationtů, jako amonné ionty a ionty kovů, ale i účinně odstraňuje fosforečnany z vodných roztoků. Aplikací biouhlu do půdy zabráníme ztrátě živin a zamezíme tak kontaminaci podzemních vod (McLaughlin et al. 2012).

Proces	Podmínky	Kapalný podíl – bio-olej (%)	Pevný podíl – biochar (%)	Plynný podíl (%)
Rychlá pyrolýza	Krátký čas doby zdržení, 600 °C	75	12	13
Intermediální pyrolýza	Střední čas zdržení, nižší střední teplota	50	25	25
Pomalá pyrolýza	Dlouhý čas zdržení, nižší střední teplota	30	35	35
Zplyňování	Dlouhý čas zdržení, nad 700 °C	5	10	85

Tabulka 3: Technologie pyrolýzy (Obermah a Baowei 2014)

Ve studovaných půdách Mahmoud et al. (2020) se adsorbovaný P zvyšoval se zvyšující se koncentrací P v rovnovážných roztocích. Ve všech aplikačních úrovních P byla adsorpční kapacita P ve vzorcích půdy s biocharem vyšší než u neošetřených půd. Přidání biocharu tak vedlo ke zvýšení adsorpce P. Zásadní roli při účinné adsorpci P hrála salinita půdy, kterou se tato studie zabývá. Výsledky studie dále ukázaly, že dostupnost P se přidáním biocharu zvyšuje.

Ve studii Amjad et al. (2019) se P přítomný v biocharu spolu s jinými makronutrienty (N, K) uvolňoval mineralizací. Zlepšil se tak přísun živin do rostliny, a to bylo patrné z jejich produkce výhonků a kořenové suché biomasy. Podobně zvyšující se produkci biomasy také uvedli Zheng et al. (2016) a Abbas et al. (2017). Dalším významným zjištěním Amjad et al. (2019) bylo snížení biologicky dostupných těžkých kovů v půdě po aplikaci biocharu. Zmíněné snížení přístupných těžkých kovů by tak bylo zásadní pro bezpečnou produkci potravin v kontaminovaných půdách.

3.2.2.2 Dřevní popel

Zastoupení biomasy jako obnovitelného zdroje narůstá z důvodu nahrazení fosilních paliv. Přičemž spalování biomasy je odpovědné za více než 97 % světové produkce bioenergie. Ročně je tedy ve světě generováno cca 476 milionů tun popele ze spalování biomasy. Tato hodnota představuje více než 60 % produkce popela ze spalování uhlí, kterého se ročně generuje 780 milionů tun (Ochecová 2015). Do spalovacích procesů řadíme spalování na pevném loži, spalování na fluidním loži a prachové spalování.

Při spalování na roštu dochází k homogenní distribuci paliva na celou plochu roštu, což je důležité z hlediska rovnoměrného zásobování vzduchem. V jiném případě by docházelo ke ztrátám tepla, tvorbě strusky či vyššímu podílu úletového popelu. Teplota se pohybuje v mezích 500–900 °C. Tento systém je vhodný pro biomasu s různou velikostí částic a vysokým obsahem vlhkosti a popela. V ČR jde o nejrozšířenější technologii spalování biomasy (Tlustoš et al. 2012).

Při spalování ve fluidním loži se teplota udržuje v rozmezí 650-900 °C. Tím nedojde ke spékání popela. Horký materiál se uvádí do pohybu ze spodu proudícím spalovacím vzduchem. Lze spalovat různé směsi biomasy, avšak jen do velikosti částic 80 mm (Nussbaumer 2003).

Prachovému spalování jsou palivem piliny nebo jemné hobliny. Do spalovací pece jsou, společně se vzduchem, pneumaticky vstříkovány, a tím vzniká vírové proudění. Vlhkost by měla být do 20 % a velikost částic by neměla být větší než 20 mm. Tento systém je vhodný zejména při zpracování jemného dřevního odpadu (např. dřevotřískové desky). Často se tak spíše uplatňuje pro spalování uhlí, které lze velmi dobře drtit (Tlustoš et al. 2012).

Při spalování biomasy rozlišujeme 2 hlavní druhy popelů: popel roštový a popel úletový (Ochecová 2015). Roštový popel zůstává na spalovacím roštu a v primární spalovací komoře. Úletový popel je zachytáván na elektrostatických nebo textilních filtrech (Biedermann a Obernberger 2005). Jeho množství se průměrně pohybuje v rozmezí 1-6 % (Johansson et al. 2003). Při spalování dřeva bude množství popela nižší (0,3-1 %), naopak výrazně vyšší obsah popela nalézáme u spalování zrna (2 %), kůry (3-4 %), slámy (5 %), trav (7 %) a u rýžových slupek dokonce až 40 % (Biederman a Obernberger 2005). Druh spalované biomasy, růstové podmínky, stáří rostliny, použití hnojiv a pesticidů, doba a technika sklizně, skladování, spalovací technologie a její podmínky patří mezi důležité faktory, které ovlivňují množství a chemické složení popelů (James et al. 2012; Biedermann a Obernberger 2005).

Popel ze spalování biomasy obecně obsahuje důležité živiny. Mezi hlavní živiny roštového popelu řadíme vápník (7-45 %), draslík (5-14,5 %) a hořčík (4-6,5 %). Fosfor a mikroprvky jsou obsaženy v menším množství (okolo 1 %). Přesto i takto malé množství by mohlo být alternativou minerálních hnojiv (Tlustoš et al. 2012).

Popel	Surovina	P %	K %	Ca %	Mg %
Roštový	Dř. štěpka	1,64	7,14	21,19	1,98
Úletový	Dř. štěpka	1,35	8,50	19,33	1,59
Směsný	Dř. štěpka	1,04	4,47	26,90	2,50
	Sláma	1,79	25,75	10,35	1,62

Tabulka 4: Průměrné obsahy nejvýznamějších živin v popelu (Tlustoš et al. 2012)

Úletový popel naopak obsahuje rizikové prvky, jakými jsou kadmium, olovo, arsen a chrom. Vyznačené hodnoty v tabulce č. 5 přesahují limity dané vyhláškou č. 271/2009 Sb.

Popel	Surovina	Cd mg/kg	Pb mg/kg	As mg/kg	Cr mg/kg
Roštový	Dř. štěpka	0,66	33,55	18,10	104,23
Úletový	Dř. štěpka	9,26	80,26	25,53	65,68
Směsný	Dř. štěpka	5,15	26,65	15,16	55,88
	Sláma	0,50	8,38	7,77	26,19

Tabulka 5: Průměrné obsahy rizikových prvků v popelu (Tlustoš et al. 2012)

Vlastnosti popela jako hnojiva (Vassilev 2013):

- podpora růstu rostlin díky přítomnosti makroživin (Ca, K, S, Mg, P) a mikroživin (Mn, Zn, Fe, B, Cu, Mo), které zlepšují prvkovou rovnováhu v ekosystému,
- neutralizace půdy díky jeho zásaditému charakteru,
- snížení mobility a biologické dostupnosti rizikových prvků,
- redukce toxicity Al, Mn a Fe pro rostliny snížením výměnných obsahů jejich iontů v kyselých půdách,
- zajištění podmínek a biologické aktivity pro mikroorganismy,
- zlepšení textury, aerace a vodní kapacity půd.

Díky vyhlášce č. 131/2014 Sb., která změnila vyhlášku Ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, ve znění pozdějších předpisů, a vyhlášku č. 377/2013 Sb., o skladování a způsobu používání hnojiv, lze popel ze spalování biomasy využívat na zemědělské půdě, při splnění limitních hodnot rizikových prvků a látek. Popel ze samostatného spalování biomasy lze aplikovat na půdu v maximální dávce 2 t/ha za 3 roky bez použití upravených kalů nebo sedimentů spolu s popelem v jednom roce (Tlustoš et al. 2014).

Podle studií Mercl et al. (2016, 2018) dřevní popel zvyšuje výnos biomasy a zlepšuje nutriční stav rostlin. S těmito výsledky je však v rozporu další výzkum Mercl et al. (2020), ve kterém aplikace dřevního popílku, jako jediná ze zkoumaných, nevedla k vyšší produkci biomasy u kukuřice. Zde se zabývali inokulací půdy ošetřené dřevním popelem. S takto inokulovanou půdou (*Penicillium sp.*, *Trichoderma harzianum*) dosáhli významně vyšší produkce biomasy a příjmu P ve srovnání s ošetřenou půdou pouze dřevním popelem. Potencionálním hnojivem byl dřevní popel také ve výzkumu Budhathoki a Väisänen (2016), kde ale zdůrazňují možnost zvýšeného obsahu těžkých kovů, které znemožňují využití v zemědělství.

3.2.3 Odpadní materiály živočišného původu

3.2.3.1 Masokostní moučka

Masokostní moučka je průmyslový produkt, který se vyrábí z jatečných odpadů a nízkorizikových konfiskátů živočišného původu. Produkce tohoto odpadu z masného průmyslu v Evropské Unii je 18 milionů tun za rok (Kowalski et al. 2008). Živočišná surovina se rozvaří, vysuší, rozemele a sterilizuje. Dle nařízení č. 1774/2002 EU se v ČR vše provádí za zvýšeného tlaku nejméně 300 kPa, při teplotě nejméně 133 °C a po dobu minimálně 20 minut. Vysoký tlak a teplota zaručí denaturaci proteinů, včetně prionů způsobujících onemocnění lidí i zvířat (Ryant 2007). 1. listopadu 2003 vstoupilo v platnost ustanovení vyhlášky č. 284/2003 Sb., kterou se mění vyhláška č. 451/2000 Sb., kterou se provádí zákon č. 91/1996 Sb., o krmivech, ve znění pozdějších předpisů. Tyto právní předpisy v České republice zakazují použití kostních a masokostních mouček ke krmení hospodářských zvířat. 2,4 mil. tun roční produkce masokostní moučky, která se dříve v zemích EU zkrmovala, se nyní musí spalovat (Čermák a Smatanová 2006). Moučka obsahuje kvalitní, dobře stravitelné bílkoviny 48-62 %, tuky 8-

18 %, ovlivňující trvanlivost a tepelné zpracování, a také rozkládá některé aminokyseliny, především lysin. Dále obsahuje poměrně vysoký obsah fosforu (2,6-6,5 %) a dusíku (3-10 %). Ve výživě rostlin má masokostní moučka dlouhodobé hnojivé účinky. Moučky jsou doporučovány aplikovat v dávce 0,5-2 t/ha, dle obsahu fosforu v půdě a zapravit je do půdy ihned po aplikaci (Ryant 2007).

V dnešní době se ovšem hnojení masokostní moučkou z hygienických důvodů omezuje. Možným zpracováním kostí je přeměna kostního odpadu na hydroxyapatit pomocí chemických metod, založených na výrobě kostního kalu. Podle Evropské Unie kosti z masného průmyslu spadají do 1. kategorie nejvyššího možného zdravotního rizika. Do druhé kategorie řadíme vedlejší produkty pocházející ze zvířat, kal odpadních vod z jatek a živočišné produkty obsahující veterinární léčiva. Jediná metoda, která umožňuje neutralizaci těchto odpadů je tepelné zpracování při teplotách vyšších než 850 °C. Kostní kal (bez bílkovin a tuků), kůže, kopyta, rohy, štětiny prasat, peří, krev získaná z jiných zvířat než přežvýkavců, části zvířat vhodné ke spotřebě a ty, které lidé vyhodili, odhadované bez příčin nebezpečí přenosu chorob ze zvířete na člověka, patří do 3. kategorie odpadů. Mohou být dále použity tepelně nebo zpracovány na bioplyn nebo kompost. Kostní tkáň je spolu s masovou tkání hlavní složkou z odpadů vzniklých na jatkách. Kostí se po odstranění kovových částí a drcení, podrobí hydrolýze, při které se získá hydrolyzát proteinu a kostní kal (Krupa-Zuczek et al. 2008; Kowalski et al. 2008).

Chemické složení kostního kalu vidíme v tabulce č. 6:

Kostní kal zvířat	Obsah prvků v původní hmotě (%)				
	H ₂ O	P	Ca	Tuky	Proteiny
Vůl	7,07	14,12	25,8	2,37	20,38
Prase	6,53	14,09	22,8	3,13	24,04
Prasečí noha	7,06	13,98	20,6	2,89	18,69

Tabulka 6: Chemické složení kostního kalu (Krupa - Zuczek et al. 2008)

Kostní kal se spaluje při teplotách 600-950 °C po dobu 3hodin. Spalování probíhá ve stacionární komoře za přístupu vzduchu. Kowalski Z. et al. (2008) prokázali obsah fosforu v kostním odpadu z masového průmyslu 14 %. Získaný popel je složen z hydroxyapatitu s malým obsahem sodíku, hliníku a křemíku.

3.2.3.2 Organická hnojiva

Mezi statková hnojiva řadíme hnojivé hmoty a materiály biologického původu. Jsou zdrojem živin, humusotvorné hmoty a na tvorbě humusu se podílí až 40 %. Obsah živin statkových hnojiv se odvíjí od druhu hnojiva a kvality počátečních surovin.

Význam statkových hnojiv (Hlušek 2004):

- obsahují všechny rostlinné živiny, mikroorganismy a řadu biologicky aktivních látek,
- umožňují lepší využití živin z minerálních hnojiv i z půdní zásoby (30 % N, P, K, Ca, Mg),
- zvyšují biologickou činnost půdy, jako zdroj živin, energie i uhlíku pro mikroorganismy,

- díky statkovým hnojivům půda lépe jímá vodu a pomáhá tak rostlinám překonávat období sucha,
- ovlivňují agrochemické vlastnosti půd a procesy v půdě,
- upravují poměr vzduchu a vody v půdě, zvyšují sorpční schopnost půd,
- příznivě ovlivňují obsah přijatelného fosforu v půdě,
- mají vliv na detoxikaci škodlivých sloučenin a těžkých kovů.

Do organických hnojiv řadíme chlévský hnůj, kejdu, močůvku, zaorávání slámy, zelené hnojení a kompost. Z nichž největší obsah fosforu mají chlévský hnůj a kejda.

Chlévská mrva je směs výkalů, steliva a zbytků krmiv, jejíž uzráním na hnojišti vzniká chlévský hnůj. Produkce je závislá na druhu zvířat, druhu podestýlky a na jejich krmení. Při zrání mrvy dochází k fermentaci (kvašení), při které se látky přeměňují na jiné kvalitativního složení. Aby nedošlo ke ztrátám je nutno vytěsnit vzduch, protože právě za přístupu vzduchu dochází k největší intenzitě rozkladu látek. Toho dosáhneme maximálním vrstvením hnoje (minimálně 3 m). Proto u klasických nezpevněných polních hnojišť dochází ke ztrátám organických látek a živin až 60 %. U fosforu můžeme ztratit až 10 % (Hlušek 2004). Při výrobě hnoje za studena se chlévská mrva urovnává do bloků, na co nejmenší ploše a okamžitě se utuží, ovlhčí a zakreje. Ve stáji na hluboké podestýlce utužují mrvu sama zvířata. Na přírodním hnojišti už je nutná pravidelná úprava (Richter a Kubát 2003). U výroby chlévského hnoje za horka se mrva ukládá stejně jako za studena do bloků, ale neutužuje se a nechává se několik dní načechnat. Za 3-6 dní působením okolních podmínek stoupne teplota na 55-60 °C. Až poté se mrva utuží a dojde k zastavení rozkládání látek. Je potřeba zajistit dobré utužení mrvy, dostatečnou počáteční vlhkost a pravidelnou kontrolu teploty. Takto vzniká vysoce prokvašený hnůj, avšak kvůli velkým ztrátám na organické hmotě se tato metoda téměř nepoužívá (Richter a Kubát 2003). Optimální dávka hnoje je závislá na pěstované rostlině a pohybuje se v rozmezí od 20-60 t na hektar. Doba mezi hnojením by neměla překročit 3 roky. Po kvalitním rozmetání je třeba hnůj následně zapravit do půdy (Richter a Hlušek 1996).

Kejda je směs pevných a tekutých výkalů hospodářských zvířat, vyráběna při roštovém nebo volném ustájení zvířat bez podestýlky. Jde o vysoce hodnotné organicko-minerální hnojivo, které má vlastnosti hnoje a živin průmyslových hnojiv. Produkce je závislá na dodržování obsahu vody, druhu zvířat, stáří, jejich krmení a na způsobu odklizení a skladování. Poměr C: N u kejdy je od 4-8:1 a rozhoduje o její kvalitě a rychlosti přeměny organických látek v půdě (Hlušek 2004). Ke kvalitnímu skladování je potřeba zajistit dostatečnou skladovací jímku. Dusíkaté organické látky se během skladování rozkládají a nejsou tak toxické pro rostliny (Richter a Římovský 1996). Kejda má pouze dvouletou účinnost, proto je dobré dávkovat ji na půdu každý rok (Richter a Kubát 2003).

Obecně jsou statková hnojiva považována za zdroj živin, protože obsahují velké množství organických látek, jsou zdrojem dusíku, fosforu, draslíku a mikroživin. Separace fosforu z hnoje a kejdy může přispět k lepšímu hospodaření s živinami. Například struvitové srážení, elektrokoagulace na bázi nízkouhlíkové oceli a anaerobní digesce zvířecího hnoje jsou technologie považované za účinné řešení pro recyklaci živin a snižování dopadů na životní prostředí (Li et al. 2020; Zhang et al. 2018; Jin et al. 2009).

3.2.3.3 Guáno

Dalším významným zdrojem fosforu je guáno. Jde o exkrementy netopýrů a mořských ptáků. Díky jeho vysokému obsahu fosforu a dusíku, bývá guáno často používáno jako hnojivo. Tvoří ho šřavelan amonný, uráty a fosfáty. Je známo, že guáno aplikované do půdy mění poměr organických a anorganických frakcí fosforu. Pokud jde o mobilitu fosforu a biologickou dostupnost v půdě, biologické procesy obecně hrají významnou roli při určování její chemické formy a mobility (Zhong et al. 2017).

V tabulce č. 7 můžeme vidět obsahy prvků v guánu kormorána chocholátého na Novém Zélandu podle Zhong et al. (2017). Složení je závislé na stravě živočichů, zejména pokud jde o obsah fosforu, vápníku a kadmia. Guáno poskytovalo snadno dostupný zdroj živin pro příjem zkoumaného lnu. Půdní mikrobiální aktivity hrály významnou roli při přeměně guána, podporovaly vytváření organického fosforu a současně udržovaly zásobu rozpustných nebo slabě adsorbovaných frakcí fosforu. Interakce půdních organismů a rhizosféry lnu měla další podstatný a interaktivní účinek na přeměnu půdního a guáního fosforu na různé formy fosforu. Přičemž se snížil celkový obsah fosforu, anorganický fosfor a CaCl_2 v půdě. Naopak vzrostly organické formy fosforu.

Obsah prvků	Guáno kormorána chocholátého
C (%)	11,4
N (%)	3,5
P (%)	12,1
Organický P (%)	0,08
Ca (%)	23,0
Cd (mg/kg)	0,2

Tabulka 7: Obsahy prvků v guánu kormorána chocholátého (Zhong et al. 2017)

4 Metodika

Mým diplomovým úkolem bylo dokončit a vyhodnotit 4letý nádobový experiment s pšenicí jarní, zaměřený na dlouhodobou uvolnitelnost fosforu z odpadních materiálů. Experiment byl založený v roce 2015. Před založením experimentu bylo zjištěno celkové zastoupení prvků v odebrané půdě a v aplikovaných aditivech. Stanovení probíhalo pomocí rozkladu lučavkou královskou. Následně byl založen čtyřletý nádobový experiment, při kterém byla vyseta pšenice jarní (*Triticum aestivum*) do připravených nádob s půdou a zvolenými aditivy. Během celého vegetačního období probíhala pravidelná záливka a odebrání půdního roztoku k následné ICP-MS analýze. Po cca 4 měsících byla pšenice jarní sklizena, usušena, oddělena od zrna, namleta a analyzována pomocí mikrovlnného rozkladu a analýzy ISP-OES. Po další 3 roky se průběh experimentu zopakoval a závěrem se získané výsledky statistickými metodami vyhodnotily.

4.1 Půda a aplikovaná hnojiva

Půda byla odebrána z horní vrstvy ornice nedaleko města Příbram (souřadnice: 49.7111028 s. š. a 13.9875100 v. d.). Typově šlo o modální kambizem. Půda byla následně

vysušena a pomocí síta s velikostí ok 1x1 cm přesáta. Rozklad lučavkou královskou poskytl výsledky, které jsou vyznačeny v tabulce číslo 8. Půda měla neutrální hodnotu pH 6,0 ± 0,1.

Prvek	Al	As	B	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Průměr	27667	40,73	12,03	3203	3,64	27,57	21,91	20219
±	72,41	7,61	0,85	113,7	0,48	0,49	0,28	3439
Prvek	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	Zn
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Průměr	4883	2437	1024	11,75	1340	748,2	268,7	191,1
±	47,93	11,77	89,57	0,50	63,24	48,36	6,29	8,21

Tabulka 8: Celkový obsah prvků v půdě se směrodatnou odchylkou

U vybraných aditiv (torefikovaný čistírenský kal – TČK, pyrolyzovaný čistírenský kal – PČK, sušený čistírenský kal – SČK, mletý fosfát – MF, dřevní popel – DP, popel po spalování čistírenského kalu – popel ČK, dřevní biochar – DB a trojitý superfosfát – TSF) byly zjištěny obsahy prvků rozkladem lučavkou královskou stejně jako u půdy, jak uvádí tabulka číslo 9 a 10.

Odpadní materiál	Prvek	Al	As	B	Ca	Cd	Cr	Cu	Fe
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
TČK	Průměr	12695	9,09	391,1	19056	7,62	139,1	160,0	48244
	±	471	0,60	15,70	492,1	0,12	2,13	2,29	558,0
PČK	Průměr	17698	20,7	835,2	47270	1,50	172,1	425,7	76126
	±	159,3	0,51	16,1	603,4	0,004	0,69	2,46	30,44
SČK	Průměr	9463	11,85	335,6	27200	1,004	102,2	249,5	51822
	±	301,5	0,31	112,9	718,6	0,003	1,057	1,712	912,8
DP	Průměr	39528	42,63	1314	50534	3,64	52,01	55,82	23796
	±	4435	2,98	161,4	3456	0,02	0,08	1,83	51,50
Popel ČK	Průměr	22830	31,0	892,2	77930	2,43	90,5	800,1	67743
	±	6578	3,43	64,20	9529	0,01	2,57	13,17	2052
DB	Průměr	490,0	0,81	38,47	14288	0,06	1,65	11,36	319,8
	±	16,02	0,21	10,93	441,9	0,01	0,17	0,26	0,35

Tabulka 9: Celkový obsah prvků v odpadních materiálech se směrodatnou odchylkou

Odpadní materiál	Prvek	K	Mg	Mn	Ni	P	Pb	S	Zn
		mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
TČK	Průměr	4596	2882	402,1	83,81	13251	18,88	7269	2226
	±	72,05	62,34	2,42	0,39	367,6	0,22	117,7	4,80
PČK	Průměr	9271	7919	523,5	77,66	43544	41,45	9194	1778
	±	11,4	389,1	0,47	5,93	147,9	0,14	14,45	12,19
SČK	Průměr	5147	4898	329,7	42,67	25054	26,10	9538	966,3
	±	90,97	187,4	4,22	1,28	424,2	1,33	276,9	15,17
DP	Průměr	34176	6555	7215	26,51	5314	108,6	4619	563,4
	±	867,7	335,3	34,84	0,90	248,8	0,40	32,76	8,04
Popel ČK	Průměr	12974	7925	782,1	56,68	86404	131,8	7667	2369
	±	630,8	457,9	15,78	0,93	1433	3,74	55,7	13,95
DB	Průměr	5706	1462	1293	4,72	675,2	9,03	264,9	61,37
	±	105,6	15,58	69,46	0,69	6,21	7,45	23,72	24,30

Tabulka 10: Celkový obsah prvků v odpadních materiálech se směrodatnou odchylkou

4.2 Nádobový experiment

Nádobový experiment byl založen dne 30.4.2015 ve vegetační hale Katedry agroenvironmentální chemie a výživy rostlin. Výše popsaná půda byla připravena dle metodiky a suchá navážena po 5 kg do sledovaných nádob s perforovaným dnem. Takto bylo po čtyřech opakováních založeno 8 variant, dle aplikovaného aditiva. Do každé nádoby byla vyseta pšenice jarní (*Triticum aestivum* – odrůda Aranka, nemořená). Každá nádoba byla následně 3x týdně zalévána demineralizovanou vodou na 60 % vodní kapacity.

4.3 Aplikace aditiv

První hnojení proběhlo dne 13.5.2015. Hnojení P a K proběhlo pouze při založení pokusu a hnojení N každým rokem ve stejném období založení pokusu. Množství dodaného P (požadavek 80 mg/nádoba), N ve formě NH_4NO_3 (požadavek 0,5 g v NH_4NO_3) a K ve formě KCl (požadavek 0,694 g v KCl) vidíme v tabulce č. 11.

	SČK	TČK	PČK	Popel ČK	DP	DB
P (g)	3,19	6,04	1,84	0,93	7,85	121,4
N (g)	110,16	184,14	40,05	-	4,71	206,85
K (g)	16,44	27,75	17,03	12,01	462,5	694,64

Tabulka 11: Množství dodaných živin

4.4 Půdní roztok

Po dobu celého vegetačního období byl každé dva týdny (v prvním roce celkem šestkrát, ve druhém a ve třetím roce celkem pětkrát, ve čtvrtém roce třikrát) odebírán půdní roztok pomocí vzorkovačů půdní vlhkosti. Jde o systém semipermeabilní membrány, která byla zavedena do substrátu během zakládání pokusu. Polopropustná membrána byla zároveň napojena na stříkačku, která natažením a zaražením pístu vytvořila kontinuální podtlak, a tím se zajistil vtaž

půdního roztoku přes membránu do stříkačky. Po odebrání dostatečného množství (12 ml) půdního roztoku byl obsah přemístěn do zkumavek, odstředěn a následně analyzován pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS, 7700×, Agilent Technologies Inc., USA). První odběr proběhl v době klíčení (dne 12.5.2015).

4.5 Sklizeň a příprava k analýze

Rostliny pšenice jarní byly sklizeny (11.8.2015) a rozděleny na klas a stéblo s listy. Přemístěny do papírových sáčků a následně sušeny v sušičce při teplotě 60 °C. Po úplném vysušení byly z klasů odděleny plevy a zrno pomocí mechanické mlátičky obilí (viz. obrázek č. 2–4). K úplnému oddělení došlo prouděním vzduchu na principu vyšší hmotnosti zrna (viz obrázek č. 5-7). Plevy, zrno a stéblo s listy tak zůstaly odděleně v papírovém sáčku. Setí, hnojení, odběr půdního roztoku a sklizeň v následujících třech letech probíhala vždy ve stejné časové období jako v prvním roce.



Obrázek 3: Mlátička obilí, zdroj: autorka práce



Obrázek 4: Klasy pšenice jarní, zdroj: autorka práce



Obrázek 2: Oddělené zrno a plevy, zdroj: autorka práce



Obrázek 5: Čistička zrna, zdroj: autorka práce



Obrázek 6: Oddělené plevy, zdroj: autorka práce



Obrázek 5: Oddělené zrno pšenice jarní, zdroj: autorka práce

Po oddělení byly vzorky zváženy na váze s přesností na desetinu gramu a namlety laboratorním mlýnkem pro účely analýzy. Namleté plevy byly následně smíchány s namletými stébly s listy (posklizňový zbytek). Zvlášť bylo v papírovém sáčku namleté zrno (viz. obrázek č. 8-11).



Obrázek 8: Laboratorní váha, zdroj: autorka práce



Obrázek 7: Laboratorní mlýnek, zdroj: autorka práce



Obrázek 6: Vážení plev, zdroj: autorka práce



Obrázek 11: Vážení stébla s listy, zdroj: autorka práce

4.6 Mikrovlnný rozklad a analýza rostlin

Pro určení obsahu živin byly vzorky převedeny do roztoku pomocí mikrovlnného procesu. Do teflonových kyvet mikrovlnného rozkladu ETHOS 1 (MLS, Leutkirch, Německo) o objemu 90 ml byla navážena sušená a namletá biomasa (cca 0,5 g) následně se přidala koncentrovaná kyselina dusičná (HNO_3) a peroxid vodíku (H_2O_2). Po vychlazení rozloženého vzorku byl vzniklý mineralizát doředěn demineralizovanou vodou do objemu zkumavky 25 ml, uzavřen a promíchán. Obsahy prvků byly stanoveny emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ISP-OES, Agilent 720, Agilent Technologies Inc., Santa Clara, CA).



Obrázek 8: ETHOS 1 (MLS, Leutkirch, Německo), zdroj: autorka práce

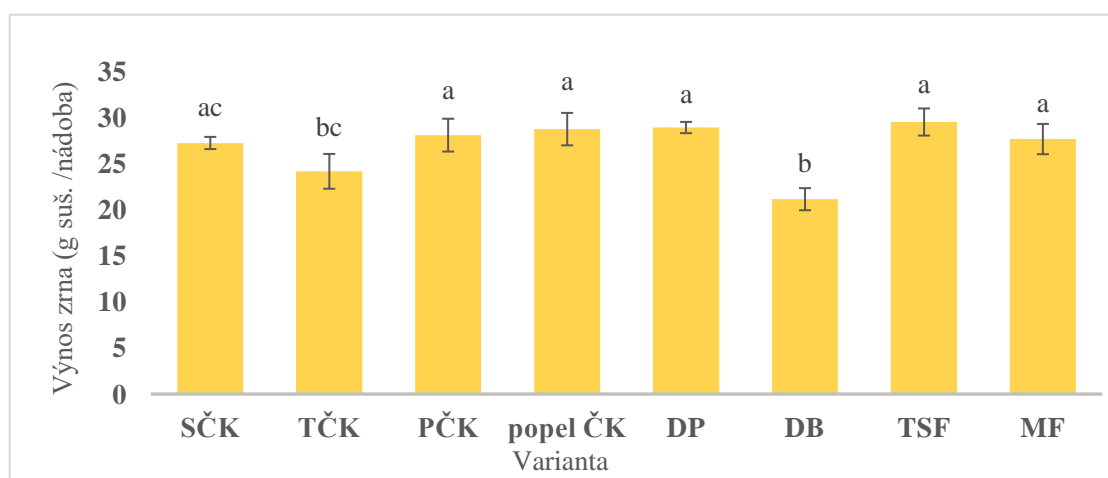
4.7 Statistické metody

Získaná data byla statisticky analyzována pomocí softwaru STATISTICA 12. K vyhodnocení byla použita jednofaktorová analýza rozptylu post-hoc Tukeyovým HSD testem. Pro výpočty aritmetických průměrů, směrodatných odchylek a tvorbě grafů byl použit Microsoft Excel.

5 Výsledky

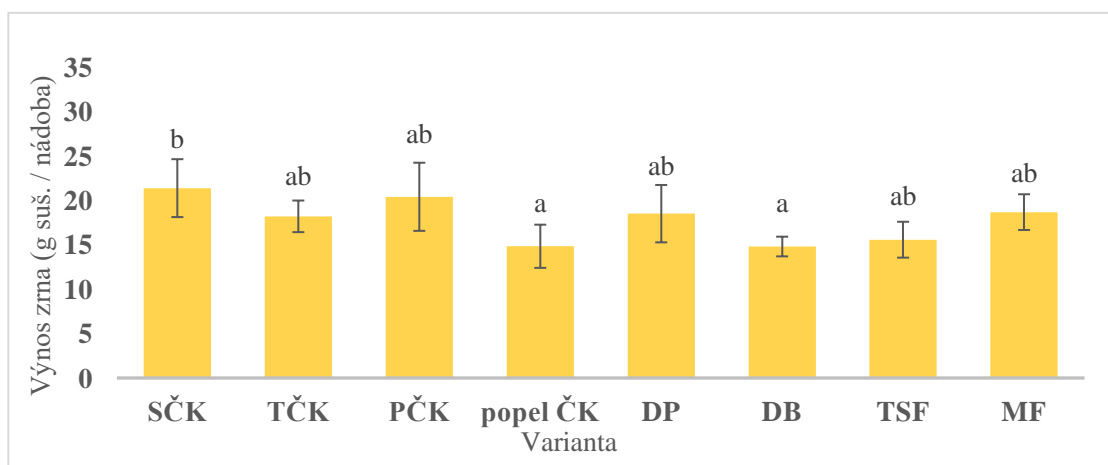
5.1 Výnosy zrna pšenice v jednotlivých letech pokusu

V grafu č. 3 můžeme vidět nejvyšší výnos zrna u variant pyrolyzovaného čistírenského kalu (PČK), popelu spalovaného čistírenského kalu (popel ČK), dřevního popelu (DP) a trojitého superfosfátu (TSF). Nejnižší výnos pak byl u variant s aplikací torefikovaného čistírenského kalu (TČK) a biocharu (DB). V prvním roce výnosu zrna není statisticky významný rozdíl při aplikaci sušeného čistírenského kalu (SČK), pyrolyzovaného čistírenského kalu (PČK), popelu z čistírenského kalu (popel ČK), dřevního popelu (DP), trojitého superfosfátu (TSF) a mletého fosfátu (MF). V prvním roce byl celkový průměrný výnos nejvyšší.



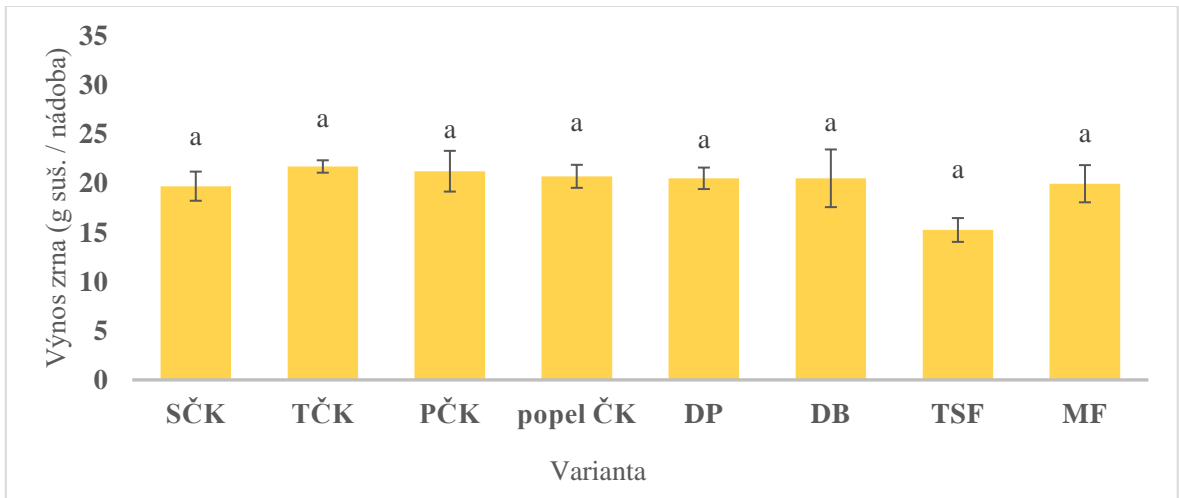
Graf 3: Výnos zrna rok 1 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$).

Ve druhém roce experimentu se v porovnání s prvním rokem průměrný roční výnos snížil. Nejvyšší výnos zrna byl zaznamenán u variant SČK a PČK, dále pak u TČK, DP a MF. Nejvýraznější pokles výnosu můžeme vidět u trojitého superfosfátu. Statisticky významný rozdíl je mezi SČK a popelem ČK s DB.



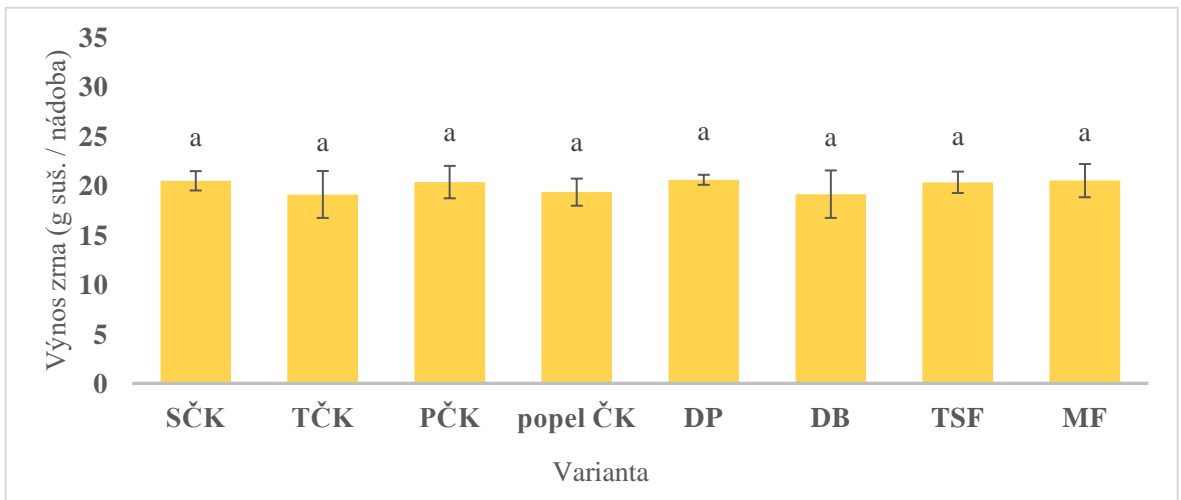
Graf 4: Výnos zrna rok 2 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$).

Ve třetím roce došlo k mírnému navýšení průměrného výnosu. Rozdíly ve výnosu zrna všech variant byly zanedbatelné kromě varianty s aplikací TSF, u kterého výnos dosahoval nejnižších hodnot. Statisticky významný rozdíl není ani u jedné z variant.



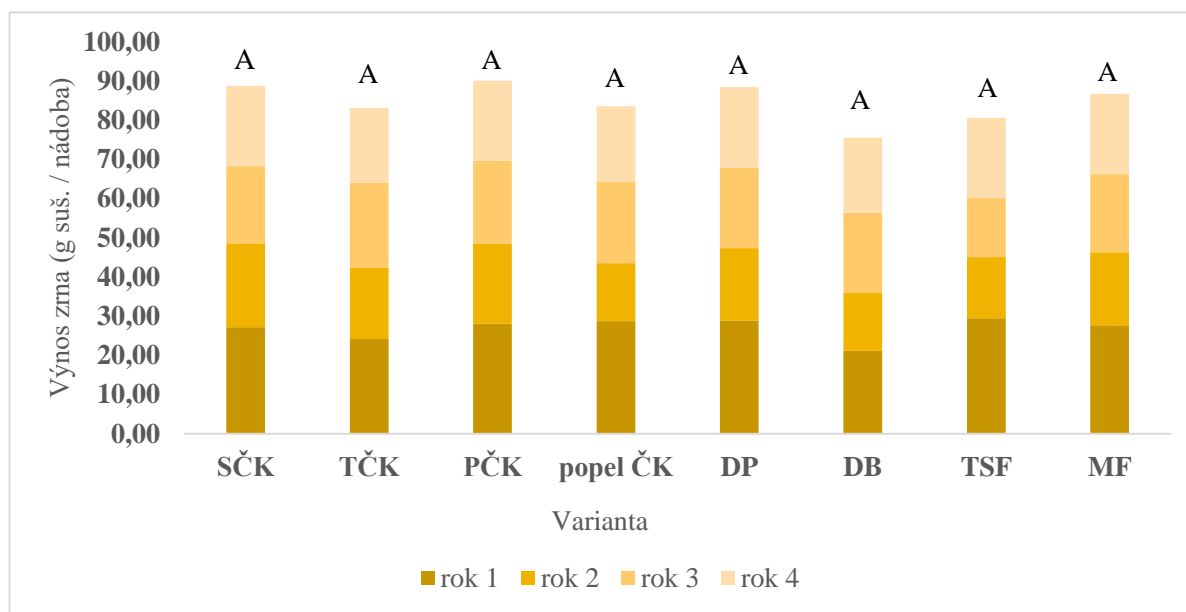
Graf 5: Výnos zrna rok 3 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

V posledním roce se zvýšil výnos zrna u TSF a došlo tak k téměř stejným výsledným výnosům u všech variant. Statisticky významný rozdíl mezi variantami není.



Graf 6: Výnos zrna rok 4 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

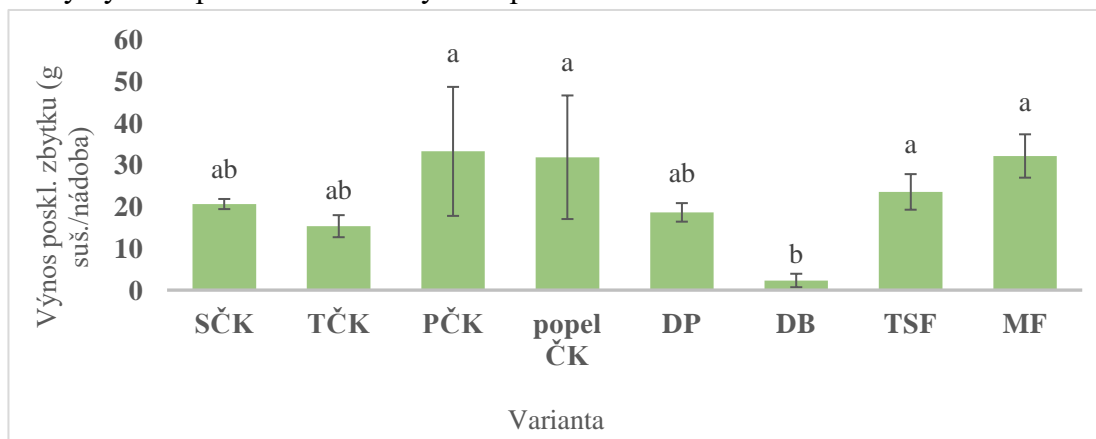
V souhrnném grafu výnosu zrna za všechny 4 roky můžeme vidět postupný pokles výnosu. V prvním roce byl výnos zrna nejvyšší, především u fosforečných hnojiv, popelů a pyrolyzovaného čistírenského kalu. Ve druhém roce došlo k velkému snížení výnosu u TSF a popelu ČK. Nejnižších hodnot za oba roky dosahovala varianta s aplikací dřevního biocharu. Ve třetím roce dosahovaly všechny varianty téměř shodných výnosů až na TSF, který měl výnos zrna nejnižší. V posledním roce došlo k téměř shodným výnosům zrna u všech variant. Statisticky významné rozdíly mezi variantami za všechny 4 roky nebyly zaznamenány.



Graf 7: Výnos zrna za 4 roky - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$). Rozdíly mezi variantami za všechny 4 roky jsou reprezentovány velkými písmeny.

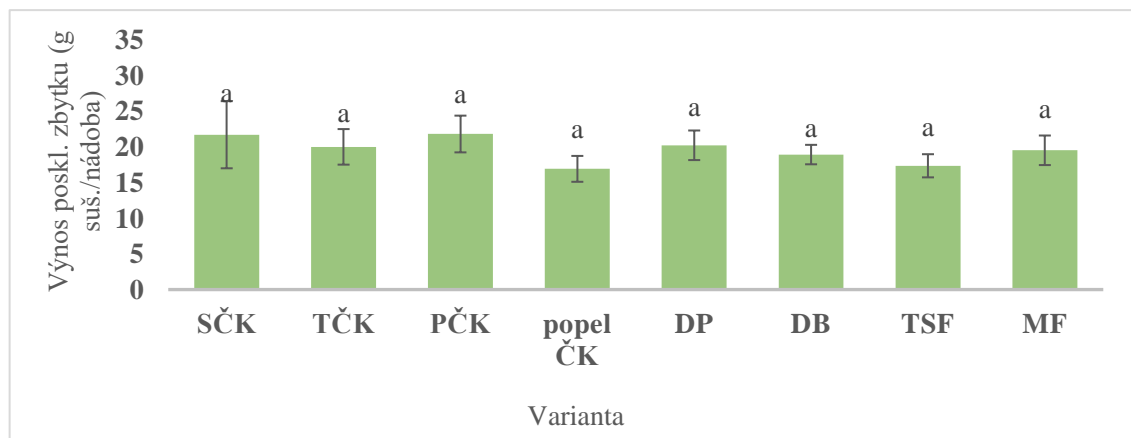
5.2 Výnosy posklizňových zbytků pšenice v jednotlivých letech pokusu

Výnosy posklizňových zbytků (plevy + sláma) v prvním roce pozorování byly nejvyšší u variant: PČK, popel ČK, TSF a MF. U těchto variant nebyl statisticky významný rozdíl. Výrazně nejnižšího výnosu dosáhla varianta biocharu bez statisticky významného rozdílu se SČK, TČK a DP. Průměrný výnos byl v tomto roce nejvyšší. V porovnání s výnosy zrna byl průměrný výnos u posklizňového zbytku v prvním a ve čtvrtém roce nižší.



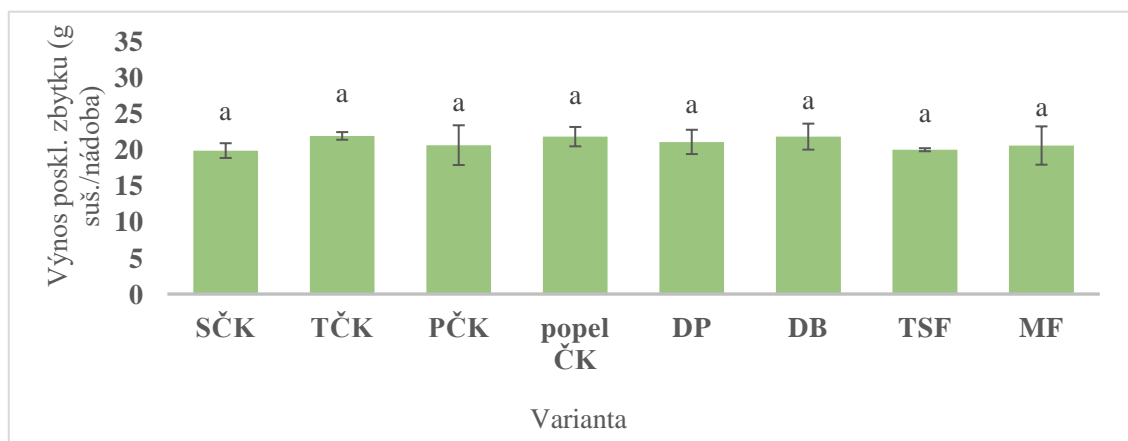
Graf 8: Výnos posklizňových zbytků rok 1 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

Jak lze vidět na grafu č. 9 výnosy posklizňových zbytků ve druhém roce dosáhly téměř stejných hodnot a bez statisticky významného rozdílu. Nejnižší však byl u popelu ČK. Průměrný výnos posklizňového zbytku se snížil a byl vyšší než průměrný výnos zrna.



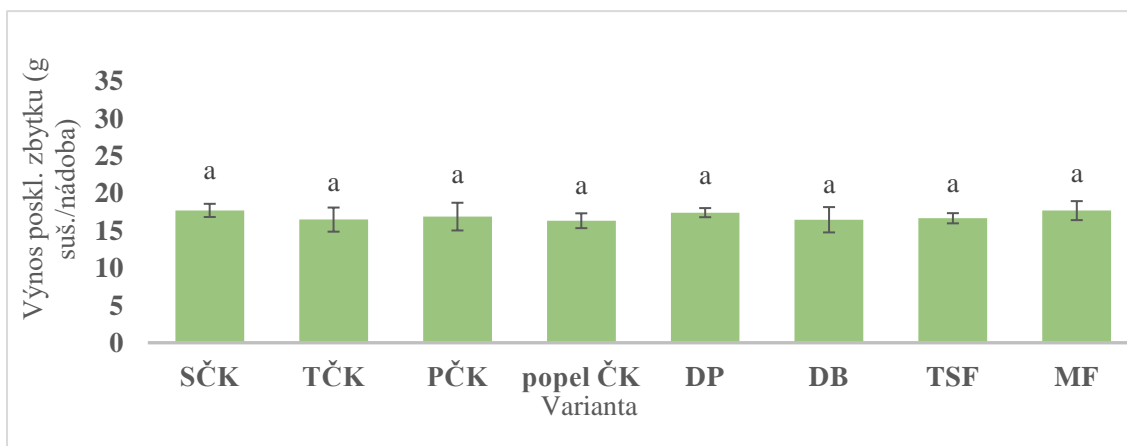
Graf 9: Výnos posklizňových zbytků rok 2 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

V dalším roce došlo k nárůstu hodnot u posklizňových zbytků s aplikací popelu ČK, který oproti druhému roku vykazoval nejvyšší výnos. K žádným výrazným změnám nedošlo. Statisticky významný rozdíl mezi variantami není.



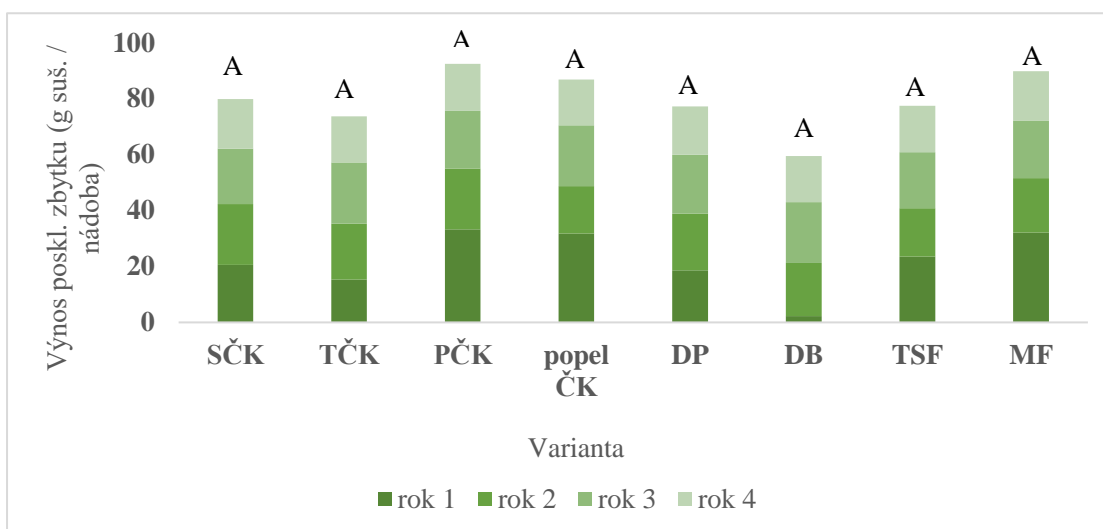
Graf 10: Výnos posklizňových zbytků rok 3 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

V posledním roce došlo k výraznému poklesu průměrného výnosu. Rozdíly ve výnosech jednotlivých variant byly zanedbatelné. Statisticky významný rozdíl nebyl zaznamenán, jak můžeme vidět v grafu č. 11.



Graf 11: Výnos posklizňových zbytků rok 4 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

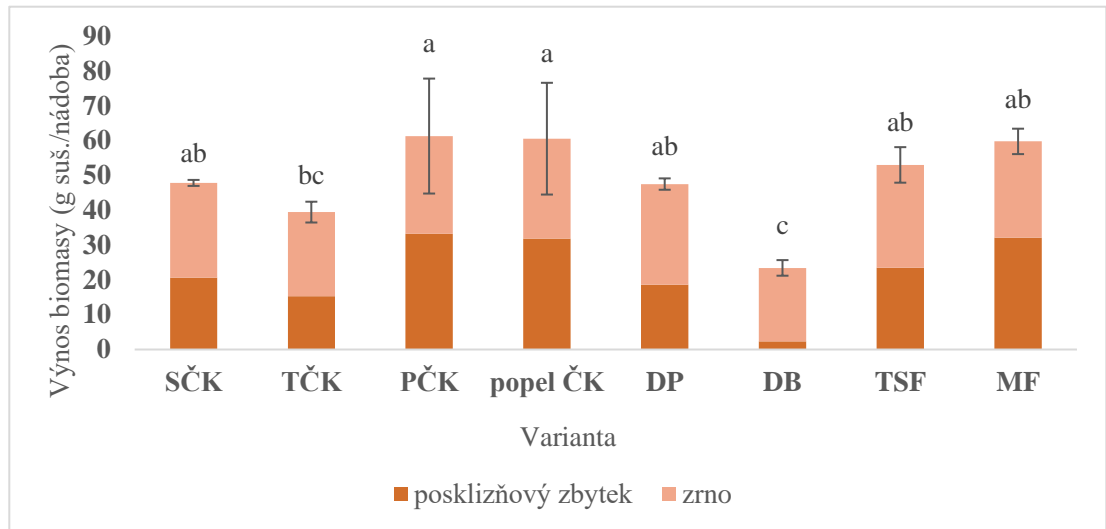
V prvním roce dosahovaly téměř všechny varianty výnosů posklizňových zbytků nejvyšších hodnot. Výrazně nejvyšší byly u variant s aplikací PČK, popelu ČK a MF. Velmi nízký výnos byl u varianty dřevního biocharu. Ve druhém roce byly výnosy téměř totožné u všech variant. Nejnižší výnos byl překvapivě oproti prvnímu roku zaznamenán u popelu ČK, který v prvním roce dosahoval druhého nejvyššího výnosu. Ve třetím roce byly výnosy posklizňových zbytků velmi podobné. Výraznější změny nastaly u popelu ČK, u kterého došlo k mírnému nárůstu a u SČK zase naopak k mírnému poklesu hodnot. Ve čtvrtém roce se výnosy snížily a byly tak podobné u všech variant.



Graf 12: Výnosy posklizňových zbytků za 4 roky - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$).

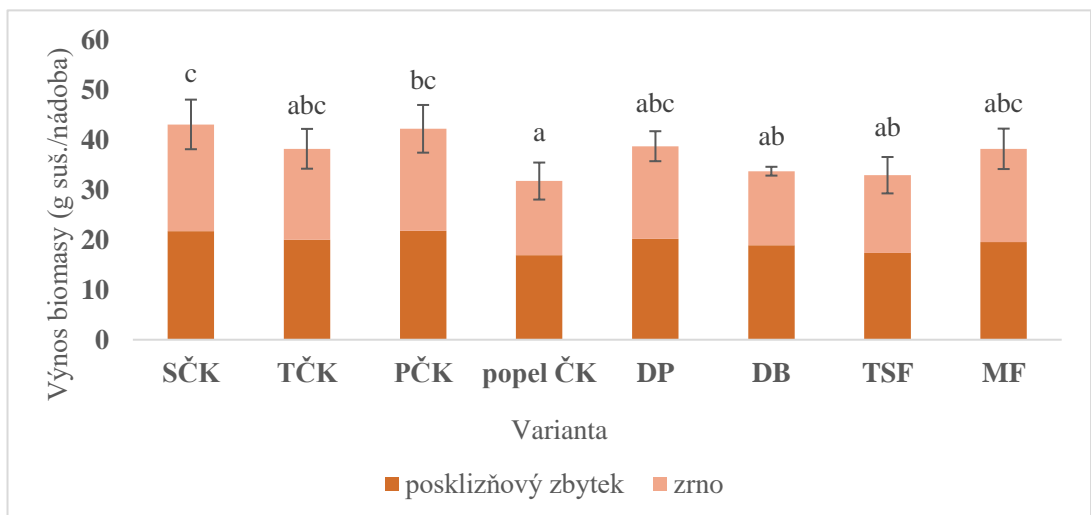
5.3 Výnos celkové nadzemní biomasy pšenice v jednotlivých letech pokusu

V prvním roce došlo k největším výnosům celkové nadzemní biomasy za všechny testované roky. Nejvyšší byl u PČK, popelu ČK a MF. Následoval TSF, SČK, DP, TČK a výrazně nejnižší výnos byl zaznamenán u dřevního biocharu. Statisticky významný rozdíl byl mezi PČK s popelem ČK a TČK. Dřevní biochar neměl statisticky významný rozdíl pouze s TČK.



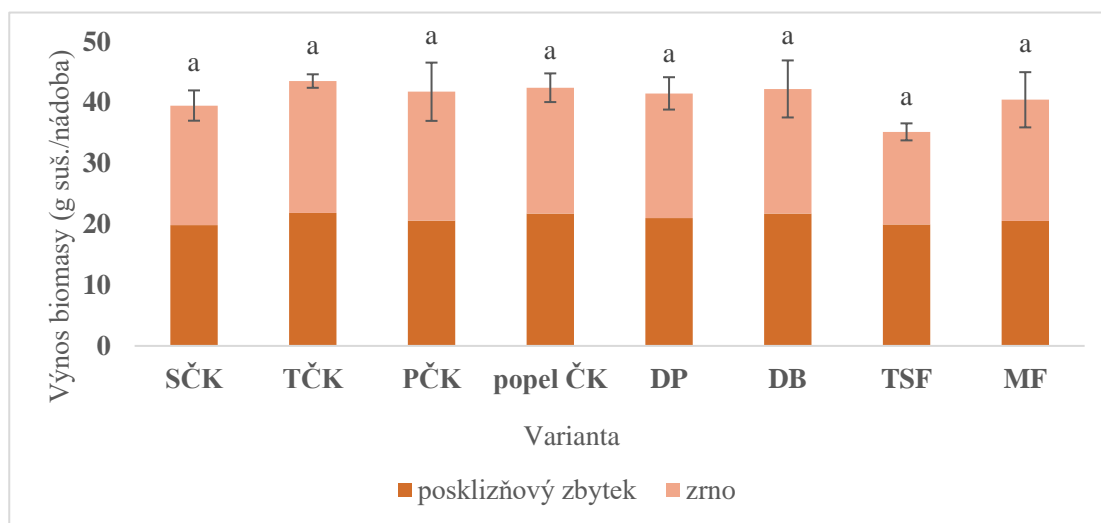
Graf 13: Výnos celkové nadzemní biomasy rok 1 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

Ve druhém roce se výnosy téměř všech variant snížily. Jediný dřevní biochar výnos plodiny ve druhém roce zvýšil a dosáhl podobných hodnot jako ostatní varianty. Nejvyšší výnos vidíme u SČK a PČK. Následují TČK, dřevní popel a MF. Nejnižší výnos pak byl u variant s aplikací popelu ČK, DB a TSF. Statisticky významný rozdíl byl mezi SČK a DB s TSF a dále mezi PČK a popelem ČK.



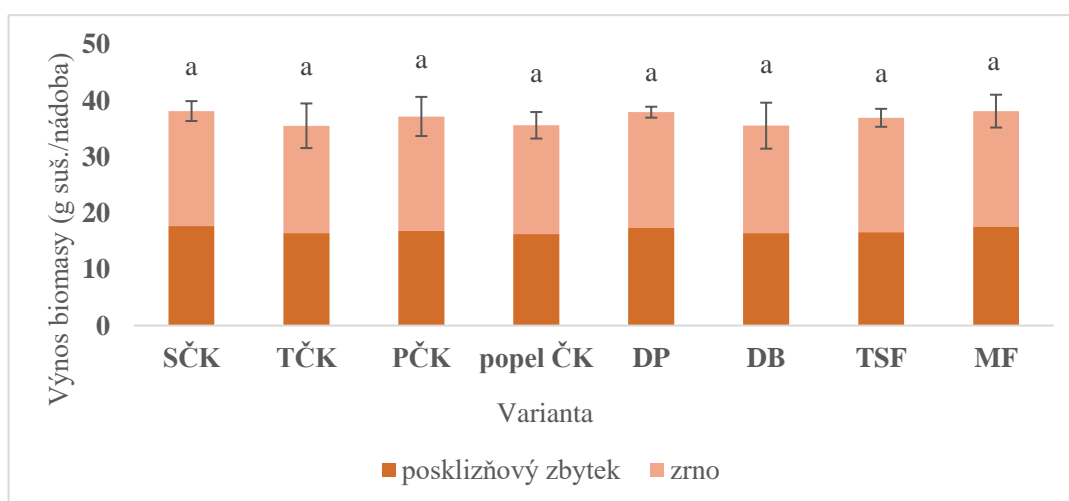
Graf 14: Výnos celkové nadzemní biomasy rok 2 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

Ve třetím roce došlo k dalšímu nárůstu výnosů u většiny variant. Největší nárůst zaznamenala varianta s aplikací popelu ČK, která tak spolu s dřevními materiály, TČK, PČK a MF dosáhla nejvyšších hodnot. Nejhůře na tom byly varianty SČK a TSF. Rozdíly však nebyly markantní. Statisticky významný rozdíl mezi variantami není.



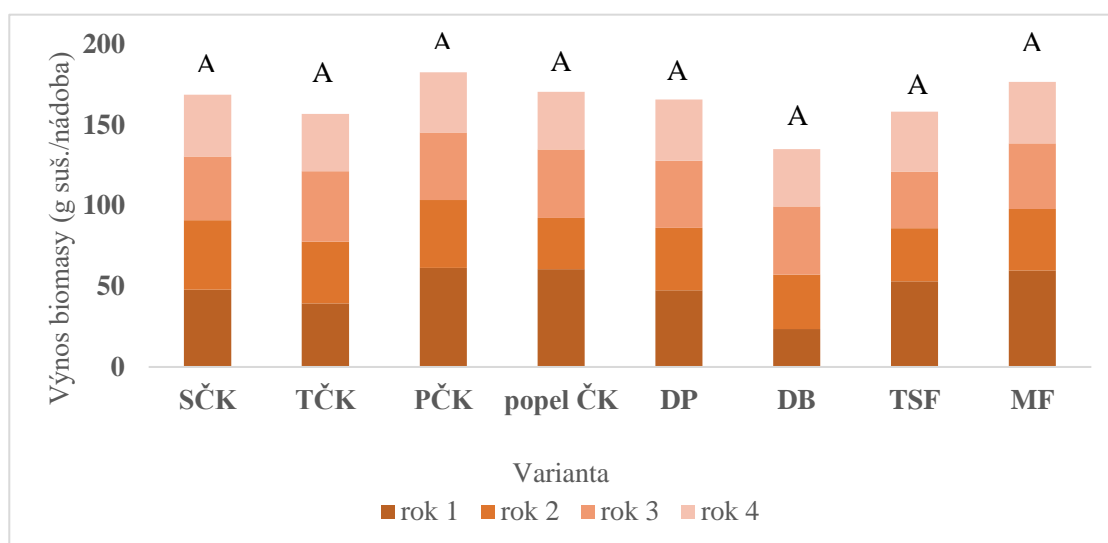
Graf 15: Výnos celkové nadzemní biomasy rok 3 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

V posledním roce se výnosy variant zase o něco snížily. Mírný nárůst byl jen u TSF. Nejvyšších výnosů v tomto roce dosáhly varianty s aplikací SČK, PČK, DP a MF. Ostatní varianty měly jen s nepatrným rozdílem výnos nižší. Statisticky významný rozdíl mezi variantami není.



Graf 16: Výnos celkové nadzemní biomasy rok 4 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

Výnosy celkové nadzemní biomasy se každým rokem mírně snižovaly. V prvním roce tak dosahovaly nejvyšších hodnot s výjimkou dřevního biocharu, u kterého docházelo naopak k mírnému růstu výnosu. Největší výnosy byly zaznamenány u PČK, popelu ČK a MF. Ve druhém roce došlo k výraznému snížení. U některých variant dosáhl výnos téměř o polovinu nižších hodnot než v roce prvním. Nejvyšší byly zaznamenány u SČK a PČK. Třetí rok se výnosy mírně zvýšily a v posledním roce došlo zase u většiny variant ke snížení výnosu. Rozdíly však nebyly markantní. V grafu č. 17 můžeme vidět, že největší výnos měly varianty s aplikací PČK (182,5 g suš. /nádoza) a MF (176,6 g suš. /nádoza). Následovaly popel ČK (170,4 g suš. /nádoza), SČK (168,6 g suš. /nádoza), DP (165,7 g suš. /nádoza) a TSF (158,1 g suš. /nádoza). Výrazně nízký výnos celkové nadzemní biomasy byl u TČK (156,7 g suš. /nádoza) a dřevního biocharu (135 g suš. /nádoza).



Graf 17: Výnosy celkové nadzemní biomasy za 4 roky. Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$). Rozdíly mezi variantami za všechny 4 roky jsou reprezentovány velkými písmeny

5.4 Koncentrace P v zrně pšenice v jednotlivých letech pokusu

Koncentrace P v zrně se s každým rokem po dobu 4 let zvyšovala. V prvním roce byla koncentrace P v zrně nejvyšší u varianty s aplikací dřevního biocharu a nejnižší u mletého fosfátu. Rozdíly nebyly zásadní. Statisticky významný rozdíl byl mezi mletým fosfátem a TČK, MF a popelem ČK a MF a DB. U ostatních variant statisticky významný rozdíl nebyl. Ve druhém roce došlo k nárůstu koncentrace u všech variant nejvíce však právě u mletého fosfátu. Statisticky významný rozdíl mezi variantami nebyl. Ve třetím roce se opět koncentrace P zvýšila u všech variant. Nejvyšší koncentrace byla u SČK, DP, TSF a MF. Nejnižší koncentrace P v zrně pak byla u aplikace TČK. Statisticky významný rozdíl byl pouze mezi variantou TČK a variantami SČK, DP, TSF a s MF. V posledním roce byly koncentrace vyšší než roky předtím. Nejvyšší koncentrace byla zaznamenána u dřevního biocharu. Nejhůře dopadl TČK, DP a MF. Rozdíly v koncentracích však nebyly markantní a statisticky významný rozdíl nebyl zaznamenán.

mg P/kg suš.	1. rok	2. rok	3. rok	4. rok
SČK	2 748 (ab)	3 450 (a)	5 016 (a)	5 327 (a)
TČK	2 854 (a)	3 604 (a)	3 947 (b)	4 863 (a)
PČK	2 694 (ab)	3 410 (a)	4 493 (ab)	5 251 (a)
Popel ČK	2 853 (a)	3 301 (a)	4 605 (ab)	5 109 (a)
DP	2 758 (ab)	2 945 (a)	4 958 (a)	4 976 (a)
DB	3 047 (a)	3 400 (a)	4 745 (ab)	5 607 (a)
TSF	2 734 (ab)	3 193 (a)	5 002 (a)	5 187 (a)
MF	2 354 (b)	3 333 (a)	5 253 (a)	4 858 (a)

Tabulka 12: Koncentrace P v zrnu po dobu 4 let - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

5.5 Koncentrace P v posklizňovém zbytku pšenice v jednotlivých letech pokusu

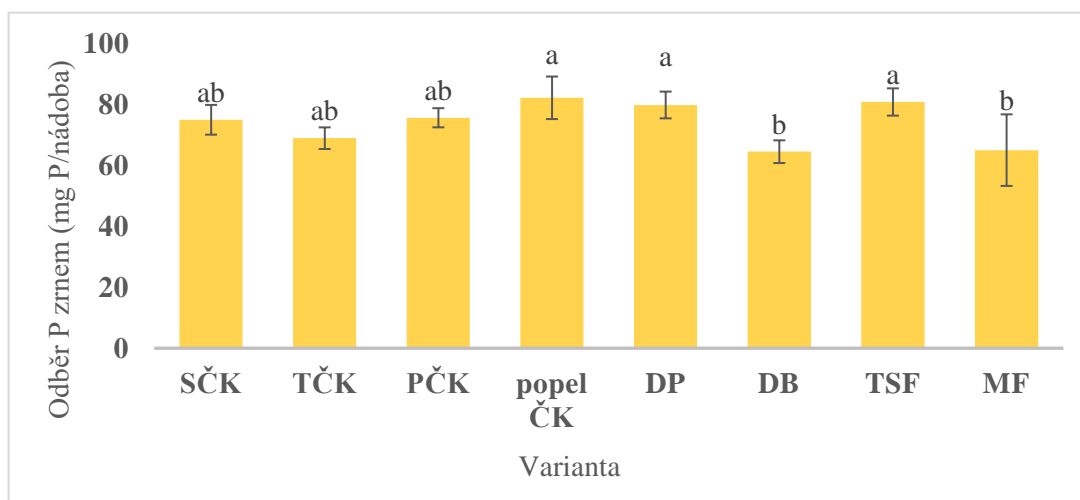
V prvním roce pozorování byla koncentrace P v posklizňovém zbytku velmi nízká. Nejvyšších hodnot dosáhl DB a MF. Statisticky významný rozdíl mezi variantami nebyl. Ve druhém roce došlo u všech variant k více než dvojnásobnému nárůstu koncentrace P. Nejvyšších hodnot v tomto roce a zároveň i nejvyšších hodnot všech 4 let dosáhly varianty s aplikací popelu ČK, DB, TSF a MF. Výrazně nižší koncentrace pak byly u kalů a dřevního popelu. U variant s nejvyšší koncentrací nebyl statisticky významný rozdíl stejně jako mezi variantami s nejnižší koncentrací. Statisticky významné rozdíly byly mezi SČK, PČK, DP a popelem ČK, DB s TSF. Ve třetím roce byl velmi výrazný pokles koncentrace u popelu ČK, ten v tomto roce dosáhl nejnižší koncentrace. Pokles nastal u DB, TSF a MF, přesto SČK a PČK dosáhly nejvyšších hodnot. V posledním roce nejlépe dopadl TČK, popel ČK, DB a TSF. Nejnižší koncentrace P pak byla u SČK, DP a MF. Statisticky významný rozdíl mezi každou z variant za poslední dva testované roky nebyl zaznamenán.

mg P/kg suš.	1. rok	2. rok	3. rok	4. rok
SČK	163,1 (a)	409,6 (a)	600 (a)	408,5 (a)
TČK	167,2 (a)	575,3 (ab)	463,2 (a)	684,1 (a)
PČK	144,8 (a)	474,7 (a)	591,3 (a)	496,2 (a)
Popel ČK	175,7 (a)	1 366,1 (c)	487,7 (a)	697,1 (a)
DP	145,7 (a)	482,6 (a)	491,4 (a)	436,6 (a)
DB	259,9 (a)	1 145,4 (bc)	691,4 (a)	563,9 (a)
TSF	172,5 (a)	1 136,6 (bc)	691,5 (a)	512 (a)
MF	186,9 (a)	920,3 (abc)	571,3 (a)	412,3 (a)

Tabulka 13: Koncentrace P v posklizňovém zbytku po dobu 4 let - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

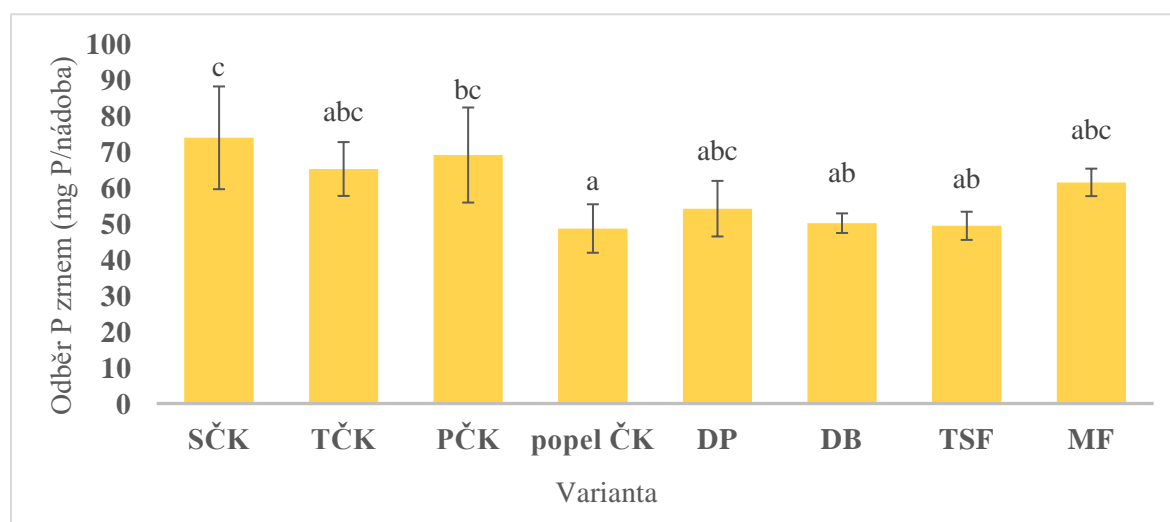
5.6 Odběr P zrnem pšenice v jednotlivých letech pokusu

Celkový průměrný odběr P zrnem se v jednotlivých letech zvyšoval, s výjimkou druhého roku, kdy došlo k výraznému poklesu. Za první rok bylo fosforu biomasou nejvíce odebráno aplikací SČK, PČK, popelu ČK, DP a TSF. Nejméně P si zrno odebralo s aplikací DB a MF. Statisticky významný rozdíl je mezi popelem ČK, DP, TSF a DB s MF.



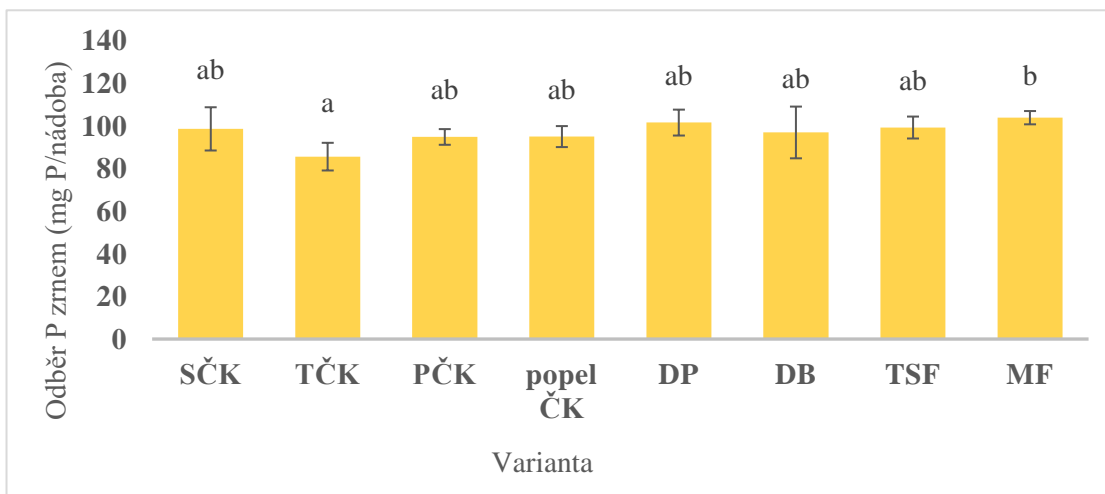
Graf 18: Odběr P zrnem rok 1 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

Ve druhém roce byl nejvyšší odběr P zaznamenán u čistírenských kalů, přesněji SČK, TČK a PČK. Dále pak také u MF. Nejméně pak u popelu ČK, TSF a DB. Statisticky významný rozdíl je mezi variantou SČK a variantami popel ČK, DB a TSF a dále mezi popelem ČK a SČK s PČK.



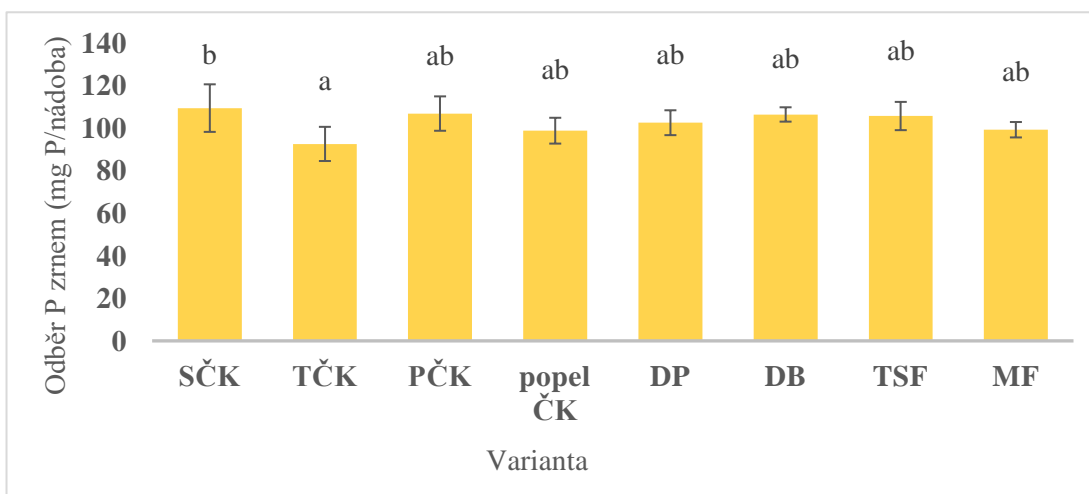
Graf 19: Odběr P zrnem rok 2 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

Ve třetím roce byl odběr P podobně vysoký u všech variant s výjimkou TČK, který měl odběr P nejnižší. Statisticky významný rozdíl je pouze mezi variantou TČK a MF. Oproti druhému roku se zvýšil celkový průměrný odběr P.



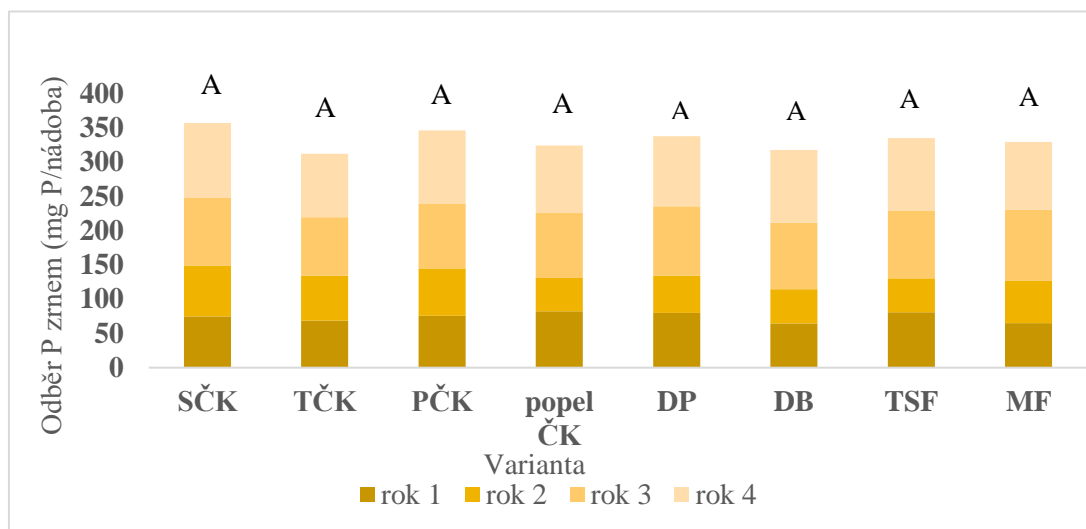
Graf 20: Odběr P zrnem rok 3 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

V posledním roce byl průměrný odběr P nejvyšší za 4 roky experimentu. Nejvíce si zrno odebralo P ze SČK a PČK. Ostatní varianty dosahovaly menších hodnot. Nejméně pak TČK. Statisticky významný rozdíl je pouze mezi variantou SČK a TČK.



Graf 21: Odběr P zrnem rok 4 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

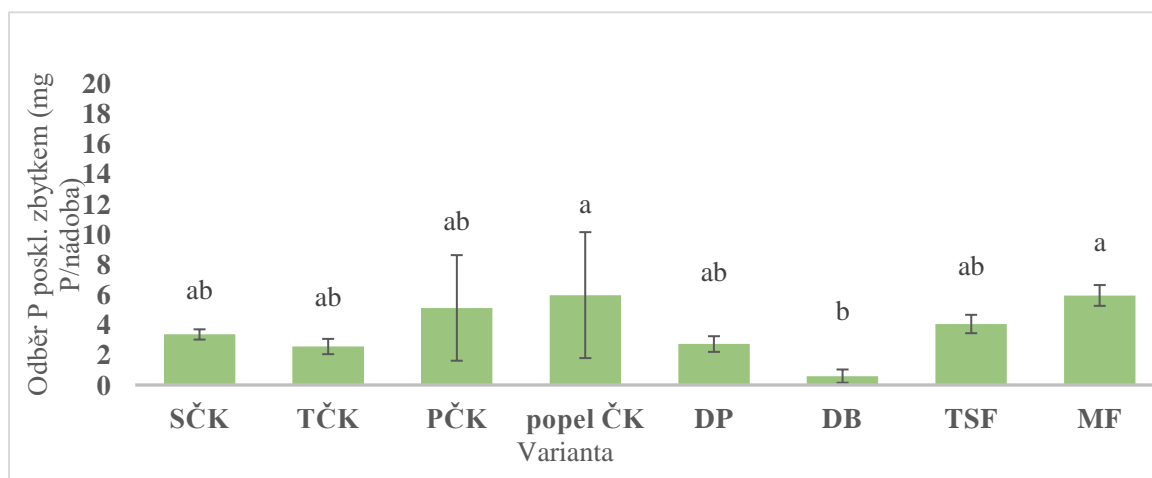
V prvním roce bylo P odebráno zrnem nejvíce u variant popelu ČK, DP a TSF. Nejméně pak u aplikace DP a MF. Ve druhém roce došlo k výraznému snížení odběru P u variant, které v prvním roce měly hodnoty nejvyšší, tedy popel ČK, DP a TSF. Dále bylo fosforu odebráno méně u aplikace biocharu. Naopak v tomto roce si zrno odebralo nejvíce P u variant s aplikací čistírenských kalů a mletého fosfátu. Ve třetím a čtvrtém roce došlo k celkovému zvýšení odběru P u všech variant. Největší odběr P byl zaznamenán u SČK a PČK, nejméně u TČK.



Graf 22: Odběr P zrnem za 4 roky - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$). Rozdíly mezi variantami za všechny 4 roky jsou reprezentovány velkými písmeny.

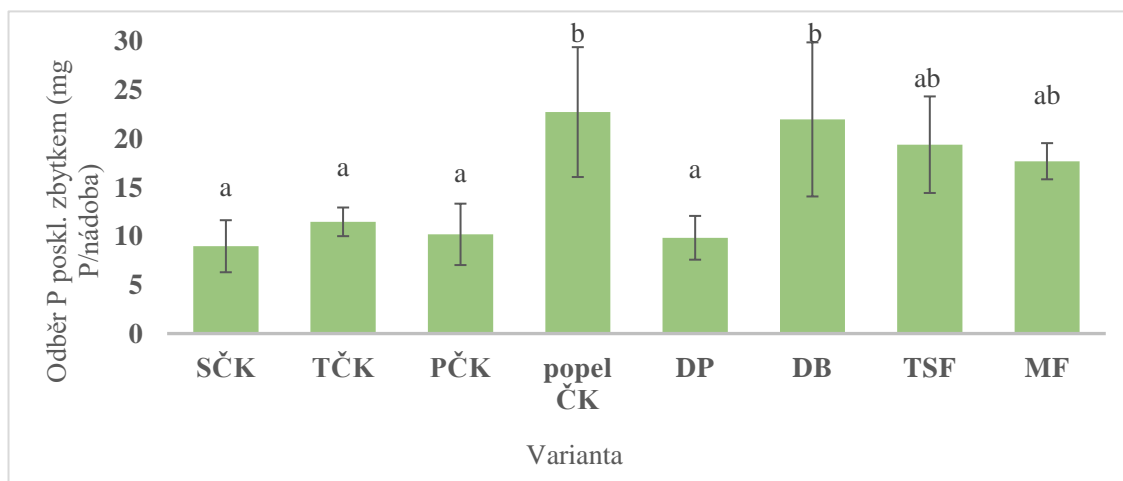
5.7 Odběr P posklizňovým zbytkem pšenice v jednotlivých letech pokusu

V prvním roce byl odběr P posklizňovým zbytkem velmi nízký. Nejvyšší hodnoty byly u popelu ČK, MF, PČK a TSF. Minimální množství bylo u varianty s aplikací biocharu. Statisticky významný rozdíl je pouze mezi popelem ČK s MF a DB, jak můžeme vidět v grafu číslo 23.



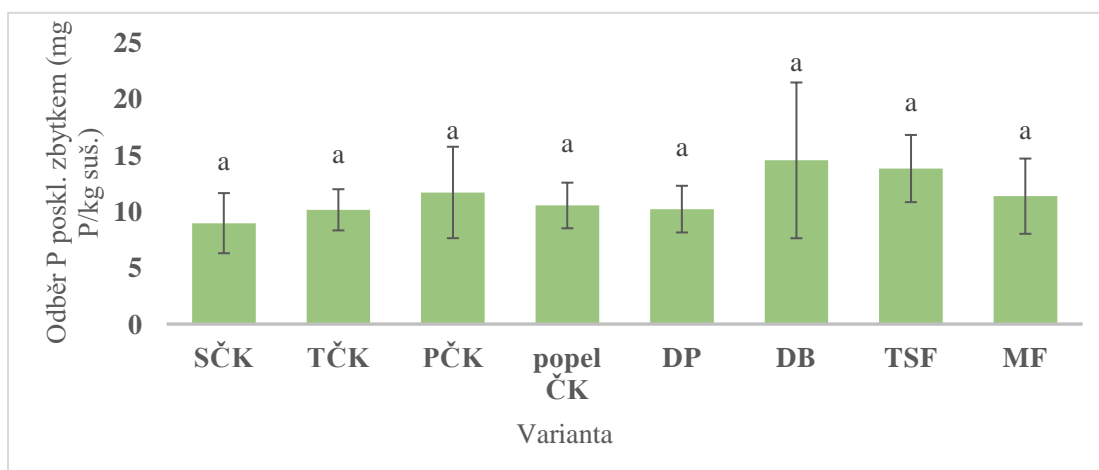
Graf 23: Odběr P posklizňovým zbytkem rok 1 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

Ve druhém roce se odběr P výrazně zvýšil. Největší odběr P posklizňovým zbytkem byl u variant popel ČK, DB, TSF a MF, mezi kterými není statisticky významný rozdíl. Nejnižší odběr byl u čistírenských kalů a DP, mezi kterými spolu s TSF a MF také není statisticky významný rozdíl.



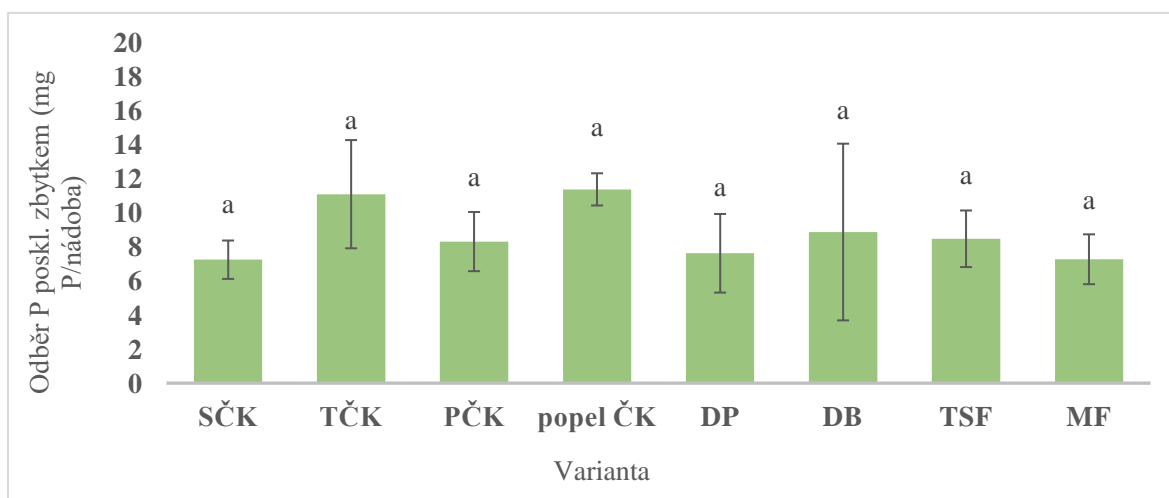
Graf 24: Odběr P posklizňovým zbytkem rok 2 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

Ve třetím roce se průměrný odběr P snížil. Hodnoty odběru P byly nejvyšší u DB, TSF, MF a PČK. Nejnižší odběr P byl u varianty s aplikací sušeného ČK. Statisticky významný rozdíl mezi variantami není.



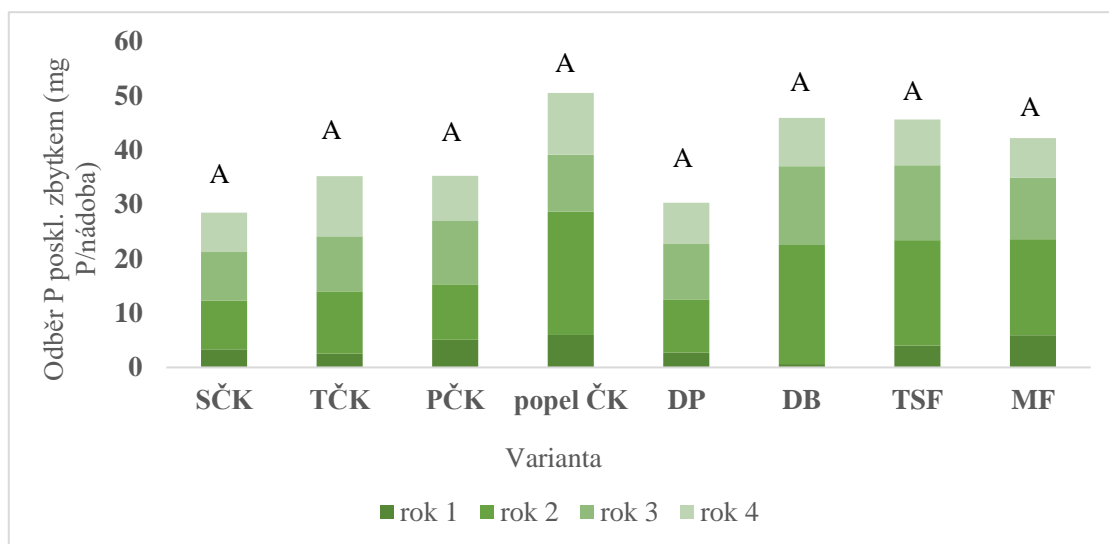
Graf 25: Odběr P posklizňovým zbytkem rok 3 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

V posledním roce pozorování došlo k nárůstu odběru P u TČK a u popelu ČK. Dále byly vysoké hodnoty u variant s aplikací PČK, DB a TSF. Statisticky významný rozdíl mezi variantami není.



Graf 26: Odběr P posklizňovým zbytkem rok 4 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

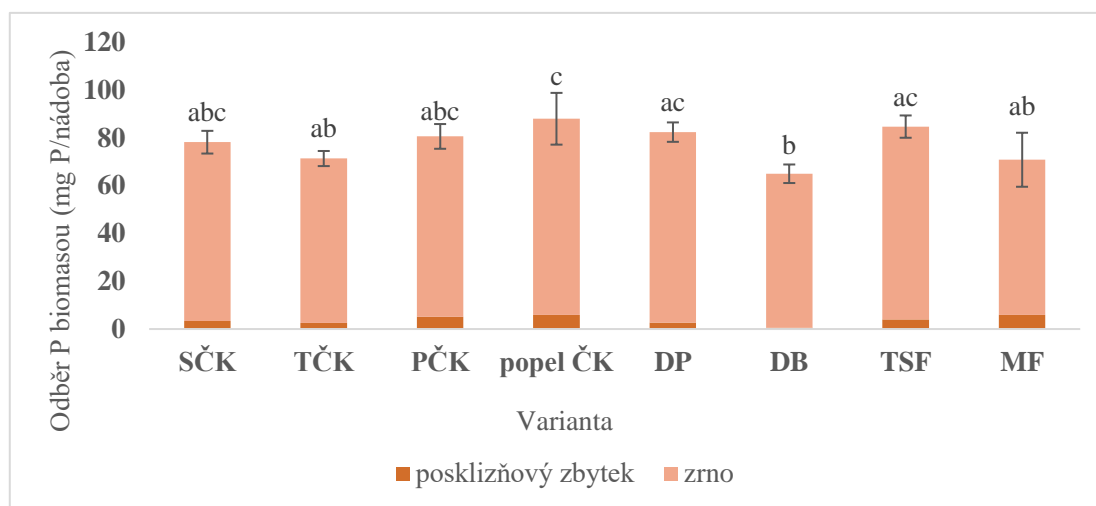
V prvním roce byl odběr P posklizňovým zbytkem nízký. Ve druhém roce došlo k nárůstu hodnot u všech variant. Odběr P stoupl nejvíce u popelu ČK, DB, TSF a MF a byl tak nejvyšší z celého období pozorování. Ve třetím a posledním roce se průměrné odběry P snížily. Nejvíce si za celé 4 roky odebrala varianta s popelem ČK, dále DB a fosforečná hnojiva.



Graf 27: Odběr P posklizňovým zbytkem za 4 roky - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$). Rozdíly mezi variantami za všechny 4 roky jsou reprezentovány velkými písmeny.

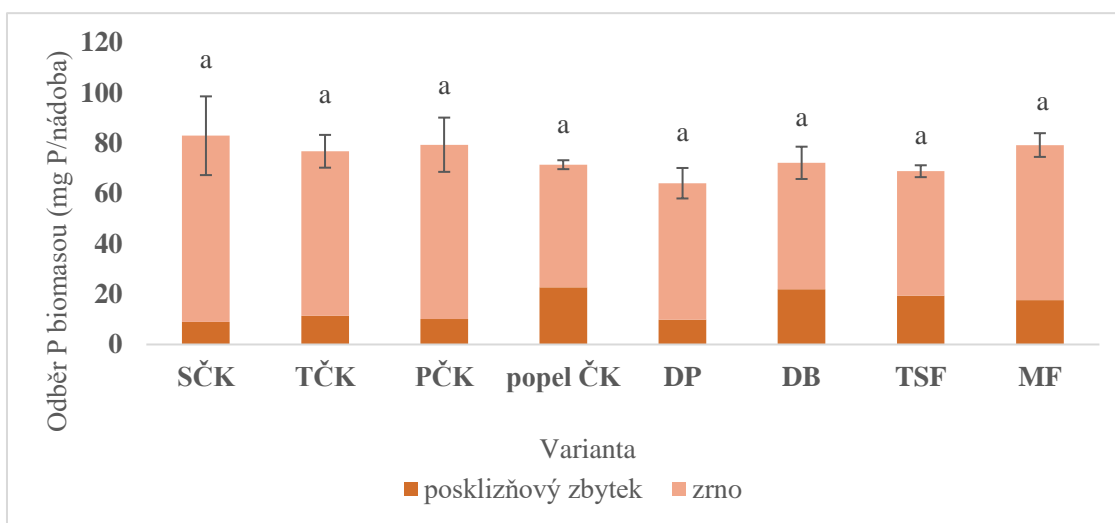
5.8 Odběr P celkovou nadzemní biomasou pšenice v jednotlivých letech pokusu

V prvním roce si celková nadzemní biomasa, tedy zrno i posklizňový zbytek, odebrala P nejvíce u varianty popelu ČK. S malými rozdíly pak následoval SČK, PČK, DP a TSF. Nejmenší odběr P byl pozorován u dřevního biocharu. Statisticky významný rozdíl je mezi popelem ČK a TČK, DB a s MF. Dále pak je mezi DB a popelem ČK, DP a TSF.



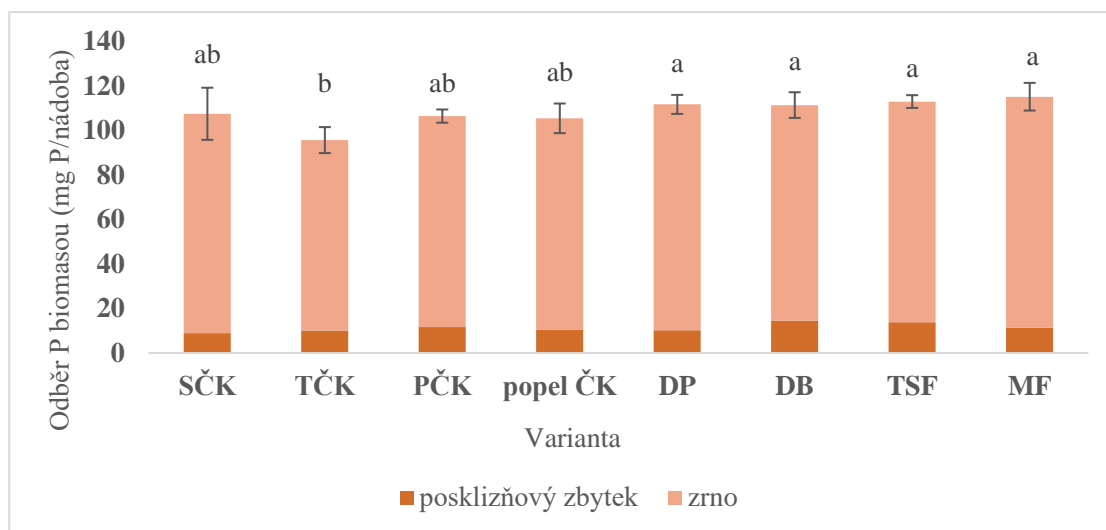
Graf 28: Odběr P celkovou nadzemní biomasou rok 1 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

Ve druhém roce se odběr P zvýšil převážně u variant, které v prvním roce zaznamenaly odběr nízký, jde o TČK, DB a MF. Sušený čistírenský kal svůj odběr zvýšil a ve druhém roce tak měl hodnoty odběru nejvyšší. Naopak u popelu ČK, DP a TSF se odběr P výrazně snížil. Statisticky významný rozdíl mezi variantami není.



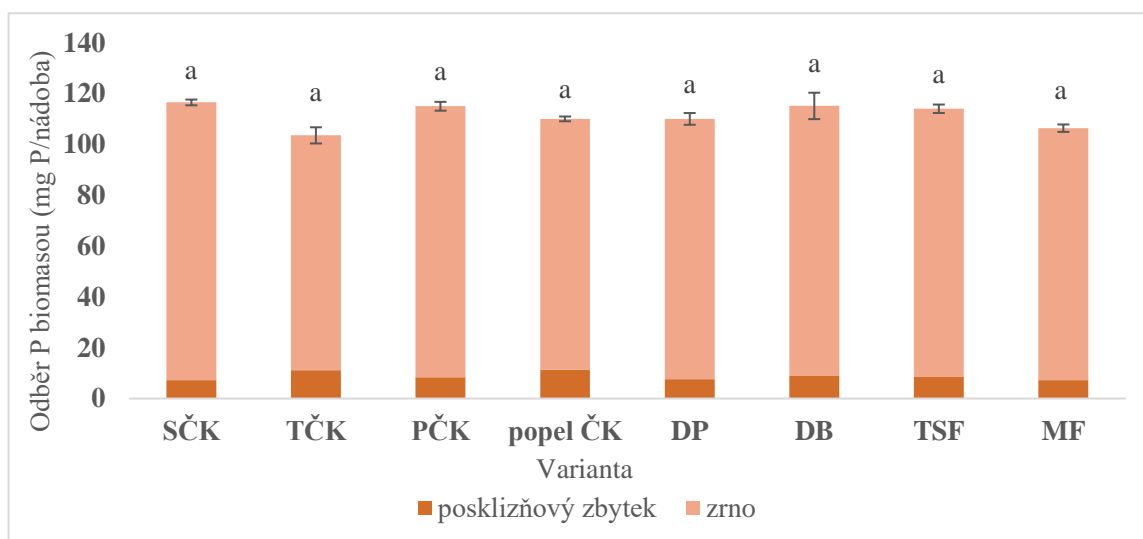
Graf 29: Odběr P celkovou nadzemní biomasou rok 2 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

Ve třetím roce se odběr P výrazně zvýšil. V tomto roce došlo k největšímu nárůstu a rozdíly hodnot mezi variantami nebyly markantní. Nejvíce si přesto odebraly varianty fosforečných hnojiv a odpadní materiály dřevního původu. Následovaly čistírenské kaly, kde byl zaznamenán nejnižší odběr u torefikovaného ČK. Statisticky významný rozdíl je mezi TČK a DP, DB, TSF s MF.



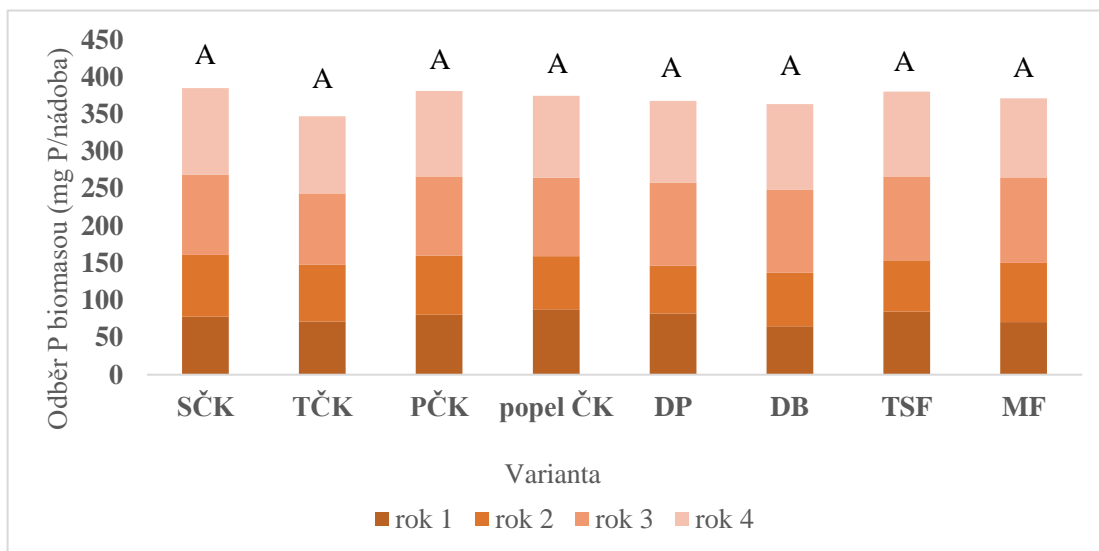
Graf 30: Odběr P celkovou nadzemní biomasou rok 3 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

V posledním roce zvýšily svůj odběr P všechny varianty čistírenských kalů. SČK dosáhl největšího odběru P celkovou nadzemní biomasou. U dřevních variant došlo k mírnému poklesu u popelu a biochar svůj odběr naopak ještě zvýšil. U fosforečných hnojiv došlo k mírnému nárůstu u TSF a poklesu mletého fosfátu. TČK a MF dosáhly nejnižšího odběru P. Statisticky významný rozdíl mezi variantami není.



Graf 31: Odběr P celkovou nadzemní biomasou rok 4 - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$)

U odběru P celkové nadzemní biomasy jsme zaznamenali největší nárůst hodnot ve třetím roce. V tomto roce si nejlépe vedly varianty fosforečných hnojiv a odpadů dřevního původu. Naopak čistírenské kaly dosahovaly nižších hodnot. Ve čtvrtém roce se odběr P u některých variant ještě zvýšil. Čistírenské kaly dosáhly nakonec nejvyšších hodnot s výjimkou torefikované kalu. Následoval biochar, superfosfát, dřevní popel a mletý fosfát. Za všechny roky dohromady dosáhly nejvyšších hodnot čistírenské kaly s výjimkou TČK, který si odebral P ze všech variant nejméně. Následovala fosforečná hnojiva a dále pak dřevní popel

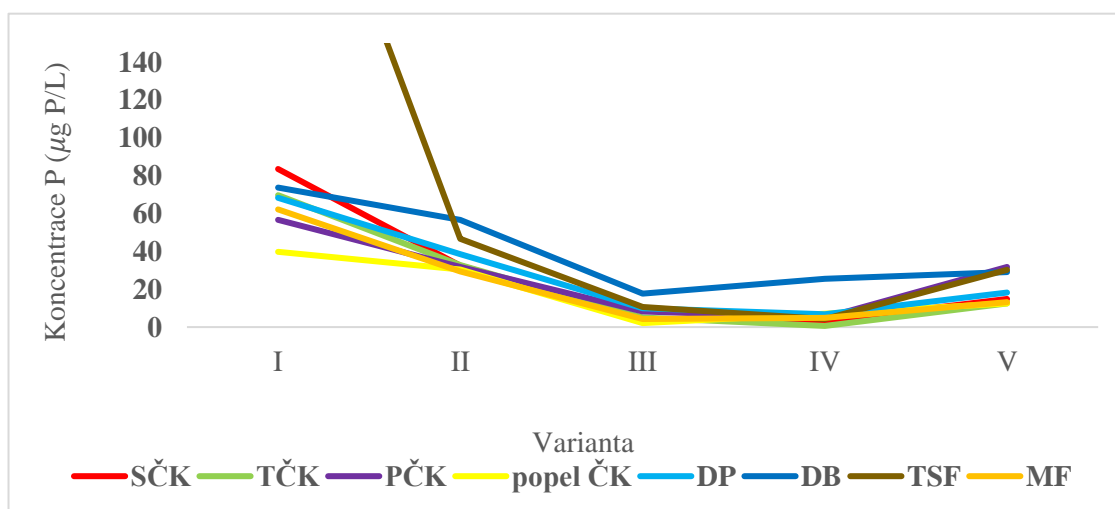


Graf 32: Odběr P celkovou nadzemní biomasou za 4 roky - Rozdílná písmena naznačují významné rozdíly mezi variantami ($P < 0,05$). Rozdíly mezi variantami za všechny 4 roky jsou reprezentovány velkými písmeny.

s biocharem.

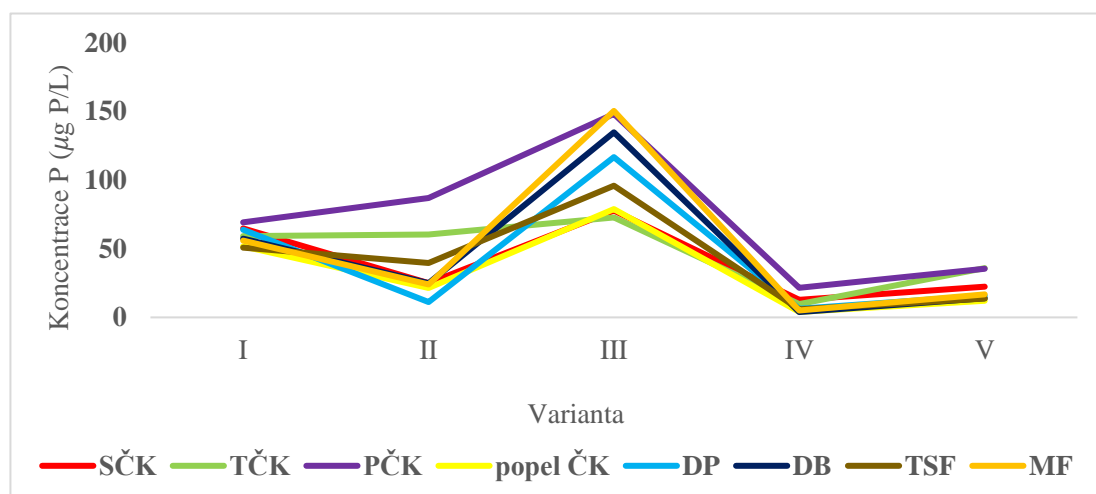
5.9 Koncentrace P v půdním roztoku v jednotlivých letech pokusu

Jak můžeme vidět na grafu č. 33 nejvyšší koncentrace P v půdním roztoku byla v prvním odběru u varianty s aplikací TSF. Naopak nejmenší koncentrace byla v prvním odběru u popelu spalovaného ČK. Celková nejnižší hodnota v prvním roce byla ve třetím odběru u popelu ČK.



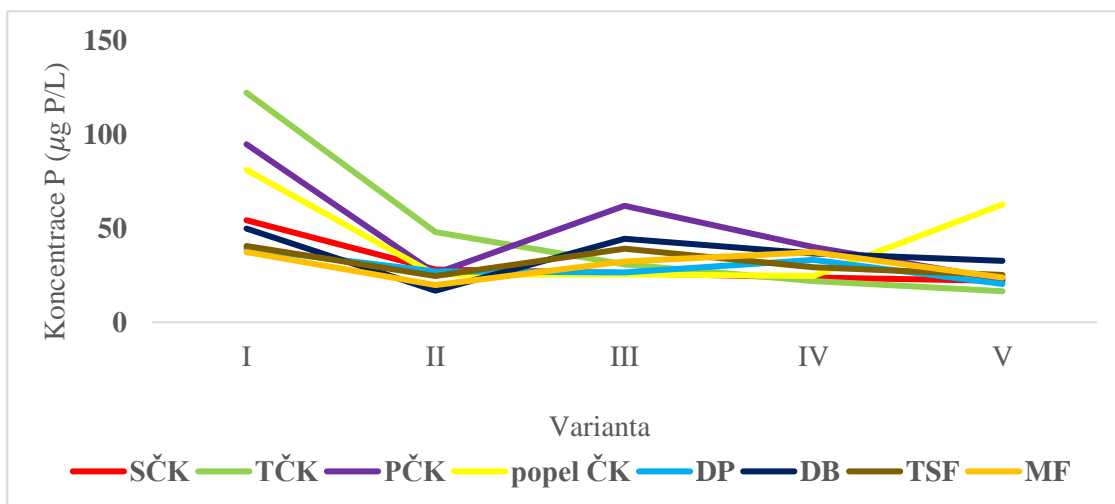
Graf 33: Koncentrace P v půdním roztoku rok 1 - Římské číslice reprezentují počet odběrů v daném roce.

V roce druhém byla koncentrace P nejvyšší ve třetím odběru, a to u aplikace MF a PČK. Nejnižších hodnot dosáhla koncentrace ve čtvrtém odběru u popelu ČK, TSF, DP, DB a TČK.



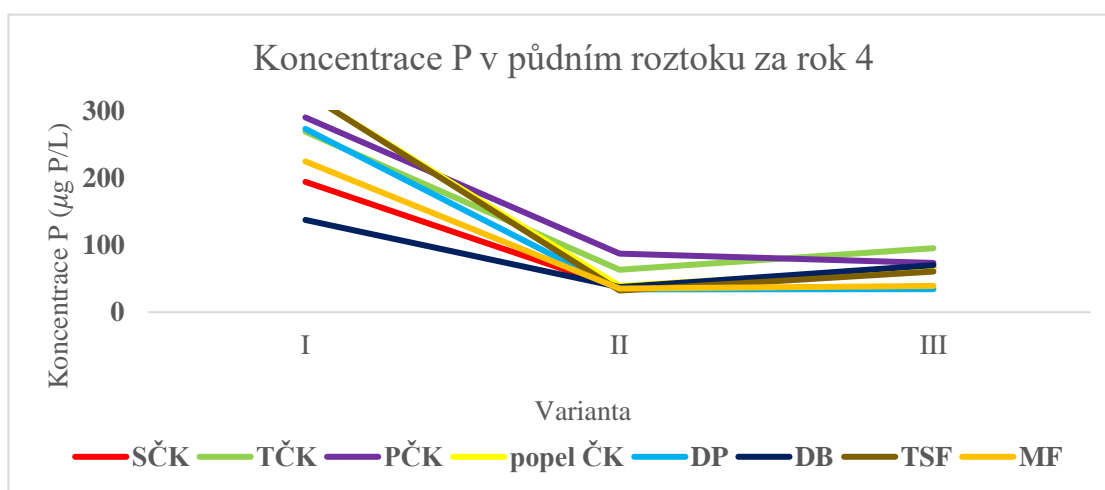
Graf 34: Koncentrace P v půdním roztoku rok 2 - Římská čísla reprezentují počet odběrů v daném roce.

Ve třetím roce byla koncentrace nejvyšší v prvním odběru u TČK a PČK. Ve třetím odběru dosahovala koncentrace P v PČK také nejvyšších hodnot a v posledním, pátém odběru, to bylo u popelu ČK. Ve druhém odběru byly nejnižší hodnoty u DB a ve třetím odběru u popelu ČK.



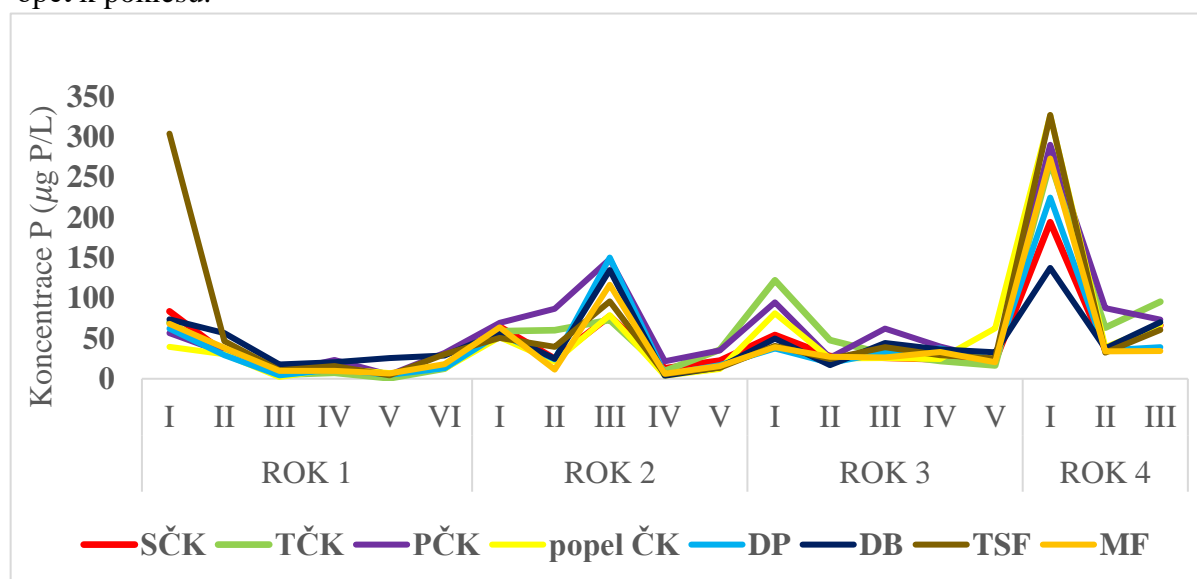
Graf 35: Koncentrace P v půdním roztoku rok 3 - Římská čísla reprezentují počet odběrů v daném roce.

Ve čtvrtém roce došlo jen ke třem odběrům. Nejvyšší koncentrace P byla na počátku pozorování, kdy nejvyšších hodnot dosahovaly varianty s aplikací TSF a popelu ČK. Naopak ve druhém odběru, TSF dosahoval nejnižší hodnoty a nejvyšších PČK. Ve třetím odběru byla koncentrace P nejvyšší u TČK a nejnižší v DP.



Graf 36: Koncentrace P v půdním roztoku rok 4 - Římské číslice reprezentují počet odběrů v daném roce.

Koncentrace P v půdním roztoku byla většinou nejvyšší na začátku vegetačního období pšenice a poté postupně klesala. V prvním roce byla zaznamenána výrazně nejvyšší koncentrace u TSF. V dalších odběrech došlo ke snížení koncentrace u všech variant. Nejvyšší koncentraci zaznamenala varianta dřevního biocharu. Ve druhém roce došlo k výraznému zvýšení koncentrace P ve třetím odběru. Nejvyšší koncentrace v tomto odběru dospěly PČK a MF. Ve třetím roce byla nejvyšší koncentrace P u TČK. V dalších odběrech došlo zase k poklesu koncentrace jako tomu bylo v prvním roce. V porovnání s ostatními variantami byla nejvyšší koncentrace u PČK. Ve čtvrtém roce v prvním odběru došlo k nejvyššímu nárůstu koncentrace P v půdním roztoku za všechny roky experimentu. V následujících odběrech došlo opět k poklesu.



Graf 37: Koncentrace v půdním roztoku za 4 roky – Římské číslice reprezentují počet odběrů v daném roce.

6 Diskuze

V této práci byl v laboratorních podmínkách zkoumán potenciál odpadních materiálů nahradit minerální fosforečná hnojiva. Zkoumané odpadní materiály s vysokým obsahem fosforu byly podrobeny analýzám a následně vyhodnoceny na základě dlouhodobé uvolnitelnosti fosforu. V experimentu byly použity čistírenské kaly, podrobené různým tepelným úpravám (sušený, torefikovaný, pyrolyzovaný a popel ze spalování čistírenského kalu), odpadní materiály dřevního původu (dřevní popel a biochar), tyto materiály byly porovnány s vodorozpustným TSF a kyselino rozpustným MF. Byl zkoumán výnos, koncentrace P a odběr P nadzemní biomasy. Dále byla v experimentu sledována koncentrace P v půdním roztoku. V dalších kapitolách budou výsledky porovnány s odbornou literaturou a s výsledky fosforečných hnojiv.

6.1 Odpadní materiály

Kaly z čistíren odpadních vod, jakožto vedlejší produkty čištění odpadních vod, obsahují fosfor a vysoce koncentrované organické a anorganické znečišťující látky.

Ve studii Rundong et al. (2014) zkoumali P v různých chemických frakcích v čistírenském kalu při různých teplotách sušení a pražení. Jeden vzorek sušili ve vakuové mrazící sušárně při $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a druhý vzorek termoelektrickým sušícím termostatem při $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Výsledky ukázaly, že obsah anorganického fosforu se zvyšoval se snižováním organického obsahu P a zvyšovala se tak biologická dostupnost P, protože anorganickou formu P mohou rostliny přímo absorbovat. Podle Rundong et al. (2014) teplota sušení ovlivňuje transformaci P a kaly podrobené tepelnému ošetření mají vysokou biologickou dostupnost P.

Další možností jak environmentálně a ekonomicky přijatelným způsobem nakládat s materiály z čistírenských kalů z odpadních vod je pyrolytická přeměna kalů na biochar a jeho následná aplikace na zemědělskou půdu. Ve studii Hossain et al. (2011) celkový obsah P v biocharu z odpadní vody vzrostl o 43 % při teplotě pyrolýzy $700\text{ }^{\circ}\text{C}$. To naznačuje, že P je spojen s anorganickou frakcí čistírenského kalu. Růst obsahu P spolu s růstem teploty pyrolýzy nám potvrzuje i naše práce. Pokud se podíváme na rozdíly výsledků torefikovaného a pyrolyzovaného čistírenského kalu, opravdu vidíme větší potenciál u kalu podrobeného vyšší teplotě pyrolýzy než u kalu torefikovaného, tedy nízkoteplotní pyrolýze. Jejich dalším zjištěním byl rozdíl pH při jiné teplotě pyrolýzy. Při nízké pyrolýze ($300\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$) bylo pH biocharu kyselé, a naopak při vysoké ($700\text{ }^{\circ}\text{C}$) bylo pH alkalické. Tento fakt nám zajišťuje dvojí použití biocharu z čistírenského kalu v závislosti na půdní reakci. Biochary produkované při $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ nebo vyšších teplotách lze použít k neutralizaci půdy, zlepšení úrodnosti půdy a sekvestraci uhlíku. Na druhé straně biochary produkované při nižších teplotách (torefikované kaly) by mohly být vhodné pro alkalické půdy. Stejně tak Capodaglio a Callegari (2017) zmiňují, že biochar z čistírenských kalů by mohl zvýšit a udržet výnosy plodin, zlepšit problematiku půdy chudé na živiny a zadržovat rostlinné živiny.

Egle et al. (2016) ve své práci zmiňují vliv odstraňování P během čištění odpadních vod na míru využití popelu po spalování čistírenských kalů. Čím více je P biologicky odstraňován, tím vyšší je rychlost opětovného rozpouštění během zpracování anaerobního kalu, což má za

následek zvýšení rychlosti regenerace. Při srovnání s komerčními minerálními hnojivými mají všechny testované materiály horší nebo zanedbatelnou rozpustnost ve vodě.

Dřevní popel by mohl představovat potencionální zdroj P pro zemědělství. Aby se spalování biomasy stalo udržitelnou výrobou energie, je potřeba minimalizovat jeho aplikaci na skládky, a tím tak recyklovat živiny. Využití popela jako hnojiva však může regulovat obsah těžkých kovů. Budhathoki a Väisänen (2016) zkoumali korelaci mezi koncentracemi P a K s velikostí částic v popílku z elektráren s cílem získat frakce vhodné ke hnojení lesů. Bylo zjištěno, že P i K jsou koncentrovány ve frakcích o nejmenší velikosti (<45 μ m). Identifikovali tak pět popílků ze sedmi testovaných jako potencionální hnojivo.

6.2 Výnos

V prvním roce experimentu byl průměrný výnos zrna i posklizňového zbytku nejvyšší. Pyrolyzovaný čistírenský kal spolu s popelem z čistírenského kalu dosáhly největšího výnosu u zrna i u posklizňového zbytku. Stejněho výsledku dosáhl také mletý fosfát. K podobnému výsledku dospěl Franz (2008). Rychlost růstu testovaných druhů byl identický, jak s aplikací komerčního fosforečného hnojiva, tak s aplikací popela čistírenského kalu. Použití popela ze spalování čistírenského kalu vedlo ke zvýšení výnosu zejména u mangoldu a kukuřice. Vysoký výnos zrna měly také varianty s aplikací sušeného čistírenského kalu, dřevního popela a trojitého superfosfátu. U posklizňového zbytku měly naopak výnos podprůměrný. Na variantách torefikovaného čistírenského kalu a dřevního biocharu dosáhly podprůměrného výnosu u zrna i u posklizňového zbytku. S naším výsledkem nízkého výnosu nadzemní biomasy po aplikaci dřevního biocharu je v rozporu studie Arif et al. (2017), kde po ročním testování biocharu z akáciového dřeva odhalili pozitivní účinky na chemické vlastnosti půdy a výnosy kukuřice a pšenice. Rozdíl ve výsledcích můžeme odůvodnit odlišným druhem spalované biomasy či teplotou spalování.

Ve druhém roce došlo k celkovému poklesu výnosu nadzemní biomasy, obzvlášť u výnosu zrna. Pyrolyzovaný čistírenský kal dosáhl opět nadprůměrných hodnot výnosu celkové nadzemní biomasy. Spolu s ním také sušený čistírenský kal a dřevní popel. Nejvýznamnější pokles výnosu byl zaznamenán u popela čistírenského kalu. Výnos celkové nadzemní biomasy byl snížen o polovinu oproti prvnímu roku. K dalšímu výraznému snížení došlo u kontrolního TSF, pravděpodobně kvůli jeho rozpustnosti. Nadprůměrné a téměř totožné výsledky měly varianty s aplikací torefikovaného čistírenského kalu, dřevního popela a mletého fosfátu. Zaznamenané výsledky dřevního popela jsou v rozporu se studií Cruz-Paredes et al. (2017), kde aplikace popílku neměla žádný vliv na výnos ječmene ve vegetačním období. Hmotnost zrna, slámy a kořenů byla ve všech ošetřeních podobná a stejně tak nezaznamenali rozdíly v suché hmotnosti. Rozpor může být odůvodněn rozdílným obsahem fosforu v půdě. Vliv aplikace popela z biomasy na půdách s rozdílným obsahem fosforu testovali Li et al. (2016). Zmiňují výrazné zvýšení výnosu sušiny plodiny na fosforem chudé půdě i při aplikaci malého množství P. Naproti tomu na půdě s běžným obsahem fosforu došlo jen k malé reakci růstu ječmene, s výjimkou zlepšení výnosu při aplikaci vysoké dávky P. Dřevní biochar, i přes zvýšení výnosu celkové nadzemní biomasy, dosáhl v porovnání s ostatními testovanými variantami podprůměrných hodnot.

Ve třetím roce se výrazně zvýšil výnos u variant popelu ČK, dřevního bicharu a u torefikovaného čistírenského kalu, který v tomto roce dosáhl nejvyššího výnosu za celé roky experimentu. K vysokému výnosu biocharu dospěli také Feng et al. (2014) ve své 3leté studii o účincích biocharu z rýžových slupek a ze skořápek bavlníkových semen na výnos kukuřice a pšenice. Přesto, že nezaznamenali významné sezónní účinky biocharu na roční výnosy kukuřice a pšenice během prvních čtyř vegetačních období, účinky na výnosy kumulující se po celou dobu testování byly významné. Zvýšením ročního průměru hodnot byl zaznamenán podprůměrný výnos u fosforečných hnojiv a u sušeného čistírenského kalu.

V posledním roce došlo k poklesu výnosu u všech variant odpadních materiálů. Nejvyššího výnosu dosáhl sušený čistírenský kal, dřevní popel a pyrolyzovaný čistírenský kal. Výnosy byly srovnatelné s výsledky výnosů u fosforečných hnojiv. Významný výnos plodiny po aplikaci sušeného čistírenského kalu a popelu ze spalování biomasy zaznamenali také Antonkiewicz et al. (2020). Ti ve své studii hodnotili vliv aplikace směsi sušeného čistírenského kalu a popelu ze spalování biomasy na výnos a kvalitu plodin. Ve srovnání s oddělenou aplikací odpadů zvýšila jejich směs výnos travin a dosáhla dokonce nejvyššího výnosu rostliny. Takto aplikované směsi vedly také k optimální hladině poměru makronutrientů. K výraznému poklesu došlo u torefikovaného ČK, popelu ČK a dřevního biocharu. Tyto varianty dosáhly podprůměrných hodnot. Ve variantě s torefikovaným ČK ve čtvrtém roce byl zjištěn nejnižší výnos a stejně jako dřevní biochar, jeho nejvyšší výnos byl zaznamenán ve třetím roce. Biocharem z biomasy se zabývali také Amjad et al. (2019), jejich cílem bylo snížení biologicky dostupných těžkých kovů, které je zásadní pro bezpečnou produkci potravin. Úspěšné snížení dostupnosti těžkých kovů vedlo také ke zlepšení produkce biomasy a půdních enzymatických aktivit. Ke stejnému výsledku dospěli také Zheng et al. (2016) a to v půdě kontaminované Cd. Je tedy pravděpodobné, že biochar zlepšuje výnos plodin pouze v kontaminovaných půdách, protože v našem případě měl dřevní biochar, v porovnání s ostatními testovanými odpadními materiály, výrazně nejnižší vliv na výnos celkové biomasy. Tato zjištění jsou tak v rozporu s porovnávanou literaturou. Je možné, že by se výnos zvýšil po dalších dvou letech jako tomu bylo ve studii Zhang et al. (2020), kde zdůrazňují, že účinky biocharu na výnos plodiny byly větší až po více než 3 letech po aplikaci biocharu do půdy. Vysvětlení k tak nízkému výnosu může být v rozdílných vlastnostech půdy, charakteristice biocharu, typu plodiny nebo délce testování.

6.3 Koncentrace a odběr P rostlinami pšenice

Rozdíly v koncentracích P v zrnu plodiny za jednotlivé roky byly téměř zanedbatelné. Koncentrace P v zrnu se každým rokem mírně zvyšovala. Koncentrace v posklizňovém zbytku byla výrazně nižší než u zrna a nejvyšší roční průměrné hodnoty dosáhla ve druhém roce testování.

V prvním roce dosáhlo nejvyšší koncentrace P zrno na variantě s dřevním biocharem. Naopak nejnižší koncentrace byla zaznamenána u mletého fosfátu, u kterého byl zaznamenán také nejnižší odběr P zrnem. Dřevní biochar, u kterého byla koncentrace P nejvyšší, dosáhl v odběru P zrnem naopak nejnižší hodnoty, stejně jako mletý fosfát. Hodnoty koncentrací a odběru P v posklizňovém zbytku byly několikanásobně nižší v porovnání se zrnem. Stejně jako

ve studii Zhang et al. (2020), kde se zabývali vlivem dřevního biocharu na produkci rýže a pšenice. Zaznamenali vyšší příjem P u zrna než u posklizňového zbytku. To může značit zvýšený vliv biocharu na kořenový růst a na zajištění rostlinné výživy. Nejvyšší koncentrace P v posklizňovém zbytku dosáhla varianta s aplikací dřevního biocharu. Stejně jako u zrna dosáhl dřevní biochar i u posklizňového zbytku naopak nejnižšího odběru. Fosfor z dřevního biocharu byl tak v prvním roce pro plodinu pravděpodobně v nedostupné formě. Naopak pyrolyzovaný čistírenský kal a popel ČK s podprůměrnou koncentrací dosáhly nejvyššího odběru P ze všech zkoumaných materiálů. V porovnání s fosforečnými hnojivy nebyl zaznamenán výrazný rozdíl s aplikací TSF.

Ve druhém roce se celková průměrná koncentrace P v zrně zvýšila. Mletý fosfát zvýšil koncentraci P v zrně oproti prvnímu roku a rozdíly mezi variantami byly zanedbatelné. Naopak průměrná hodnota odběru P v zrně byla v tomto roce nejnižší. Největší příjem P byl zaznamenán u čistírenských kalů, které dosáhly také vyšší koncentrace. Nízký odběr P byl u dřevního biocharu, i přes jeho vysokou koncentraci, která dosahovala hodnot čistírenských kalů. Průměrná koncentrace P v posklizňovém zbytku byla ve druhém roce nejvyšší. Popel ČK a dřevní biochar spolu s fosforečnými hnojivy dosáhly nejvyšší koncentrace i odběru P posklizňovým zbytkem. Nejnižšího odběru P dosáhl ve druhém roce dřevní popel s výrazným rozdílem oproti ostatním materiálům. Nízký obsah P v rostlinné biomase po aplikaci dřevního popelu zaznamenali také Antonkiewicz et al. (2020). Ze všech testovaných makronutrientů byl obsah fosforu nejnižší. Můžeme předpokládat, že fosfor v půdě ošetřené dřevním popelem byl v nedostupné formě nebo byl fosfor z půdy navázán popelem a snížil tak příjem prvku rostlině.

Ve třetím a čtvrtém roce se průměrné hodnoty koncentrace P a odběru P v zrně zvýšily. Výrazný pokles byl zaznamenán pouze u torefikovaného čistírenského kalu. Dřevní biochar koncentraci P v posledním roce zvýšil a zvýšil i odběr P rostlinou. Z výsledku můžeme usoudit, že v průběhu let se fosfor dřevního biocharu stává pro rostliny dostupnějším. Také ve studii Arif et al. (2017) zmiňují zvýšení obsahu P v půdě po sklizni pšenice, což naznačuje, že biochar zlepšuje obsah půdních organických látek a účinně zadržuje nebo uvolňuje makronutrienty jako jsou N a P. Podobně tomu bylo ve studii Gao a DeLuca (2018), kde měl biochar dřevního původu také pozitivní vliv na dlouhodobou biologickou dostupnost P v povrchové půdě. Stejně tak i u ostatních odpadních materiálů došlo v průběhu čtyř let ke zvýšení odběru P v zrně. U posklizňového zbytku nebyl trend zvyšování hodnot zaznamenán. Zde došlo naopak ke snížení průměrné koncentrace i odběru P. Ve třetím roce dosáhl nejvyšší koncentrace i odběru P v posklizňovém zbytku dřevní biochar, pyrolyzovaný čistírenský kal, sušený čistírenský kal a fosforečná hnojiva. V posledním roce došlo k výraznému poklesu u těchto variant, a naopak torefikovaný čistírenský kal a popel ČK svou koncentraci i odběr P v posklizňovém zbytku zvýšily. Rozdíly mezi variantami v odběru P celkové nadzemní biomasy za 4letý experiment nebyly markantní, s výjimkou nižšího odběru u torefikovaného čistírenského kalu. Sušený čistírenský kal, pyrolyzovaný ČK a popel ČK dosáhly nejvyššího odběru celkové nadzemní biomasy, přesto v porovnání s fosforečnými hnojivy byly rozdíly v odběru P zanedbatelné. Ve studii Chen et al. (2020) se proto zaměřili na přeměnu fosforu z čistírenského kalu na hydroxyapatit, který je rostlinami lépe vstřebatelný. Přidávali do procesu pyrolýzy aditiva na bázi Ca a výsledky ukázaly, že fosfor v pyrolyzovaném čistírenském kalu s obsahem aditiv na bázi Ca je rostlinami přijímán více. Tímto problémem se zabývali také Zhao et al. (2019). Přidáním jiného druhu biomasy (v tomto případě šlo o dřevo, pšeničnou slámu a o stonky

bavlny a kukuřice) do procesu pyrolýzy čistírenského kalu zjistili lepší biologickou dostupnost P. Popelcem ze spalování čistírenského kalu se zabývali Adam et al. (2009). Zde zlepšili biologickou dostupnost P zvyšující se teplotou zpracování. To vedlo k 97% rozpustnosti P v kyselině citronové po termochemickém zpracování chloridem hořečnatým ($MgCl_2$) při teplotě 1000 °C. Termochemickým zpracováním zároveň odstranili těžké kovy z popelu. Srovnatelné výsledky popelu ČK a fosforečných hnojiv zmiňuje také Adam et al. (2015).

Asimilace a dostupnost sloučenin fosforu přítomných v některých recyklovaných fosforečných hnojivech jsou srovnatelná s těmi komerčními. Čistírenské kaly by se mohly stát vhodnou sekundární surovinou pro výrobu hnojiv a mohly by být použity ke snížení využití fosfátových zásob, a tím přispívat k ochraně zdrojů.

6.4 Koncentrace P v půdním roztoku

Koncentrace P v půdním roztoku byla nejvyšší vždy na začátku vegetačního období plodiny. Pšenice si fosfor postupně odebírala, a tím se snižovala koncentrace P v půdním roztoku. V prvním roce byla mírně vyšší koncentrace P v půdním roztoku u varianty s aplikací dřevního biocharu. Fosfor v dřevním biocharu byl pro pšenici pravděpodobně v nedostupné formě, a to způsobilo výrazně nízký výnos i odběr P celkovou nadzemní biomasou.

Ve druhém roce se v polovině vegetačního období koncentrace P významně zvýšila. V tomto roce došlo také k poklesům průměrných ročních hodnot u odběru P a výnosu celkové nadzemní biomasy. Popel ČK dosáhl nízkého odběru biomasou a zároveň u něj byla zaznamenána nízká koncentrace v půdním roztoku. Je tedy možné, že došlo ke ztrátě živiny interakcemi s dalšími prvky, především kationty.

Ve třetím roce byla mírně zvýšená koncentrace P ve třetím odběru u pyrolyzovaného čistírenského kalu. Zvýšení nemělo vliv na výnos ani na odběr P biomasou. Pyrolyzovaný čistírenský kal mohl koncentraci P v půdním roztoku zvýšit, ale fosfor se pravděpodobně přeměnil na hůře přijatelnou formu.

V posledním roce jsme zaznamenali vysokou koncentraci P pouze na začátku vegetačního období. V dalších odběrech došlo ke snížení jako v předchozích letech.

U většiny odpadních materiálů můžeme vidět, že koncentrace P v půdním roztoku je úzce spjata s odběrem P celkovou nadzemní biomasou. S nízkou koncentrací P v půdním roztoku došlo k vysokému odběru P. Tento vzájemný vztah by umožnil pomocí koncentrace P v půdním roztoku odhadovat odběr P biomasou.

6.5 Celkové zhodnocení pokusu

V porovnání s fosforečnými hnojivy, dosáhl vyššího výnosu celkové nadzemní biomasy pouze pyrolyzovaný čistírenský kal. Náš výsledek se shoduje se studií Hossain et al. (2010), ve které zkoumali vliv pyrolyzovaného biocharu z čistírenského kalu při teplotě 550 °C, za účelem kvantifikace účinků na kvalitu půdy, růst, výnos a biologickou dostupnost živin v cherry rajčatech. Výsledky ukázaly, že aplikace biocharu zlepšuje produkci cherry rajčat o 64 % nad

kontrolní půdní podmínky bez aplikace aditiv. Maximální výnos cherry rajčat byl zjištěn u kombinace biocharu s fosforečným hnojivem.

Mírně vyšší výnos byl dále zaznamenán u sušeného čistírenského kalu a popelu ČK. Na těchto variantách byl pozorován také nejvyšší odběr P celkovou nadzemní biomasou. Fosfor v odpadních materiálech z čistírenského kalu byl pro pšenici nejlépe dostupný a zvýšil výnos celkové nadzemní biomasy. Na úrovni průměrné hodnoty výnosu celkové nadzemní biomasy TSF byl torefikovaný čistírenský kal a dřevní popel. Významně nejnižší výnos celkové nadzemní biomasy za 4letý experiment měla varianta s aplikací dřevního biocharu. Přestože byl na variantě zaznamenán poměrně vysoký odběr fosforu, nebyl rostlinou využit pro výnos biomasy. Pokud se podíváme na dřevní biochar v prvním roce, můžeme vidět nejvyšší koncentraci P v půdním roztoku. A naopak nejnižší hodnoty u výnosu a odběru P celkové nadzemní biomasy. Fosfor v dřevním biocharu má pravděpodobně pozitivní účinky na pšenici v dlouhodobém horizontu.

Nejvyšší odběr P celkovou nadzemní biomasou za 4 roky byl na variantách sušeného čistírenského kalu a pyrolyzovaného čistírenského kalu. Dosáhly vyššího odběru P, než bylo zaznamenáno u TSF. Můžeme si to vysvětlit vysokou rozpustností P v sušeném a pyrolyzovaném čistírenském kalu. Varianta popelu ČK v porovnání s fosforečnými hnojivy dosáhla nižšího odběru P celkovou nadzemní biomasou než TSF a vyššího než MF. Nejnižších odběrů P dosáhly varianty dřevního popelu, dřevního biocharu a torefikovaného čistírenského kalu. Nižší hodnoty odběru P než u mletého fosfátu, značí nízkou rozpustnost P v těchto odpadních materiálech. Jejich nízká rozpustnost se promítla i ve výsledcích koncentrace P v půdním roztoku. Hodnoty koncentrací P v půdním roztoku na variantách torefikovaného ČK a dřevního popelu a biocharu dosahovaly nejvyšších hodnot v každém roce.

7 Závěr

V této práci byla zkoumána dlouhodobá uvolnitelnost fosforu z odpadních materiálů po dobu 4 let. V nádobovém experimentu byl testován vliv aplikace odpadních materiálů na výnos pšenice jarní, odběr P biomasou a koncentraci P v biomase a půdním roztoku. V našem případě se jednalo o čistírenské kaly podrobené různými termickými procesy (sušení, torefakce, pyrolýza a spalování) a odpady dřevního původu, konkrétně dřevní popel a dřevní biochar. Výsledky byly porovnány s aplikací fosforečných hnojiv a s odbornou literaturou. Dle dosažených výsledků vidíme, že by některé z odpadních materiálů mohly mít potenciál nahradit konvenční hnojiva.

Mezi testovanými materiály dosáhl celkově nejlepších výsledků pyrolyzovaný čistírenský kal. Zvýšil výnos i odběr fosforu více než fosforečná hnojiva a díky jeho vlastnosti zadržovat živiny v půdě může pozitivně ovlivnit plodiny v dalších letech.

Dalším odpadním materiálem s potenciálem konkurovat fosforečným hnojivům byl sušený čistírenský kal. Výnos i odběr P celkové nadzemní biomasy byl srovnatelný s kontrolním TSF a mletým fosfátem. Jeho tendence zvyšovat každým rokem svůj odběr fosforu by zajistilo dlouhodobou přítomnost makronutrientu v půdě.

Výsledků podobných fosforečným hnojivům dosáhly také popely. Popel ČK přispěl k velice vysoké koncentraci P v biomase a výnos i odběr P celkové nadzemní biomasy po aplikaci dřevního popelu i popelu ČK byl mezi hodnotami zkoumaných fosforečných hnojiv.

U dřevního biocharu jsme zaznamenali nejvyšší hodnoty v koncentraci P. Jen ve třetím roce pozorování dosáhl s minimálním rozdílem nižších hodnot než fosforečná hnojiva. V odběru P celkové nadzemní biomasy dosáhl stejných hodnot jako mletý fosfát. Výnos celkové biomasy byl však výrazně nejnižší, proto měl dřevní biochar nízký potenciál nahradit fosforečná hnojiva a zlepšit tak vlastnosti půdy a kvalitu živin v plodinách.

Posledním testovaným odpadním materiálem byl torefikovaný čistírenský kal, který měl pouze u výnosu celkové nadzemní biomasy stejné výsledky jako mletý fosfát. V ostatních případech dosahoval hodnot nižších.

Práce tak poukázala na potenciál některých odpadních materiálů nahradit fosforečná hnojiva. Tím by došlo k recyklaci významných živin ze sekundárních surovin průmyslu. Takto důležitému prvku, jakým fosfor je, bude nutné se nadále věnovat a udržitelně tak zasahovat do jeho koloběhu v životním prostředí. Recyklace fosforu a jeho dlouhodobá uvolnitelnost by znamenalo, mimo jiné nezávislost na dovozu fosfátové horniny z geopoliticky nestabilních území, nezávislost na kolísajících tržních cenách a zároveň nižší dopady na životní prostředí. K tomu, abychom se v budoucnu mohli vypořádat s poměrně omezenou dodávkou fosfátů, bude potřebné vytvořit udržitelnější systém nakládání s odpadními materiály, který se bude snažit regenerovat životně důležité živiny z odpadních toků.

8 Literatura

Abbas T, Rizwan M, Ali S, Zia-ur-Rehman M, Qayyum MF, Abbas F, Hannan F, Rinklebe J, Ok YS. 2017. Effect of biochar on cadmium bioavailability and uptake in wheat (*Triticum aestivum* L.) grown in a soil with aged contamination. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **140**:37-47.

Adam C, Peplinski B, Michaelis M, Kley G, Simon FG. 2009. Thermochemical treatment of sewage sludge ashes for phosphorus recovery. *Waste Management* **29**:1122-1128.

Adam Ch, Krüger O, Herzel H. 2015. Phosphorus flows in German sewage sludge ashes and potential recovery technologies. Bundesanstalt für Materialforschung und – prüfung. Mining the technosphere, Vienna University of Technology.

Achat DL, Augusto L, Gallet-Budynek A, Bakker MR. 2012. Drying-induced changes in phosphorus status of soils with contrasting soil organic matter contents – Implications for laboratory approaches. *Geoderma* **187-188**:41-48.

Achat DL, Bakker MR, Zeller B, Pellerin S, Bienaimé S, Morel Ch. 2010. Long-term organic phosphorus mineralization in Spodosols under forests and its relation to carbon and nitrogen mineralization. *Soil Biology and Biochemistry* **42**:1479-1490.

Amjad A, Guo D, Jeyasundar PGSA, Li Y, Xiao R, Du J, Li R, Zhang Z. 2019. Application of wood biochar in polluted soils stabilized the toxic metals and enhanced wheat (*Triticum aestivum*) growth and soil enzymatic activity. *Ecotoxicology and Environmental Safety* **184**: 109635.

Antonkiewicz J, Poplawska A, Kolodziej B, Ciarkowska K, Gambus F, Bryk M, Babula J. 2020. Application of ash and municipal sewage sludge as macronutrient sources in sustainable plant biomass production. *Journal of Environmental Management* **264**:110450.

Arif M, Ilyas M, Riaz M, Ali K, Shah K, Haq IU, Fahad S. 2017. Biochar improves phosphorus use efficiency of organic-inorganic fertilizers, maize-wheat productivity and soil quality in a low fertility alkaline soil. *Field Crops Research* **214**:25-37.

Barua A, Chowdhury ATA, Mehidi SH, Muhiuddin HM. 2014. Residue reduction and reuse in wooden furniture manufacturing industry. *International Journal of Scientific and Engineering Research* **5**. ISSN: 2229-5518.

Bennett EM, Carpenter SR, Caraco FN. 2001. Human Impact on Erodeable Phosphorus and Eutrophication: A Global Perspective: Increasing accumulation of phosphorus in soil threatens rivers, lakes, and coastal oceans with eutrophication. *BioScience* **51**:227-234.

Biedermann F, Obernberger I. 2005. Bios – bioenergy. Austrian bioenergy centre a Bios bioenergiesysteme, Rakousko. Available from <https://www.bios-bioenergy.at/uploads/media/Paper-Biedermann-AshRelated-2005-10-11.pdf> (accessed December 2019).

Boer MA, Wolzak L, Slootweg JCh. 2019. Phosphorus: reserves, production and applications. Phosphorus recovery and recycling. Springer nature Singapore Pte Ltd, Japan.

Brady NC, Weil RR. 2002. The nature and properties of soils. 13th edition. Pearson education. ISBN: 978-0133254488.

Bridle TR, Pritchard D. 2004. Energy and nutrient recovery from sewage sludge via pyrolysis. *Water Science and Technology* **50**:169-175.

Břendová K, Tlustoš P, Száková J, Bohuněk M. 2015. Využití biouhli (biocharu) k úpravě půdních vlastností. Available from <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-biouhli-biocharu-k-uprave-pudnich-vlastnosti> (accessed December 2019).

Budhathoki R, Väisänen A. 2016. Particle size based recovery of phosphorus from combined peat and wood fly ash for forest fertilization. *Fuel Processing Technology* **146**:85-89.

Capodaglio AG, Callegari A. 2017. Properties and beneficial uses of biochar from sewage sludge pyrolysis. Department of Civil Engineering & Architecture, University of Pavia, Italy.

Cesprini E, Resente G, Causin V, Urso T, Cavalli R, Zanetti M. 2019. Energy recovery of glued wood waste – A review. *Fuel* **262**:116520.

Cordell D, Drangert JO, White S. 2009. The story of phosphorus: Global food security and food for thought. *Global Environmental Change* **19**:292-305.

Cruz-Paredes C, López-García Á, Rubæk GH, Hovmand MF, Sørensen P, Kjøller R. 2017. Risk assessment of replacing conventional P fertilizers with biomass ash: Residual effects on plant yield, nutrition, cadmium accumulation and mycorrhizal status. *Science of the Total Environment* **575**:1168-1176.

Čermák P, Smatanová M. Ověření využití kostních a masokostních mouček ke hnojení. ÚKZÚZ Brno, Odbor agrochemie, půdy a výživy rostlin. Available from http://eagri.cz/public/web/file/250131/zmeny_moucky.pdf (accessed December 2019).

Černý J. 2009. Využití odpadů z ČOV jako zdroje organických látek a živin. Available from <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/vyuziti-odpadu-z-cov-jako-zdroje-organickych-latek-a-zivin> (accessed November 2019).

Dohányos M. 2006. Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů. Available from <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskych-kalu> (accessed November 2019). ISSN: 1801-2655.

Duku MH, Gu S, Hagan EB. 2011. Biochar production potential in Ghana—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **15**:3539-3551.

Egle L, Rechberger H, Krampe J, Zessner M. 2016. Phosphorus recovery from municipal wastewater: An integrated comparative technological, environmental and economic assessment of P recovery technologies. *Science of the Total Environment* **571**:522-542.

Evropský Parlament a Evropská Komise. 2002. Nařízení Evropského Parlamentu a Rady (ES) č. 1774/2002, kterým se stanoví hygienická pravidla týkající se vedlejších živočišných produktů, které nejsou určeny k lidské spotřebě. Pages 40-45, Brusel.

FAO. 2017. Sustainable woodfuel for food security. A smart choice: green, renewable, and affordable. FAO, Řím. ISBN 978-92-5-109962-9.

Feng L, Li GT, Lin QM, Zhao XR. 2014. Crop Yield and Soil Properties in the First 3 Years After Biochar Application to a Calcareous Soil. *Journal of Integrative Agriculture* **13**:525-532.

Franz M. 2008. Phosphate fertilizer from sewage sludge ash (SSA). *Waste Management* **28**:1809-1818.

Gao S, DeLuca TH. 2018. Wood biochar impacts soil phosphorus dynamics and microbial communities in organically-managed croplands. *Soil Biology and Biochemistry* **126**:144-150.

Glaser B, Lehr VI. 2019. Biochar effects on phosphorus availability in agricultural soils: A meta-analysis. *Sci Rep* 9, 9338. Available from <https://dx.doi.org/10.1038%2Fs41598-019-45693-z> (accessed November 2019).

Hlušek J. 2004. Statková hnojiva. Ústav agrochemie a výživy rostlin. MZLU, Brno.

Hossain M.K. et al. 2010. Agronomic properties of wastewater sludge biochar and bioavailability of metals in production of cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*). *Chemosphere* vol. 78, pages 1167-1171.

Hossain MK, Strezov V, Chan KY, Nelson PF. 2011. Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar. *Journal of Environmental Management* **92**:223-228.

Hossain MU, Poon ChS. 2018. Comparative LCA of wood waste management strategies generated from building construction activities. *Journal of Cleaner Production* **117**:387-397.

Huron M, Oukala S, Lardière J, Giraud N, Dupont C. 2017. An extensive characterization of various treated waste wood for assessment of suitability with combustion proces. *Fuel* **202**:118-128.

Hyžík J. 2006. Technologické možnosti zpracování čistírenských kalů. Ecological and Industrial Consulting. Available from www.odpady-online.cz.

Cha JS, Park SH, Jung SCh, Ryu Ch, Jeon JK, Shin MCh, Park YK. 2016. Production and utilization of bio-char: A review. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* **40**:1-15.

Chen B, Roos P, Borggaard OK, Zhu YG, Jakobsen I. 2004. Mycorrhiza and root hairs in barley enhance acquisition of phosphorus and uranium from phosphate rock but mycorrhiza decreases root to shoot uranium transfer. *New phytologist trust* **165**:591-598.

Chen D, Zheng Z, Fu K, Zeng Z, Wang J, Lu M. 2015. Torrefaction of biomass stalk and its effect on the yield and quality of pyrolysis products. *Fuel* **159**:27-32.

Chen J, Tang S, Yan F, Zhang Z. 2020. Efficient recovery of phosphorus in sewage sludge through hydroxylapatite enhancement formation aided by calcium-based additives. *Water Research* **171**:115450.

International Biochar Initiative. Biochar is a valuable soil amendment. Available from <https://biochar-international.org/biochar/> (accessed December 2019).

James AK, Thring RW, Helle S, Ghuman HS. 2012. Ash management review – applications of biomass bottom ash. *Energies* **5**:3856-3873.

Jarošová M. 2012. Kalové hospodářství čistíren odpadních vod [MSc. Thesis]. Mendelova univerzita, Brno.

Jasinski S. 2006. Phosphatite rock statistics and information. National minerals information center. USGS science for a changing world. Available from <https://www.usgs.gov/centers/nmic/phosphate-rock-statistics-and-information> (accessed December 2019).

Jin Y, Hu Z, Wen Z. 2009. Enhancing anaerobic digestibility and phosphorus recovery of dairy manure through microwave-based thermochemical pretreatment. *Water Research* **43**:3493-3502.

Johansson LS, Tullin C, Leckner B, Sjoball B. 2003. Particle emissions from biomass combustion in small combustors. *Biomass and Bioenergy* **25**:435-446.

Kos M. 2016. Čistírenský kal – obnovitelný zdroj pro výrobu paliva hnojiva. Sdružení oboru vodovodů a kanalizací ČR, číslo 1/2016. SMP CZ, a.s. ISSN 1210-3039.

Kowalski Z, Wzorek Z, Krupa-Zuczek K, Konopka M, Sobczak A. 2008. The possibilities of obtaining hydroxyapatite from meat industry. *Molecular crystals and liquid crystals* **486**. Institute of inorganic chemistry and technology, Cracow university of technology. ISBN: 1542-1406.

Krupa-Zuczek K, Kowalski Z, Wzorek Z. 2008. Manufacturing of phosphoric acid from hydroxyapatite, contained in the ashes of the incinerated meat-bone waste. *Polish Journal of Chemical Technology* **10**:13-20.

Kubík L. 2009. Rizikové prvky v kalech z čistíren odpadních vod. Available from <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/rizikove-prvky-v-kalech-z-cistiren-odpadnich-vod-cov> (accessed December 2019). ISSN: 1801-2655.

Kunzová E, et al. 2012. Výživa, hnojení a ochrana slunečnice. Výzkumný ústav rostlinné výroby. Mendelova univerzita, Brno. Česká zemědělská univerzita, Praha.

Kyselová V, Jílková L, Ciahotný K, Kusý J, Valeš J, Anděl L. 2018. Pyrolýza čistírenských kalů. Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší. Vysoká škola chemicko-technologická, Praha. *Paliva* **10**:75-84.

Leinweber P, Hagemann P, Kebelmann L, Kebelmann K, Morshedizad M. 2019. Bone char as a novel phosphorus fertilizer. Phosphorus recovery and recycling. Springer Nature Singapore Pte Ltd, Japan. ISBN 978-981-10-8030-2.

Li B, Dinkler K, Zhao N, Sobhi M, Merkle W, Liu S, Dong R, Oechsner H, Guo J. 2020. Influence of anaerobic digestion on the labile phosphorus in pig, chicken, and dairy manure. *Science of the Total Environment* **737**:140234.

Li R. et al. 2018. An overview of carbothermal synthesis of metal–biochar composites for the removal of oxyanion contaminants from aqueous solution. *Carbon* **129**:674-687.

Li X, Rubael GH, Sørensen P. 2016. High plant availability of phosphorus and low availability of cadmium in four biomass combustion ashes. *Science of the Total Environment* **557-558**:851-860.

Linag B.J. et al. 2006. Black carbon increases cation exchange capacity in soils. *Soil Science Society of America* **70**.

Liu SH, Huang YY. 2018. Valorization of coffee grounds to biochar-derived adsorbents for CO₂ adsorption. *Journal of Cleaner Production* **175**:354-360.

Lynch J. 1995. Root architecture and plant productivity. *Plant Physiology* **109**:7-13.

Madzaki H, Karim Ghani WAWAB. 2016. Carbon Dioxide Adsorption on Sawdust Biochar. *Procedia Engineering* **148**:718-725.

Mahmoud E, Baroudy AE, Ali N, Sleem M. 2020. Spectroscopic studies on the phosphorus adsorption in salt-affected soils with or without nano-biochar additions. *Environmental Research* **184**:109277.

Mclaughlin H, Shields F, Jagiello J, Thiele G. 2012. Analytical options for biochar adsorption and surface area. Particle testing authority. Available from <https://www.particletesting.com/wp-content/uploads/2018/07/PTA-Analytical-Options-for-Biochar-Adsorption-and-Surface-Area.pdf> (accessed November 2019).

Mercl F, Tejnecký V, Száková J, Tlustoš P. 2016. Nutrient dynamics in soil solution and wheat response after biomass ash amendments. *Agronomy journal. Agronomy, Soils & Environmental Quality* **108**:2222-2234.

Mercl F. et al. 2018. Co-application of wood ash and *Paenibacillus mucilaginosus* to soil: the effect on maize nutritional status, root exudation and composition of soil solution. *Plant and Soil* **428**:105-122.

Mercl F, García-Sánchez M, Kulhánek M, Košnář Z, Száková J, Tlustoš P. 2020. Improved phosphorus fertilisation efficiency of wood ash by fungal strains *Penicillium* sp. PK112 and *Trichoderma harzianum* OMG08 on acidic soil. *Applied Soil Ecology* **147**:103360.

Ministerstvo zemědělství. 1996. Zákon č. 91/1996, o krmivech, ve znění pozdějších předpisů. Page 1064 in *Sbírka zákonů České republiky, Česká republika*.

Ministerstvo zemědělství. 2003. Vyhláška č. 284/2003 Sb. ze dne 26. srpna 2003, kterou se mění vyhláška č. 451/2000 Sb., kterou se provádí zákon č. 91/1996 Sb., o krmivech, ve znění zákona č. 244/2000 Sb., ve znění pozdějších předpisů. In *Sbírka zákonů České republiky, částka 094. Česká republika*.

Ministerstvo zemědělství. 2009. Vyhláška č. 271/2009 Sb. ze dne 21. srpna 2009, kterou se mění vyhláška Ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, ve znění pozdějších předpisů. In Sbírka zákonů České republiky, částka 082. Česká republika.

Ministerstvo zemědělství. 2014. Vyhláška č. 131/2014 Sb. ze dne 3. července 2014, kterou se mění vyhláška Ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva, ve znění pozdějších předpisů, a vyhláška č. 377/2013 Sb., o skladování a způsobu používání hnojiv. In Sbírka zákonů České republiky, částka 056. Česká republika.

Nattorp A, Kabbe Ch, Matsubae K, Ohtake H. 2019. Development of phosphorus recycling in Europe and Japan. Phosphorus recovery and recycling. Springer Nature Singapore Pte Ltd, Japan. ISBN 978-981-10-8030-2.

Neset TSS, Cordell D. 2011. Global phosphorus scarcity: identifying synergies for a sustainable future. Journal of the Science of Food and Agriculture **92**:2-6.

Nussbaumer T. 2003. Combustion and co-combustion of biomass: fundamentals, technologies and primary measures for emission reduction. Energy and Fuels **17**:1510-1521.

Obemah DN, Baowei Z. 2014. Biochar preparation, characterization and adsorptive capacity and its effect on bioavailability of contaminants: an overview. Advances in materials science and engineering. Article ID 715398. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/715398>.

Ohtake H, Tsuneda S. 2019. Phosphorus recovery and recycling. Springer Nature Singapore Pte Ltd Japan. ISBN 978-981-10-8030-2.

Ochecová P. 2015. Popel z biomasy – významný zdroj živin. Available from <https://biom.cz/cz/odborne-clanky/popel-z-biomasy-vyznamny-zdroj-zivin> (accessed November 2019).

Orolínová M. 2009. Chémia a životné prostredie. Pedagogická fakulta. Trnavská univerzita, Trnava. ISBN: 978-80-8082-298-9.

Peaslee DE. 1960. Behavior of phosphate rock in soils and its availability to plants. Retrospective theses and dissertations, 2746. Iowa state university.

Petzet S, Peplinski B, Bodkhe SY, Cornel P. 2011. Recovery of phosphorus and aluminium from sewage sludge ash by a new wet chemical elution process (SESAL – Phos – recovery process). Water Science and Technology **64**:693-699.

Petzet S, Peplinski B, Cornel P. 2012. On wet chemical phosphorus recovery from sewage sludge ash by acidic or alkaline leaching and an optimized combination of both phosphorus industry. Phosphorus Research Bulletin **15**:47-51.

Pohořelý M. 2014. Ústav energetiky, VŠCHT Praha. ÚCHP AV ČR. Česká asociace pro pyrolýzu a zplynování, z.s. Available from www.cpga.cz (accessed November 2019).

Pohořelý M et al. 2018. Materiálové a energetické využití suchého stabilizovaného čistírenského kalu. Ústav energetiky a Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší. VŠCHT Praha.

Pohořelý M et al. 2017. Materiálové a energetické využití stabilizovaného čistírenského kalu – výroba biocharu středně-teplotní pomalou pyrolýzou. Ústav energetiky a Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha. Ústav chemických procesů AV ČR. Katedra geoenvironmentálních věd, ČZU Praha. Ústav struktury a mechaniky hornin AV ČR. Ústav pro životní prostředí, UK Praha.

Pohořelý M, Šyc M, Svoboda K, Kruml M, Moško J, Zach B, Durda T, Skoblia S, Beňo Z. 2016. Recyklace fosforu ze stabilizovaného čistírenského kalu. Ústav energetiky a Ústav plynných a pevných paliv a ochrany ovzduší, VŠCHT Praha. Ústav chemických procesů AV ČR. Česká asociace pro pyrolýzu a zplyňování, o.s.

Prášek D. 2011. Sušení čistírenských kalů solární energií [MSc. Thesis]. Fakulta strojního inženýrství, VUT Brno.

Psenner R, Catalan J. 1994. Chemical composition of lakes in crystalline basins: a combination of atmospheric deposition, geologic background, biological activity and human action. *Limnology now: a paradigm of planetary problems*. Elsevier:255-314.

Raček J, Doskočil B, Ševčík J, Chorazy T, Hlavínek P. 2018. Sušení čistírenského kalu pro podmínky České republiky. Centrum AdMaS, Fakulta stavební, VUT Brno. Available from http://www.vodovod.info/index.php/kanalizace-a-cov/388-suseni-cistirenskeho-kalu-pro-podminky-ceske-republiky#.Xvnjmy3_TfY (accessed November 2019).

Richardson AE, Simpson RJ. 2011. Soil Microorganisms Mediating Phosphorus Availability Update on Microbial Phosphorus. *Plant Physiology*. <https://doi.org/10.1104/pp.111.175448>.

Richter R, Hlušek J. 1996. Průmyslová hnojiva, jejich vlastnosti a použití. Vydání 1. Praha. ISBN: 80-7105-121-7.

Richter R, Kubát J. 2003. Organická hnojiva, jejich výroba a použití. 2. vydání. Praha. ISBN: 80-7271-133-4.

Richter R. & Římovský K. 1996. Organická hnojiva, jejich výroba a použití. 1. vydání. ISBN: 80-7105-117-9.

Rundong L, Yin J, Wang W, Li Y, Zhang Z. 2014. Transformation of phosphorus during drying and roasting of sewage sludge. *Waste Management* **34**:1211-1216.

Ryant P. 2003. Význam fosforu pro pšenici. Mendelova univerzita, Brno. Available from http://web2.mendelu.cz/af_221_multitext/vyziva_rostlin/pdf/biogenni_prvky/fosfor_psenice.pdf (accessed November 2019).

Ryant P. 2007. Možnosti využití masokostního uhlí jako ekologického sorbentu a hnojiva. Brno. Available from http://eagri.cz/public/web/pub/be/5f/9c/32346_24762_Studie_FINAL.pdf (accessed November 2019).

- Sharpley AN. 1995. Soil phosphorus dynamics: agronomic and environmental impacts. *Ecological Engineering* **5**:261-279.
- Schachtman DP, Reid RJ, Ayling SM. 1998. Phosphorus uptake by plants: from soil to cell. *American Society of Plant Physiologist*. <https://doi.org/10.1104/pp.116.2.447>.
- Schipper W, Klapwijk A, Potjer B, Rulkens WH, Temmink BG, Kiestra FDG, Lijmbach ACM. 2004. Phosphate recycling in the phosphorus industry. *Phosphorus Research Bulletin* **15**:47-51.
- Scholz RW. 2018. Foreword: Phosphorus recycling – mending a broken biogeochemical cycle. *Phosphorus recovery and recycling*. Springer, Japan.
- Slavičková K, Slaviček M. 2013. *Vodní hospodářství obcí 1: úprava a čištění vody*. ČVUT, Praha. ISBN: 978-80-01-05390-4.
- Smil V. 2000. *Feeding the world: a challenge for the 21st century*. Cambridge. ISBN: 0-262-19432-5.
- Stark K, Plaza E, Hultman B. 2006. Phosphorus release from ash, dried sludge and sludge residue from supercritical water oxidation by acid or base. *Chemosphere* **62**:827-832.
- Steen I. 1998. *Phosphorus availability in the 21 st century: management of a nonrenewable resource*. British sulphur publishing.
- Šyc M, Kruml M, Pohořelý M, Svoboda K, Punčochář M. 2016. *Recyklace fosforu z popelu po spalování čistírenských kalů*. Ústav chemických procesů AV ČR. Ústav energetiky VŠCHT. Praha.
- Theodorou ME, Plaxton WC. 1993. Metabolic adaptations of plant respiration to nutritional phosphate deprivation. *Plant Physiology* **101**:339-344.
- Tlustoš P et al. 2012. *Monitoring kvality popelů ze spalování biomasy*. Česká zemědělská univerzita, Praha. ISBN: 978-80-213-2327-8.
- Tlustoš P, Ohecová P, Kaplan L, Száková J, Habart J. 2014. *Aplikace popelů ze spalování biomasy na zemědělskou půdu*. Česká zemědělská univerzita, Praha. ISBN: 978-80-213-2514-2.
- Turner BL, Cade-Menun BJ, Condrom LM, Newman S. 2005. Extraction of soil organic phosphorus. *Talanta* **66**:294-306.
- Van Kauwenbergh SJ. 2010. *World phosphate rock reserves and resources*. U.S.A., Alabama. ISBN 978-9-88999-167-3.
- Vassilev SV, Baxter D, Andersen LK, Vassileva ChG. 2013. An overview of the composition and application of biomass ash.: Part 2. Potential utilisation, technological and ecological advantages and challenges. *Fuel* **105**:19-39.

Vega LY, López L, Valdés CF, Chejne F. 2019. Assessment of energy potential of wood industry wastes through thermochemical conversions. *Waste Management* **87**:108-118.

WBA global bioenergy statistics 2018. World Bioenergy Association. Available from www.worldbioenergy.org (accessed November 2019).

Wu Y, Luo J, Zhang Q, Aleem M, Fang F, Xue Z, Cao J. 2019. Potentials and challenges of phosphorus recovery as vivianite from wastewater: A review. *Chemosphere* **226**:246-258.

Yli-Halla M, Schick J, Kratz S, Schnug E. 2016. Determination of plant available P in soil. *Phosphorus in agriculture: 100 % zero*: 63-93. Springer science business media Dordrecht.

Zhao Y, Ren Q, Na Y. 2019. Potential utilization of phosphorus in fly ash from industrial sewage sludge incineration with biomass. *Fuel Processing Technology* **188**:16-21.

Zhang Q, Song Y, Wu Z, Yan X, Gunina A, Kuzyakov Y, Xiong Z. 2020. Effects of six-year biochar amendment on soil aggregation, crop growth and nitrogen and phosphorus use efficiencies in a rice-wheat rotation. *Journal of Cleaner Production* **242**: 118435.

Zhang X, Lin H, Hu B. 2018. The effects of electrocoagulation on phosphorus removal and particle settling capability in swine manure. *Separation and Purification Technology* **200**:112-119.

Zheng J, Chen J, Pan G, Liu X, Zhang X, Li L., Bian R., Cheng K, Jinwei Z. 2016. Biochar decreased microbial metabolic quotient and shifted community composition four years after a single incorporation in a slightly acid rice paddy from southwest China. *Science of the Total Environment* **571**:206-2017.

Zhong H, Kim YN, Smith C, Robinson B, Dickinson N. 2017. Seabird guano and phosphorus fractionation in a rhizosphere with earthworms. *Applied Soil Ecology* **120**:197-205.