

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Zemědělská fakulta

Studijní program: N4101 Zemědělské inženýrství

Studijní obor: Agroekologie

Zadávací katedra: Katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Digestát bioplynové stanice jako účinný prostředek k zlepšení
fyzikálních vlastností kambizemí

Vedoucí diplomové práce: prof. Ing. Ladislav Kolář, DrSc.

Autor práce: Bc. Michal Kašpar

České Budějovice, duben 2013

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Michal KAŠPAR**
Osobní číslo: **Z11747**
Studijní program: **N4101 Zemědělské inženýrství**
Studijní obor: **Agroekologie**
Název tématu: **Digestát bioplynové stanice jako účinný prostředek k zlepšení fyzikálních vlastností kambizemí**
Zadávací katedra: **Katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

Cíl práce: Na základě experimentálních dat vyhodnotit možnost využití digestátu z bioplynových stanic k zlepšení fyzikálních vlastností půd genetického půdního typu kambizemě.

Literární přehled: Provést k dané problematice literární rešerši ze zahraniční literatury bez užití nepotvrzených informací z internetu. Využít také publikací členů katedry k této výzkumné práci.

Materiál a metody: Proveďte experiment s digestátem českobudějovické bioplynové stanice v Hosíně na kambizemi kyselé v pokusné lokalitě Lišov a sledujte změny fyzikálních vlastností této půdy po aplikaci různých dávek digestátu.

Výsledky a diskuse: Zhodnoťte výsledky vlastní práce a porovnejte je s údaji, získanými ze studia literatury.

Závěr: Formulujte závěr jako stručné doporučení pro praxi.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**
Rozsah pracovní zprávy: **50 stran textu vč. tabulek**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

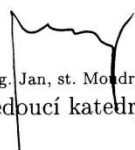
Publikace prof. Kužela a prof. Koláře - budou předány diplomantovi.
Straka F.: Bioplyn. GAZ Říčany, 2010.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Ladislav Kolář, DrSc.**
Katedra aplikovaných rostlinných biotechnologií

Datum zadání diplomové práce: **28. února 2013**
Termín odevzdání diplomové práce: **30. dubna 2013**


prof. Ing. Miloslav Šoch, CSc.
děkan

JIHOČESKÁ UNIVERZITA
V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA
studijní oddělení
Studentská 13 ④
370 05 Budějovice
L.S.


prof. Ing. Jan, st. Moudrý, CSc.
vedoucí katedry

V Českých Budějovicích dne 1. března 2013

Poděkování

Rád bych touto cestou vyjádřil své poděkování prof. Ing. Ladislavu Kolářovi, DrSc. za jeho cenné připomínky, trpělivost a ochotu při vedení mé diplomové práce. Bez této pomoci bych se při psaní práce neobešel.

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně na základě vlastních zjištění a za pomoci uvedené literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě, elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejich internetových stránkách.

V Českých Budějovicích dne 2. 4. 2013

.....
Bc. Michal Kašpar

Abstrakt

V předložené diplomové práci je teoretická část pouhým přehledem základních informací o anaerobní digesci, tedy o výrobě bioplynu, principech jeho vzniku, chemickému složení, vlastnostech a o požadavcích na substrát, z kterého ve fermentorech bioplynových stanic bioplyn vzniká. V další části teoretického oddílu se práce zabývá digestátem a půdami, protože cílem mé práce je sledování možnosti využití odpadu z fermentorů BPS, digestátu ke kompostování a k zlepšení fyzikálněchemických vlastností těžkých půd.

Ve vlastní experimentální práci bylo dokázáno, že digestát je nikoliv organické, ale slabé minerální hnojivo dusíkaté, velmi zředěné, funkci organického hnojiva neplní, protože jeho organická hmota je příliš stabilní. To však lze úspěšně využít při aplikaci digestátu do kompostu – je tam šetrným provzdušňovadlem, šetří ztráty tepla a komposty mají vyšší hodnotu T. Hodí se i k aplikaci do půdy – nikoli jako organické hnojivo, ale jako zlepšovač vodně-vzdušného režimu půd, zvláště těžkých.

Klíčová slova:

Bioplyn – digestát – komposty - těžké půdy – zlepšení fyzikálního stavu

Annotation

In the submitted diploma thesis the theoretical part is just an overview of basic information concerning anaerobic digestion, and thus about biogas production, principles of its origin, chemical composition, properties and requirements regarding the soil out of which the biogas comes into existence in fermenter biogas stations. The other part of the theoretical section deals with digestate and types of soil since the aim of my thesis is the monitoring of possibilities how to utilize the waste from BGS fermenters, digestate for composting and how to improve physical-chemical properties of heavy soils.

It was proved in the experimental thesis itself that the digestate is not organic fertiliser, on the contrary it is weak mineral fertiliser, highly diluted, and it does not fulfil the role of organic fertiliser because its organic substance is too stable. However, it can be successfully used during the digestate application into the compost – it is earth-friendly and airy substance, it prevents heat leakage and the compost has higher T-value. It is suitable for the application into soil – not as an organic fertiliser but for the improvement of water-air mode of soils, especially those heavy ones.

Keywords

Biogas - digest - compost - heavy soils - improving the physical state

Obsah:

| | | |
|---------|--|----|
| 1 | Úvod..... | 9 |
| 2 | Literární přehled..... | 10 |
| 2.1 | Bioplyny z organické hmoty | 10 |
| 2.1.1 | Úvod..... | 10 |
| 2.1.2 | Terminologie | 10 |
| 2.1.3 | Principy tvorby bioplynu | 22 |
| 2.1.3.1 | Obecné procesy vedoucí ke vzniku bioplynu | 22 |
| 2.1.3.2 | Přehled biochemických principů tvorby methanu | 27 |
| 2.1.3.3 | Praktické aspekty života methanogenních mikroorganismů | 30 |
| 2.1.3.4 | Chemická složení substrátů pro biomethanizaci..... | 32 |
| 2.1.4 | Chemické složení bioplynu | 35 |
| 2.1.4.1 | Majoritní složky v bioplynech | 36 |
| 2.1.4.2 | Minoritní složky v bioplynech..... | 37 |
| 2.1.4.3 | Korozní vlastnosti bioplynů..... | 44 |
| 2.1.4.4 | Bioplyn a životní prostředí | 44 |
| 2.2 | Digestát | 46 |
| 2.3 | Půda..... | 47 |
| 2.3.1 | Charakteristika půdy | 47 |
| 2.3.2 | Funkce půdy | 47 |
| 2.3.3 | Chemické složení půd | 48 |
| 2.3.3.1 | Fáze plynná | 49 |
| 2.3.3.2 | Fáze kapalná | 50 |
| 2.3.3.3 | Pevná fáze půdy | 51 |
| 2.3.4 | Základní charakteristiky některých půdních typů | 52 |

| | | |
|---------|--|----|
| 2.3.5 | Ochrana půdy – protierozní opatření..... | 54 |
| 2.3.5.1 | Vodní eroze..... | 54 |
| 2.3.5.2 | Větrná eroze..... | 55 |
| 3 | Experimentální část..... | 56 |
| 3.1.1 | Úvod..... | 56 |
| 3.1.2 | Metodika | 58 |
| 3.1.3 | Výsledky a diskuze | 60 |
| 4 | Závěr | 64 |
| 5 | Použitá literatura: | 65 |

1 Úvod

Bioplynové stanice se staví téměř horečně, bioplyn je jednoznačně přínosem, dostatek levně dostupné biomasy v blízkosti BPS už začíná být problémem. Největším problémem je však odpad z BPS, digestát. U nás většina informátorů tvrdí, že je to výborné organické hnojivo. MZe ČR jej dokonce jako organické hnojivo zařadilo.

V cizině tento názor je zdrojem kritiky, fugát se považuje za zředěné hnojivo minerální, převážně dusíkaté a pevná fáze, separát, se zkouší po extrakci horkou vodou peletovat na ekologicky čisté pevné biopalivo (systém IFBB Wachendorf et al., Německo).

Já ve své práci řeším malý příspěvek – sleduji možnost využití tohoto digestátu jako kompostovací přísady a prostředku ke zlepšení fyzikálních vlastností těžkých půd.

2 Literární přehled

2.1 Bioplyny z organické hmoty

2.1.1 Úvod

Bioplyn a bioplynové systémy tvoří energetické zdroje, které jsou nezbytné pro ochranu a tvorbu životního prostředí. Fosilní paliva mají stále dominantní postavení na trhu s energiemi, ale bioplyn má na rozdíl od nich neomezené vyhlídky pro budoucí využití. Bioplynové systémy mají značnou výhodu a to, že pracují jako plně obnovitelné energetické zdroje transformující i spolu využívající solární energii. Tyto systémy a jejich veškeré technologie můžeme řešit jako ekologicky příznivé procesy, což je například zpracování substrátů bohaté na síru. [STRAKA, DOHÁNYOS 2006]

2.1.2 Terminologie

V posledních 20. letech termín bioplyn naprosto zobecněl a stal se rozšířeným mezi technickou a odbornou veřejností, ale také synonymem čehosi ekologicky příznivého v majoritní neodborné veřejnosti. Bioplyn začal být, díky popularizačním pokusům masmédií i odborných úrovní, považován za možná že páchnoucí, přesto ale užitečný a ekologicky čistým plynem tvořícím se v živých organismech. Jednoznačná definice bioplynu není známa ani mezi odbornou veřejností. Ačkoliv se toto druhové odlišení jisté skupiny plynů široce využívá, je aplikace daného termínu značně volnou zvyklostí. Bioplyn, jak už nám název napovídá, by měl představovat plyn produkovaný blíže nespecifikovaným biologickým druhem. I tak je velmi rozmanitou skupinou různých plynných zplodin z biologických resp. biochemických procesů. [DOHANYOS, KOSOVÁ, GRAU, 1982]

Jednoduché ale i složitější plynné sloučeniny vznikají při rozkladech i syntézách uskutečňovaných biochemických cest. Ne všechny z těchto plynů a směsí musí být do kategorie bioplyn zahrnovány. [RABBE a sp., 2005]

Jako příklad bioplynu by bylo vhodné uvést atmosférický kyslík. Chemie zná řadu procesů, jak se kyslík může získat. Drtivá většina kyslíku se získává již miliony let z produkce nejrůznějších rostlin od mikroskopických druhů až po rostliny obří a dlouhověké. Nikdo ale kyslík bioplynem nenazývá. Mnoho odborníků, kteří se zabývají mikrobiologií a botanikou by připustili, že se o bioplyn jedná. Dodali by však, že tato kategorizace je neobvyklá přesto, že atmosférický molekulární kyslík vzniká pouze jen v biologických fotosyntetických procesech. [BIOPROFIT, 2007]

Dalším příkladem, který se neřadí mezi bioplyny, i když je biologickým plynným produktem, je oxid uhličitý, který vzniká při ethanolovém kvašení cukrů. [DOHANYOS, MARTAN, 1985]

Pokud zúžíme výběr plynů na všechny hořlavé a jejich směsi, nebude ani tak pojem bioplyn vyhovovat. Vodík, který je biologicky produkován, není sám o sobě klasifikován jako bioplyn. To samé platí i pro hořlavé komponenty jako je například sulfan nebo kyanovodík. I tyto látky mohou též vznikat při biochemických reakcích. [DOAK, FREEDMAN, 1993]

V kompostech a v odplynech z kompostáren byly nalezeny organokové sloučeniny arsenu, antimonu a cínu. V kompostech byly obsaženy methylarsiny v množstvích 175 $\mu\text{g}/\text{kg}$ zatím co v ovzduší kompostáren byla nalezena jen malá část metaloidů v řádech pg/m^3 . [RABBE a sp., 2005]

Termín bioplyn s sebou přinesla až teprve rozvinutá praxe anaerobních postupů pro čištění odpadních vod. Tato technologie se rozšířila od první čtvrtiny 20. století. Až do šedesátých či sedmdesátých let byla v praxi používána pro tento plyn spíše synonyma jako například „kalový plyn“ nebo „čistírenský plyn“. V Německu se do dnes používá označení „Klär gas“. Zde byly v technologických měřících široce aplikovány anaerobní čistící procesy. Mezi bioplyn, který ve většině případů vyhoví všem podmínkám, můžeme zařadit název „bahenní plyn“. Tento druh plynu vzniká v anaerobních prostředích hlubších partií rybníků, močálů a slatin a díky svému vysokému obsahu biologicky vytvořenému methanu je považován za bioplyn. To se ale nedá říci o plynu vulkanického původu, který uniká z bahenních „sopek“ na rašeliništi Soos u Mariánských Lázní. [DOHANYOS, MARTAN, ZÁBRANSKÁ, 1985]

Shrnutí termínu bioplyn byl přiřazen současnou technickou praxí výhradně pro plynný produkt anaerobní methanové fermentace organických látek zaznamenávané pod pojmy vyhnívání, biomethanizace anebo biogasifikace a anaerobní digesce. Také můžeme použít pojem „anaerobní stabilizace kalů“ neboli zkráceně „stabilizace“, která se často aplikuje v technologiích čištění odpadních vod. [STRAKA, DOHÁNYOS 2006]

Bioplynem rozumíme plynnou směs methanu a oxidu uhličitého. V dobře prosperujícím produktu methanogenních mikroorganismů znázorňuje suma CH_4 a CO_2 hodnotu, která se bude velmi blížit 100 % obj., a bude zde převládat obsah methanu. Jelikož se v praxi nemusíme setkat vždy s takto „ideálním“ bioplynem, existují další plyny, které jsou v bioplynu obsaženy. Jsou to například zbytky vzdušných plynů (N_2 , O_2 , Ar), zcela nespotřebované produkty acidogeneze (H_2 , přebytek CO_2) anebo další minoritní a stopové příměsi z předcházejících nebo simultánních reakcí organické hmoty (H_2S , N_2O , HCN, uhlovodíky ale i jejich deriváty, které jsou většinou kyslíkaté, ale i sirné). [DOHANYOS, KOSOVÁ, GRAU, 1982]

Bioprofit uvádí definici bioplynu jako bezbarvý plyn, který obsahuje cca 60% methanu a 40% oxidu uhličitého. Tento plyn může ale také obsahovat nepatrné množství N_2 , H_2S , NH_3 , H_2O , ethan a další nižší uhlovodíky. [BIOPROFIT, 2007]

Mezi bioplyny může spadat i jedna zvláštní kapitola, která představuje plyny samovolně se tvořící ve skládkách odpadů. Ty obsahují biologicky rozložitelné komponenty. Princip je skoro totožný s procesem reaktorové biomethanizace s rozdílem, že složení skládkových plynů bývá mnohem proměnlivější. Musíme brát ale stále v úvahu, že se jedná o velmi podobné plyny, i když někdy se téměř shora zavedené kategorii bioplyn vymykají. S definičními problémy typu co je bioplyn a co již není, se může setkat právě v oboru skládkových plynů. Při analyzování plynného prostředí na starých skládkách se někdy těžko rozhoduje, zda jde o „půdní vzduch“, „půdní vydýchaný vzduch“ resp. "půdní plyn zbylý po respiraci vzduchu“ anebo o „bioplyn“. [DOHANYOS, MARTAN, 1985]

Plyny, které mají vysoké koncentrace methanu anebo ještě vyšší koncentrace oxidu uhličitého a současně s nízkými anebo nulovými obsahy kyslíku je ve většině případů nejlepší vyjmout z kategorie bioplynů i „vzduchu“ a zařadit je k „půdním plynům“. [ARCHER, KIRSOP, 1990]

Mezi bioplyny také nemůže řadit směs vysokoprocenního oxidu uhličitého s vodíkem, který příležitostně vzniká ve větších koncentracích v tzv. kyselých fázích, které předcházejí tvorbě methanu. [CHUDOBA, DOHANYOS, WANNER]

Skládkový plyn můžeme definovat pro ty plyny, které lze odsát nebo navzorkovat z tělesa skládky odpadů ať už mají jen 1% obj. methanu anebo 10% obj. kyslíku. Pokud má skládkový plyn nízký obsah dusíku a velmi nízký až nulový obsah kyslíku při majoritním zastoupení pouze methanu a oxidu uhličitého může se právě svým složením podobat reaktorovým bioplynům. [DOHANYOS A KOL., 1998]

V Anglosaské literatuře v oborech plynárenství, ochrana ovzduší, skládek a odpadového hospodářství je uváděn pro skládkový plyn zkratka LFG = Landfill Gas (skládkový plyn), která vznikla podle jiných „plynárenských“ vzorů LNG = Liquid Natural Gas (kapalný zemní plyn), LPG = Liquid Propane Gas nebo též Liquid Petroleum Gas (propan-butan), SNG = Substitute Natural Gas (náhradní zemní plyn), CNG = Compressed Natural Gas (stlačený zemní plyn), CBM = Coal Bed Methane (zemní plyn z uhelných slojí (karbonský)). [DOHANYOS, MARTAN, ZÁBRANSKÁ, 1985]

Až do přelomu právě uplynulého století, byla terminologie bioplynu celkem jednoduchá a jasná. Díky stále rostoucí eskalaci užívání předpony bio- spolu s normalizační činností a také díky zvyšujícím se vlivem komplikované byrokracie Evropské Unie se začaly tvořit problémy a komplikace. K tomu všemu přispěl i odklon Mezinárodní plynárenské unie (IGU) od problematiky uměle vyráběných plynů, včetně samozřejmě bioplynu, datovaný od roku 2000. [GIJZEN, 1998]

Proto se uplatnila různá hlediska a různá terminologie v zemích EU a v USA a vznikly tím problémy především ze dvou příčin:

- a) Praxe úpravy bioplynu, rozváděné dálkovodní sítí plynu zemního, se rozšířila v některých evropských zemích jako např. v Belgii, Holandsku a Švédsku, a klasifikovala upravený plyn jako „bioplyn“ podle jeho původu i přesto, že se v okamžiku vstupu do plynovodu jedná o plyn odlišný, který obsahuje methan výrazně více, než bioplyn a je také zbavený většiny svých minoritních složek a vlhkosti.
- b) Využívání rozvoje biomasy dřevní, rostlinné, dužnaté nebo zemědělské odpadní v procesech termického zpracování. I tímto způsobem vzniklý plyn můžeme nazývat bioplynem i přes to, že se od bioplynu zásadně diferencuje. [DOHANYOS, MARTAN, 1985]

V dnešní době probíhá evropská unifikace v kompletním oboru výroby plynů z obnovitelných zdrojů, ať už se jedná o biomasu anebo odpady. Mělo by se brát na vědomí, že předpona „bio“ by měla označovat pouze pochody a produkty užívající pouze biologické procesy. Produkty, které vznikly z biologických zdrojů abiotickým postupem jako je například pyrolýza, by rozhodně neměly být označovány předponou „bio“. V tomto případě by bylo vhodné zamyslet se i nad pojmem „biopotraviny“, jelikož žádné potraviny nejsou a ani nikdy nebudou vyráběny z ropy nebo z uhlí. Termín „biovodík“ je oprávněný, protože tento vodík je produkován výhradně biologickou cestou. Za nevhodnou aplikaci můžeme považovat nový termín „biosynplyn“ pro plyny vyrobené z biomasy termickými reduktivními procesy (pyrolýza, parciální oxidace, zplyňování). [ARCHER, KIRSOP, 1990]

Základní údaje o procesu

„Methanizace“ je proces, při kterém anaerobní mikroorganismy rozkládají organické látky za tvorby methanu. Tento výraz je možné používat jak pro anaerobní čištění odpadních vod a anaerobní zpracování různých organických materiálů, tak i pro anaerobní stabilizaci kalů. Nově se též používá formálně upřesňující název, který je naprosto identický „biomethanizace“. [STRAKA, DOHÁNYOS 2006]

Anaerobní proces – methanizace – jedná se o soubor dějů, při kterých se postupně rozkládá směsná kultura mikroorganismů bez přítomnosti vzduchu a substrátu, který je přítomný ve zpracovávaných materiálech jako jsou např. kaly, odpadní vody a organické odpady. Výsledným produktem je „stabilizovaná organická hmota“, která obsahuje narostlou biomasu a plyn obsahující především CH_4 , CO_2 dále také i H_2S , H_2 a N_2 . [DOHANYOS, KOSOVÁ, GRAU, 1982]

Při anaerobním rozkladu těchto organických látek se vyžaduje koordinovanou metabolickou součinnost odlišných mikrobiálních skupin, podle kterých můžeme tento proces rozčlenit na následující fáze: hydrolýzu, acidogenezi, acetogenezi a methanogenezi. [PRICE, CHEREMISIONOFF, 1981]

Hydrolýza – jedná se o rozklad makromolekulárních nerozpuštěných a rozpuštěných organických látek jako jsou např. polysacharidy, lipidy a proteiny na nízkomolekulární látky, které jsou rozpustné ve vodě prostřednictvím extracelulárních hydrolytických enzymů.

Acidogeneze – produkty hydrolýzy se rozkládají na další jednoduché organické látky, především na mastné kyseliny, CO_2 a H_2 pomocí acidogenních bakterií a alkoholy.

Acetogeneze – vytváření kyseliny octové, vodíku a CO_2 z produktů předešlých fází acetogenními bakteriemi, které produkují vodík, dále vytváří kyselinu octovou a CO_2 denitrifikačními a sulfátredukujícími bakteriemi a acetogenní respirace vodíku a CO_2 homoacetogenními bakteriemi.

Methanogeneze – methan se tvoří z kyseliny octové methanogenními a acetotrofními bakteriemi a také z jedhohlíkatých substrátů, a tvorba methanu z CO_2 a H_2 hydrogenotrofními methanogenními bakteriemi. [ARCHER, KIRSOP, 1990]

Při kontinuálním provozu tyto procesy probíhají současně, jinak jsou fáze procesu následné. Jestliže je anaerobní proces technologicky rozčleněn do dvou stupňů, tak v prvním stupni zpravidla probíhá hydrolytická a acidogenní fáze nebo jen hydrolytická. Vzhledem k syntrofyckému vztahu acetogenních bakterií produkujících vodík a methanogenních hydrogenotrofních bakterií nelze zcela úplně prostorově oddělit acetogenezi od methanogenní fáze. [DOHANYOS A KOL., 1998]

Methanizaci dělíme podle teplotního režimu na kryofilní, která je v rozpětí 0 – 5°C, ale není technicky použitelná, jelikož původní termín byl nesprávně používán. Další dělení methanizace je psychofilní (5 – 27°C), mezofilní (27 – 45°C) a termofilní (45 – 60°C). [DOHANYOS A KOL., 1998]

Vstupní materiály

V oborech čištění vod je během procesu potřeba odstranit anebo snížit na akceptovatelnou mez anorganické a organické látky, které obsahují materiály přiváděné do procesu. Anaerobní mikroorganismy využívají tyto anorganické a organické látky jako zdroj uhlíku a jako energie anorganických živin ústí do biochemických reakcí a můžeme je tedy považovat za substrát. [STRAKA, DOHÁNYOS 2006]

Pokud je značná část substrátu v rozpuštěné formě, tak se jedná o odpadní vody, pokud je ale substrát ve formě suspenze tuhých látek ve vodě, jedná se o kal. Může se jednat i o materiál, který je v pevném stavu, ale obsahuje nepatrné množství vody. To můžeme pozorovat např. u organické frakce tuhého komunálního odpadu nebo odlišné druhy organických odpadních materiálů ze zemědělství a průmyslu. [ARCHER, ROBERTSON, PECK, 1988]

Odpadní vody jsou charakteristické organickým znečištěním převažující v koloidní nebo rozpuštěné formě s odlišným obsahem suspendovaných látek. Odpadní vody můžeme dělit podle hlavního charakteru znečištění jako je např. odpadní vody glycidické nebo se značným obsahem lipidů či proteinů. Dále můžeme odpadní vody dělit podle druhu průmyslu, ve kterém jsou produkovány. Jedná se o cukrovarnické, škrobárenské, pivovarské, vody z průmyslu papíru, celulózy apod.

Surové kaly jsou vodné suspenze anorganických a organických látek, u kterých neproběhl žádný proces stabilizace (aerobní, anaerobní, chemická, radiační stabilizace apod.). [CHUDOBA, DOHANYOS, WANNER]

Tyto kaly lze také dělit z hlediska původu na komunální, průmyslové a kejdy z velkochovů hospodářských zvířat a na surové kaly. [DOHANYOS, KOSOVÁ, GRAU, 1982]

Surové kaly komunální, které vznikají z čistíren odpadních městských vod a mohou obsahovat kaly terciální, primární a biologický. Na čistírnách odpadních vod z veřejných kanalizací je díky používaným technologiím surový kal vytvářen jako směs biologického a primárního kalu, v případech zavedení terciárního čištění odpadních vod i ve směsi s tímto kalem. Tuto směs surových kalů můžeme označit jako tzv. směsný surový kal, který je v podstatě i biologický kal vytvářený na ČOV bez primární sedimentace. [DOHANYOS, MARTAN, 1985]

Surové kaly průmyslové a zemědělské vychází z výrobních technologických procesů a zemědělských velkovýrob. Jsou označovány podle těchto procesů či výrob jako je např. zbytky z fermentačních výrob, kejda prasat, destilační zbytky, exkrementy hovězího dobytka nebo drůbeže. Produktem mohou být také čištění odpadních průmyslových vod, které zahrnuje technologické procesy primární sedimentace, chemického nebo biologického čištění odpadních vod. [ARCHER, KIRSOP, 1990]

Další hledisko dělení surových kalů je dávkování vstupního materiálu. To můžeme členit na kontinuální proces, který se používá především při anaerobním čištění odpadních vod a semikontinuální proces, který je používán jen u některých procesů anaerobní stabilizace kalů. [ARCHER, ROBERTSON, PECK, 1988]

Produkty

Bioplyn, který byl dříve označován jako kalový plyn, je plynným produktem při zpracování kalů i anaerobních procesech čištění odpadních vod. V dnešní době je již tento termín plně vžitý v běžném životě ale i v ostatních vědních oborech. [DOHANYOS, KOSOVÁ, GRAU, 1982]

Mezi další produkty anaerobní stabilizace kalů patří kromě bioplynu i anaerobně stabilizovaný kal, popřípadě kalová voda a další semiprodukty. [CHUDOBA, DOHANYOS, WANNER]

Stabilizovaný kal jeho složení je především z anorganického a organického podílu tuhých látek, které nejsou dále biologicky rozložitelné a ze vzniklé anaerobní biomasy. Charakteristické u stabilizovaného kalu je především jeho nepřítomnost výrazného zápachu. Barva tohoto kalu v městských ČOV je tmavé až černé barvy, ale můžeme se vyskytovat i kal, který má světlejší barvy. To může značit především nedostatečnou stabilizaci. Stabilizace kalů a jejich tzv. technicky dosažený stupeň, může být charakterizován procentuálním snížením obsahem organických látek ve stabilizovaném kalu, kromě toho pak specifickou denní produkcí bioplynu, obsahem mastných kyselin a lipidů v kalu, hodnotou redox potenciálu apod. Jednoduché kritérium, kterým určíme stupeň anaerobní stabilizace kalu, dosud neexistuje. Stabilizovaný kal je nejdříve zahušťován a odvodněn a posléze ho můžeme používat k hnojení, rekultivaci anebo zvolit likvidační koncovku, např. spalování nebo skládkování. [DOHANYOS, ZÁBRANSKÁ, 1988]

Kalová voda je kapalná fáze, která zbyde po separaci stabilizovaného kalu. Její kvalita závisí na typu anaerobní stabilizace, jejím stupni, druhu zpracovávaných kalů a na kapacitě a účinnosti separačních zařízení. Kalová voda obsahuje neustále velká množství organických a anorganických látek, jako jsou např. mastné kyseliny, NH_4HCO_3 a suspendované látky. Maximální koncentrace suspendovaných látek v kalové vodě je 10 g/l, pokud je koncentrace vyšší, jedná se o kalovou suspenzi. Proto je nezbytné kalovou vodu následně dočistit nebo jinak zpracovat. [GIJZEN, 1998]

Zde bychom se měli pozastavit a zmínit se o dalších dvou produktech či semiproduktech anaerobní stabilizace kalů. Hovoříme o kalovém stropu a kalových sedimentech. [DOHANYOS, MARTAN 1985]

Kalový strop je produkován převážně flotace schopnými látkami surového kalu, jako je olej, tuk, korek, štětiny, peří apod., které se nepodařilo zachytit v předchozích technologických procesech čištění odpadních vod. Četnější množství plovoucích a vzplývajících látek by mělo být z kalů odstraněno před vlastním procesem anaerobní fermentace. Kalový strop z plovoucích látek by mohl způsobit provozní potíže v reaktorových nádržích. [JENÍČEK, DOHANYOS, 1989]

Sedimenty jsou tvořeny především materiály, které mají vyšší specifickou hmotnost, jako je písek, šterk, škvára apod. Ty se shromažďují převážně v 1. stupni methanizačních nádrží v důsledku chybného technologického provozu těchto nádrží, resp. jako výsledek nesprávné funkce předchozích technologických stupňů čištění. Sedimenty mohou zřetelně snížit využitelnou kapacitu stabilizačních nádrží. [DOHANYOS, ZÁBRANSKÁ, 1995]

Další produkt anaerobního čištění odpadních vod, který vzniká po oddělení vyčištěné odpadní vody, je **přebytečný anaerobní kal**. Ten vzniká jako koncentrát vzniklé biomasy, za určitých podmínek nerozložitelné organické hmoty a minerálních usazenin z anaerobních reaktorů. Další zpracování tohoto kalu je shodné jako u stabilizovaného kalu. Závislost kvality anaerobního kalu spočívá na složení substrátu a typu anaerobního reaktoru. [DOHANYOS A SPOL., 1998]

Zařízení pro anaerobní procesy

Reaktory, ve kterých se odehrává anaerobní proces, dělíme podle způsobu kultivace biomasy do dvou hlavních skupin:

1. „mokrý“ fermentace s koncentrací sušiny do 15 – 20 %, která využívá reaktory:
 - a) s biomasou v suspenzi
 - b) s imobilizovanou biomasou
2. „suchá“ fermentace s koncentrací biomasy nad 15 – 20 %, s využitím speciálních reaktorů:

ad a) Reaktory s biomasou v suspenzi

Z technického hlediska se jedná o reaktory směšovací. Obsah reaktoru se zpravidla míchá a zahřívá. Můžeme sem zařadit anaerobní stabilizační nádrže. Dříve byly označovány jako vyhnívací nádrže pro anaerobní stabilizaci kalů. Jsou vyznačovány jako uzavřené nádrže s pevným stropem, plynovým prostorem s jímáním bioplynu a provozní hladinou kalu. Provoz je buď samostatný, nebo ve dvoustupňovém uspořádání. První stupeň je především technologický, kde probíhá míchání a ohřívání, v druhém stupni pak probíhá funkce technologická, eventuálně i separační. [CHUDOBA, DOHANYOS, WANNER]

Efektivnost čištění odpadních vod ve směšovacíh reaktorech je pouze v případě vysoce koncentrovaných odpadních vod, které vyžadují dlouhé doby zdržení. Separaci biomasy, jejího zařazení a vrácení do reaktoru dosáhneme tehdy, zvýšíme-li dobu zdržení biomasy ve srovnání s kapalnou fází a zlepšením účinnosti. Tento proces označujeme jako *anaerobní aktivace* a je velmi závislá na separovatelnosti biomasy. Oddělení biomasy od kapalné fáze můžeme provést různými způsoby separace (dosazovací nádrže, membránové ultrafiltrace, strojní odvodňování). [DOHANYOS, MARTAN, ZÁBRANSKÁ 1985]

ad b) Reaktory s imobilizovanou biomasou

Tyto anaerobní reaktory se vyznačují tím, že doba zdržení biomasy je výrazně vyšší, než doba zdržení kapaliny a je na ní nezávislá. Tím je poskytnuto dosažení a udržení vysoké koncentrace anaerobní biomasy v reaktoru. Dalším společným znakem je postupný tok odpadní vody. Podle způsobu imobilizace biomasy lze anaerobní reaktory dělit na:

- reaktory s biomasou ve formě narostlého biofilmu na povrchu inertního nosiče
- reaktory s agregovanou biomasou [GIJZEN, 1998]

Biofilmové reaktory z hlediska uspořádání náplně členíme na:

- *reaktory s pevnou náplní*
 - a) s průtokem zdola nahoru – v tomto reaktoru je náplň volně ložená, biomasa se z větší části nalézá ve formě suspenze v místech mezi náplní v dolní části reaktoru a dále ve formě biofilmu.
 - b) s průtokem od shora dolů – i v tomto reaktoru je náplň volně ložená, biomasa je z převážné části ve formě biofilmu, pouze nepatrná část je ve formě suspenze v mezerách náplně, nebo pokud je náplň organizovaná ve formě souvislých kanálků nebo trubek – trubkový reaktor – biomasa se nachází pouze ve formě biofilmu.
- *reaktory s pohyblivou náplní* – anaerobní disky rotační
- *reaktory s náplní ve vznosu* – s expandovaným nebo fluidním ložem [JENÍČEK, DOHANYOS, 1989]

Reaktory s agregovanou biomasou můžeme dělit na:

- s vnitřním separátorem bioplynu a biomasy,
- s vnějším separátorem biomasy,
- přepážkové reaktory.

Biomasa agregovaná ve formě granulí má nejvhodnější vlastnosti.

Existuje řada dalších variant založených na kombinaci některých konstrukčních uspořádání výše uvedených reaktorů. Nejznámější je vztah biofilmové a agregované biomasy v hybridním reaktoru, kde se nachází ve spodní části prostor pro kalový mrak a v horní části je umístěna náplň. Tato náplň funguje jako nosič biomasy, především methanogenních organismů, a také jako separátor biomasy, kapalné fáze a bioplynu. [PRICE, CHEREMISIONOFF, 1981]

Návrhy odborných termínů pro anaerobní proces, které jsou zde uvedeny, jsou ve shodě s termíny uváděnými v zahraniční literatuře. Ty se objevují v některých publikacích a monografiích u nás. [DOHANYOS, MARTAN, ZÁBRANSKÁ 1985]

Reaktory pro suchou fermentaci

V této skupině reaktorů se objevují reaktory zpracovávající materiály se sušinou nad 15 – 20 % a zhruba stejná sušina je udržována i uvnitř reaktoru. Podle konstrukčního hlediska se jedná o typy

- a) nádrže válcovitého tvaru ve svislé, šikmé nebo ležaté poloze, která pracuje kontinuálně na principu pístového toku. Reaktory jsou opatřeny zařízením, které umožňuje nucený pohyb fermentační směsi v reaktoru. Inokulace se zpravidla provádí recyklací části zfermentovaného materiálu se vstupujícím.
- b) nádrže ve tvaru ležatého hranolu, který pracuje v semikontinuálním režimu. Reaktor se naplní substrátem, smíchaným s inokulem, což je část stabilizovaného materiálu, plynotěsně se uzavře a po ukončení fermentačního cyklu se vyklidí a opět se naplní novým substrátem. [DOHANYOS, KOSOVÁ, GRAU, 1982]

Reaktor pro anaerobní stabilizaci slamnatého hnoje je zvláštní typ anaerobních reaktorů pro „suchou“ fermentaci. Jedná se o ocelovou klec, která je umístěna na betonové podložce, do které se uloží slamnatý hnůj, nato se plynotěsně přikryje ocelovým zvonem a po skončení fermentačního cyklu se celý proces opakuje. Slamnatý hnůj obsahuje dostatečné množství potřebných mikroorganismů, a proto u těchto reaktorů není potřebná inokulace. [CHUDOBA, DOHANYOS, WANNER]

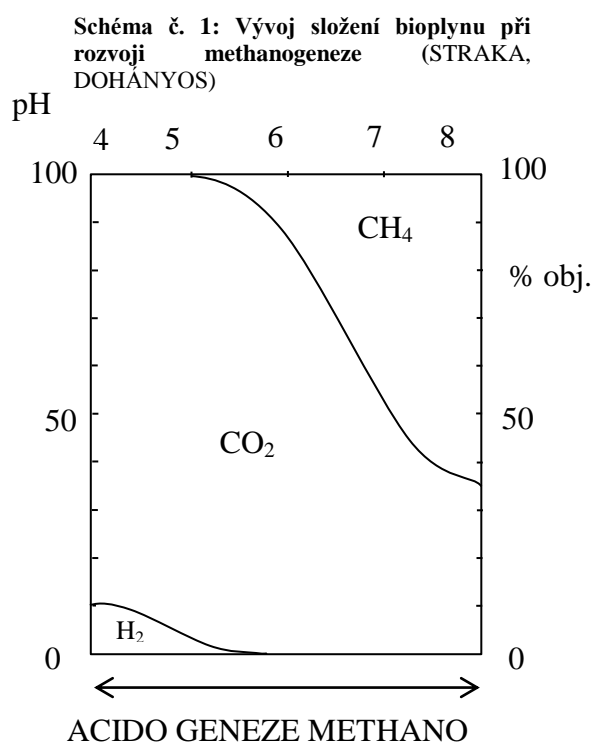
2.1.3 Principy tvorby bioplynu

2.1.3.1 Obecné procesy vedoucí ke vzniku bioplynu

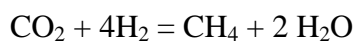
Methanová fermentace musí být vždy posuzována jako soubor na sebe navazujících procesů, kde vlastní methanogeny prezentují pouze poslední článek v řetězci biochemické konverze. [ARCHER, ROBERTSON, PECK, 1988]

Rozklad organické hmoty, alespoň tedy její prvé fáze, nejsou prováděny vlastními methanogeny a začínají mnohdy ještě v přítomnosti kyslíku. U makromolekulárních látek obzvláště typu polysacharidů, lipidů a proteinů mohou hydrolytické rozklady probíhat jak v přítomnosti, tak i v nepřítomnosti vzduchu, činností fakultativních anaerobů a poté i ryzích anaerobů v kyselinotvorné (acidogenní) fázi. Jednoduché cukry a alifatické karbonové kyseliny vznikají převážně z primárních štěpení polysacharidů, hydrolýz triglyceridů i hydrolýzy a deaminace peptidů. Tyto jednoduché cukry, alkoholy a nižší alifatické kyseliny jsou společenstvy dalších acidogenních a tzv. syntrofních mikroorganismů dále upraveny na kyseliny s kratšími řetězci, alkoholy a plyny zastoupeny zejména oxidem uhličitým a vodíkem. Jelikož je tato fáze, nazývaná také jako „kyselá“, uskutečňována mikrobiálními společenstvy, která mohou provádět činnost i v naprosto bezkyslíkatém prostředí, tvoří se v jejím průběhu podmínky pro současný rovnovážný rozvoj symbiotických methanogenů, přičemž i primární hydrolytické procesy se následně realizují v plně anaerobních podmínkách. [ARCHER, KIRSOP, 1990]

Početné hydrolitické a acidogenní mikroorganismy, které představují fakultativní anaeroby a jsou schopny činnosti, v přítomnosti i nepřítomnosti kyslíku, která poměrně rychle zajistí vytvoření plně anaerobního prostředí, ve kterém se dále mohou rozvíjet také methanogeny. Oba hlavní substráty, důležité pro tvorbu methanu, produkuje acidogen. Jedná se o substráty kyseliny octové, která se zpracovává na methan tzv. acetotrofními methanogeny a směs vodíku a oxidu uhličitého, která je rychleji přeměněna na methan hydrogenotrofní methanogeny. Úplné vymizení vodíku z produkovaného bioplynu způsobují rychle se generující hydrogenotrofy. (schéma č.1)



Pokud dojde k narušení rovnováhy mezi acido a methanogeními procesy, svědčí to o objevení se vodíku v bioplynu. Rovnováha je obvykle provázena i poklesem pH a může mít početné příčiny dané například přetížením reaktoru, inhibicí činnosti hydrogenotrofních bakterií anebo nevhodnou skladbou substrátu. Nezastupitelnou úlohu při trávení přežvýkavců mají právě tyto methanogenní bakterie. Hydrolýza celulózy a hemicelulózy, které jsou obsaženy v jejich krmivu, je doprovázena značným vývojem plynů, především vodíku a CO₂. Při těchto procesech zabezpečují souběžně hydrogenotrofní methanogeny významnou redukci objemu vzniklých plynů v teoretickém poměru 1 : 5. [GIJZEN, 1998]



Pokud pronikne aktivní kyslík do trávicího systému, může vyvolat intoxikaci hydrogenotrofů, z čehož resultuje zpomalení shora uvedené biomethanizace. Fatální stavy nadýmání a nezbytnost veterinárního zákroku může způsobit nemethanizovaná směs CO_2 a vodíku. Skot produkuje v normálním stavu z tzv. enterické fermentace značné objemy methanu, které intenzivně přispívají k podílu emisí „skleníkových plynů“ řazené mezi antropogenní emise. [BRYANT, 1974]

Postup procesu anaerobní fermentace postupuje přes několik stádií, která ve většině technických zařízení probíhají simultánně. Pokud dosáhne stádium tzv. stabilizované methanogeneze jedná se o dlouhodobě udržovanou rovnováhu mezi navazujícími procesy, hlavně pak mezi procesy acidogenními a methanogenními. [ARCHER, KIRSOP, 1990]

Typickým rysem probíhající methanogeneze je zhruba neutrální pH. Relativně nízké pH, v rozmezí 4 - 5,8 může být v kulturách, kde jsou aktivní jen acidogeny. Při rozvoji methanogenů pak následuje vzestup pH do oblastí 6,0 – 7,0 i výše. Avšak některé druhy methanogenů mohou být aktivní v biologicky silně alkalických prostředích s pH 8 – 9. [KASALI, SENIOR, 1989]

Methanogeny můžeme rozlišit i podle jejich požadavků na teplotu prostředí. Podobně je to i u jiných mikrobiologických specií. [GIJZEN, 1998]

Chladnomilné mikroorganismy jsou v současné technické a technologické praxi jen málo významné, jelikož jejich kultivační neboli produkční rychlosti jsou nízké. Absolutní většina reaktorových procesů se dnes uskutečňuje v pásmu středních teplot v rozmezí přibližně 25 – 39°C. Nejvýkonnější jsou v produkci plynu organismy termofilní, které se množí v teplotách od 40°C do 55°C ale i ve vyšších teplotách. [WOHLT, FROBISH, DAVIS, BRYANT, MACKIE, 1990]

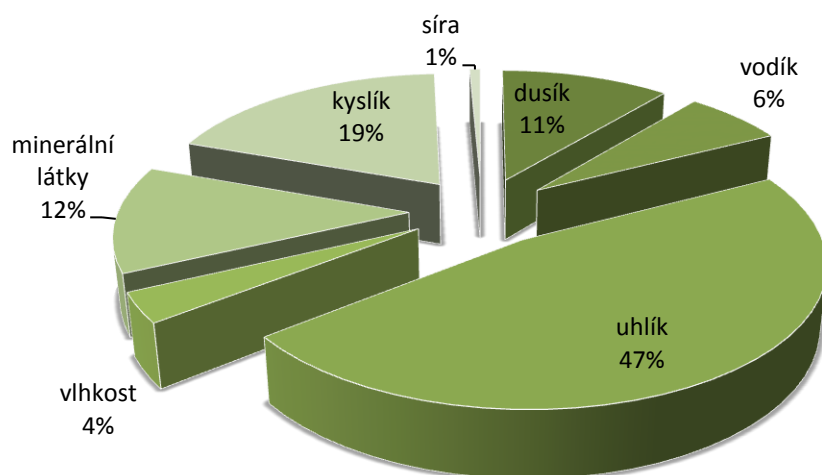
Původně se předpokládala značně pestrá paleta látek, ze které jsou methanogeny schopny methan vyrábět. Nejnovější výzkumy ale ukazují, že tyto mikroorganismy jsou ve výběru substrátů značně specializované. Hlavními zdroji methanu jsou dokázány jen kyselina octová a směs CO_2 a H_2 . Postupy, které směřují od vyšších karbonových kyselin až ke kyselině octové, jsou pokrývány činností především sytrofních acidogenů, které krátí řetězce karbonových kyselin za tvorby vodíku a oxidu uhličitého a homoacetogenů. [BRYANT, 1974]

Majoritní podíl methanu z rozkladu polysacharidů, většinou celulóзовých typů, pochází především z běžných organických substrátů, jako jsou odpady, rostlinná biomasa anebo různé kaly. Tuky excelují ve vysoké výtěžnosti bioplynu, nicméně i přes to nebývají ve fermentované surovině většinou zastoupeny. [ARCHER, KIRSOP, 1990]

I přes to, že jsou proteiny dobře rozkládány, jejich podstatný problém je obsah dusíku a síry v prvotních strukturách. Tato síra se následně dostává do bioplynu v absolutní většině jako sulfan (H_2S) a může být pak počátkem problémů., [DOHANYOS A KOL, 1998]

Daleko větší problémy než síra, způsobuje dusík, který je při anaerobní fermentaci proteinů organicky vázaný. V proteinech jsou obsahy dusíku řádově vyšší než obsahy síry a tak dusík je v anaerobních procesech převáděn do formy amonných solí. Pokud dojde v reakčním prostředí ke zvýšení buď koncentrace amonných iontů nebo pH, mohlo by dojít k významnému zbrzdění fermentačních pochodů toxickými vlivy volného, nedisociovaného amoniaku. [STRAKA, LAU, 1996]

Obr. č. 1: Elementární složení masokostní moučky (STRAKA, DOHÁNYOS)



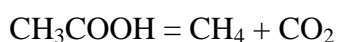
Jelikož tvorba methanu je proces rovnovážný, ve kterém spolupracují acidogenní a methanogenní organismy, vyprodukovaný methan není čistý, ale bioplyn je pokaždé směsí methanu a oxidu uhličitého. V rozmezí 50 – 85 % obj. se pohybují obsahy methanu a ve zbytku složení do 100 % je tvořen oxidem uhličitým. Jen ten nejkvalitnější bioplyn obsahuje jen malou část procenta dusíku, prakticky žádný vodík a ani žádný kyslík. [ARCHER, KIRSOP, 1990]

Lignin, který je obsažen v přírodních materiálech, není v biomethanizaci konvertován vůbec, a prochází celým procesem v podstatě nedotčen. [SRIVASTAVA, CONRAD, FANNIN, ISSACSON, 1989]

Na závěr je nutné dodat, že zdaleka ne pokaždé musí celý rozkladný proces probíhat v řetězci tvořeném bakteriemi a podobnými organismy. Mnohem často se zúčastňují hydrolytických rozkladných procesů vyšší a mnohem komplikovanější organismy. Velmi aktivní v zaživacích traktech jsou prvoci z kmene nálevníků. Odhadovaný podíl prvoků na hydrolýze rostlinné stravy u přežvýkavců je až 34 %. V bachorových obsazích byli zpozorováni i bičíkovci. [GIJZEN, 1998]

2.1.3.2 Přehled biochemických principů tvorby methanu

V posledních třiceti letech jsou biochemické procesy, které probíhají v kulturách methan produkujících mikroorganismů, předmětem velmi intenzivního výzkumu. Stále jsou objevována nová biologická individua, to se stává díky hlubší separaci směsných symbiotických kultur na stále četnější počet jednotlivých druhů, které vytvářejí přírodní bakteriální agregáty. Jako jednoduché a úplné řešení by měla být chápána skutečnost, že jako většinové zdroje methanu byly prokázány jen kyselina octová a oxid uhličitý s vodíkem. Ale rozklad kyseliny octové na methan již není tak jednoduchý, jak se zdá podle reakčního schématu:



Methan a oxid uhličitý, v poměru blízkém ekvimolárním výtěžkům, vzniká, pokud je kyselina octová přeměňována acetotrofními methanogeny. Hledání původu methanu jako finálního produktu je velmi překvapující. Z methylové skupiny kyseliny octové pramení pouze 86 % CH_4 a dalších 14 % je z uhlíku karboxylu. Toto bylo objeveno pro druh *Methanosarcina barkerii*, který je typickým acetotrofem. U této bakterie bylo též dokázáno, že menší podíl methanu z celku, je produkován také z methanolu a vodíku a dalších jednonuhlíkatých substrátů. [DOHANYOS A KOL, 1998]

Methan, který produkuje mikroorganismy, stojí na samém konci rozkladného řetězce znázorněného v tabulce č. 1.

Tab. č. 1: Methan produkující mikroorganismy a jejich substrátové požadavky (STRAKA, DOHÁNYOS)

| <i>Methanogen</i> | Substrát | | | |
|---|----------------------------|--------------------------|----------------|------------------------|
| | $\text{H}_2 + \text{CO}_2$ | CH_3COOH | HCOOH | CH_3OH |
| <i>Methanobacterium bryantii</i> | + | | | |
| <i>Methanobacterium formicium</i> | + | | + | |
| <i>Methanobacterium thermoautotrophicum</i> | + | | | |
| <i>Methanobacterium ruminatum</i> | + | | + | |
| <i>Methanobacterium smithii</i> | + | | + | |

| | | | | |
|------------------------------------|---|---|---|---|
| <i>Methanococcus vannielii</i> | + | | + | |
| <i>Methanococcus voltae</i> | + | | + | |
| <i>Methanobacterium marisnigri</i> | + | | + | |
| <i>Methanobacter arboriphilus</i> | + | | | |
| <i>Methanococcus mazei</i> | + | + | | + |
| <i>Methanomicrobium mobile</i> | + | | + | |
| <i>Methanogenium cariaci</i> | + | | + | |
| <i>Methanospirillum hungatei</i> | + | | + | |
| <i>Methanosarcina barkeri</i> | + | + | | + |
| <i>Methanothrix soehngenii</i> | | + | | |

V procesech, které končí u plynného methanu, se uplatňují postupně tyto jednotlivé pochody:

Hydrolyza vysokomolekulárních látek z nejvýznamnějších skupin lipidů, proteinů a polysacharidů se provádí pomocí mimobuněčně působících hydrolytických enzymů.

Acidogeneze, která vede k nižším nasyceným karbovým kyselinám po primárním zničení sacharidů, lipidů i proteinů. Početné kultury, které zajišťují hydrolyzu a acidogenezi, patří k čeledím *Streptococcaceae* a *Enterobacteriaceae* a k rodům *Clostridium*, *Lactobacillus*, *Bifidobacterium*, *Eubacterium* a dalším. Cheremisinoff a Price uvádějí další příklady nemethanogenních organismů izolovaných z rozdílných substrátů, na kterých probíhala současně methanogenní fermentace. [PRICE, CHEREMISIONOFF, 1981]

Kirsop a Archer mezi acidogenny řadí rovněž *Clostridium*, *Eubacterium*, *Streptococcus* a *Enterobacteriaceae* společně s druhy *Butyrivibrio*, *Propionibacterium*, *Ruminococcus*, *Acetivibrio*, *Peptococcus* a *Selenomonas*.

V anaerobním procesu biomethanizace jsou důležité další doprovázející pochody, které se aktivizují v anaerobních podmínkách. Díky činnosti mikroorganismů se uskutečňují tyto významné procesy, které se souhrnně nazývají: [ARCHER, ROBERTSON, PECK, 1988]

Homoacetogeny, sulfátreduktanty, nitrátreduktanty

Kyselina octová tvoří homoacetogeny, ale bez doprovázející tvorby vodíku. Velice důležitými minoritními skupinami v procesu vzniku bioplynu, jejichž význam může nabývat klíčových rozměrů, jsou sulfátreduktanty a nitrátreduktanty. [ARCHER, KIRSOP, 1990]

Tyto mikroorganismy vyrůstají na víceuhlíkatých substrátech a spotřebovávají i anorganické anionty síranové a dusičnanové. Z jejich činnosti pak vedle vodíku a kyseliny octové vzniká i dusík a sulfan. [JENÍČEK, DOHANYOS, 1989]

Jako finální článek rozkladového řetězce jsou **methanogeny**. Ve sledovaném prostředí má velký význam stav a pohyb vodíku, který je důležitý pro funkci methanogenů a pro průběh reakcí směřujících k methanu. Vodík silně ovlivňuje systémy redukce a oxidace elektronových přenašečů, protože přenosové reakce se odehrávají jako u nikotinamidadeninukleotidu (NADH) [DOHANYOS A KOL, 1998].



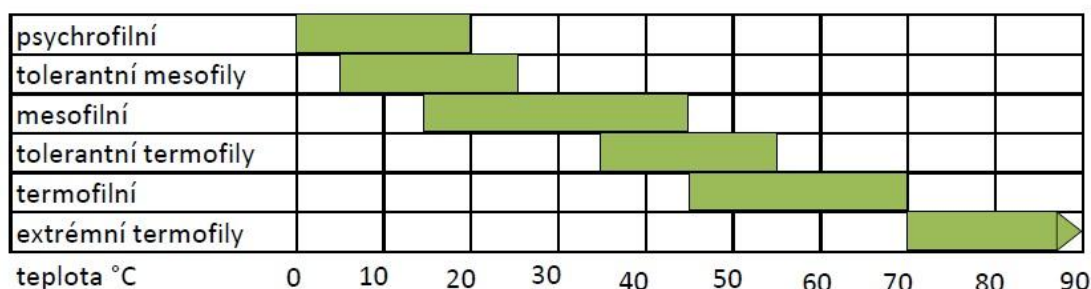
Pokud je kladná hodnota ΔG° znamená to, že reakce nemůže probíhat za standardních podmínek. Tato reakce se může uskutečňovat pouze za velmi nízkého parciálního tlaku vodíku, který přitom neovlivňuje v anaerobních reakcích pouze jejich rychlost, ale i směry, kterými se odebírají. [CHUDOBA, DOHANYOS, WANNER]

2.1.3.3 Praktické aspekty života methanogenních mikroorganismů

Vliv teploty a tlaku

Do teplotních skupin psychofilů, mesofilů a termofilů, do kterých jsou rozdělovány mikroorganismy, jsou podle různých autorů upravovány nebo vkládány meziskupiny jako „termotolerantní druhy“, [BRYANT, 1974], [WOHLT, FROBISH, DAVIS, BRYANT, MACKIE, 1990] jak to znázorňuje tabulka č. 2

tab. č. 2: Teplotní rozdělení typů mikroorganismů (Dohányos, Zábranská)



Zjištěné hodnoty horní meze teplotní adaptace mikroorganismů byly již mnohokrát významně posouvány. Po objevení bakterií žijících v horkých termálních pramenech o teplotách 80 – 100°C následovaly objevy bakterií, které žijí v okolí hlubokomořských vývěrů horkých vod v prostředích o teplotách 300°C a za tlaků přibližně 300 MPa. [DOHANYOS, ZÁBRANSKÁ, 1995]

Mnoho druhů bakterií se dokáží přizpůsobit na nové podmínky, např. jsou schopny termostabilizovat své enzymy i veškeré vlastní stavební prvky. Pro příklad těchto adaptačních schopností můžeme uvést hydrogenotrof *Methanobacterium thermoautotrophicum*, který se umí přizpůsobit nárůstu teploty i o více než 50°C [DOHANYOS A KOL, 1998]

Při adaptaci na termofilní podmínky se růstové rychlosti většinou výrazně zvyšují, někdy až několikanásobně (30 – 500 %). [ARCHER, KIRSOP, 1990]

Pokud tedy termofilní procesy rychle dosahují vysoké účinnosti rozkladu zpracovávaného materiálu, následuje vyšší produkce bioplynu. Bohužel ale tento pozitivní efekt má i pár významných negativ:

- na ohřev reaktorů je potřeba vyšších nákladů, eventuálně na jejich izolaci
- ve fugátu se zvýší koncentrace těkavých alifatických karbonových kyselin

Jako pozitivum bychom měli zmínit hlubokou destrukci patogenů v průběhu termofilních procesů, díky které dosáhneme vysokého stupně hygienizace u zpracované suspenze i u tuhého zbytku a mnohdy i lepší podmínky pro odvodnění zpracovaných suspenzí. [KARGEL, 2000]

Vlivy pH

Biochemické procesy přímo ovlivňuje koncentrace vodíkových iontů a nepřímo ovlivňuje tato koncentrace acidobazické rovnováhy anorganických i organických iontů, které se vyskytují ve sledovaném vodném prostředí. Rovnováhy CO_2 , H_2S , NH_3 a kyselin octové a propionové, jsou zvláště důležité pro procesy biomethanizace. Pro zobrazení vlivu pH na koncentrace jednotlivých disociovaných složek, je používán s výhodou tzv. logaritmický distribuční diagram. Pevné úhlopříčky v těchto diagramech, jsou dány přímkami koncentrací iontů H^+ a OH^- , podle iontového součinu molekuly vody. Křivky jsou typické pro disociaci sledované látky a pro poměrné zastoupení hledaných iontů jsou stanoveny jednak disociačními konstantami dané sloučeniny a jednak její sumární koncentrací. [WOHLT, FROBISH, DAVIS, BRYANT, MACKIE, 1990]

Důvody spočívající právě v acidobazických rovnováhách, resp. v tom, že jen určitá ionizovaná nebo volná forma sledované látky je pro reakci důležitá ať v negativním nebo pozitivním slova smyslu, vysvětlují, proč jsou některé bakterie tolik citlivé na změny pH. [NYO, 2000]

Otevřené logaritmické distribuční diagramy se používají pro znázornění systému komunikujících přes fázové rozhraní. Tento diagram vychází modelově z vodného roztoku, nad nímž je stabilní parciální tlak ve vodě rozpustné, disociující složky (např. CO₂). U tohoto systému, koncentrace celkového CO₂, trvale vzrůstá s rostoucím pH tak, jak se vodná fáze sytí CO₂ až do rovnováhy při daném pH a tlaku CO₂ nad roztokem. [DOHANYOS, ZÁBRANSKÁ, 1995]

Biologické systémy pracují většinou v oblastech pH 6-8, i když i v tomto rozmezí se vyskytují výjimky. Acidogeny mohou pracovat běžně i při pH = 4 a některé methanogeny dovolují nárůst pH až k hodnotám 9. Vyskytují se sírné nebo železité bakterie, které jsou schopné aktivity i v silně kyselých roztocích o pH = 1. Oproti tomu je vyjádřen i vysoký nárůst pH až k hodnotám 10,5 u silně zreagovaných suspenzí při velkoprovozní kultivaci sinic *Arthrospira (Spirulina) platensis* v sopečném kráterovém jezeru. [KARGEL, 2000]

2.1.3.4 Chemická složení substrátů pro biomethanizaci

V biologicky rozložitelných podílech odpadů či biomasy methan jsou hlavními zdroji především polysacharidy, proteiny a lipidy. V několika málo případech nejsou hlavním zdrojem polysacharidy a jsou v produkci methanu méně důležité než proteiny nebo lipidy. Tato situace může nastat při zpracování některých druhů odpadních vod a při zpracování průmyslových odpadů jako jsou například z jatečné výroby. U anaerobní fermentace rostlinné biomasy a u skládkových plynů jsou to jednoznačně polysacharidy typu celulózy a hemicelulózy. [STRAKA, DOHANYOS, 2006]

a) Polysacharidy a rostlinná biomasa

Zesílené stěny buněk tvoří biomasu rostlin včetně dřevin. Buněčná struktura, která je kompozitní povahy a kde dlouhé řetězce celulózy produkují jakousi „buněčnou armaturu“, která je vytvořena z vláken – celulózových fibril. Struktura těchto vláken je relativně jednoduchá a sestává se z D-anhydroglukopyranózových jednotek spojených (1-4)-β-D-glykosidovou vazbou. [BLAŽEJ, KOŠÍK, 1985]

Celulóza je schopna vytvářet krystalické formy a její řetězce jsou orientovány prostorově jako spirální nebo lineární struktura. D-glukóza je podstatná cukerná složka celulózy. V každém z průměrných řetězců celulózy je za sebou vázáno 1000 molekul glukózy. [KASALI, SENIOR, 1989]

Hemicelulózy jsou na rozdíl od celulózy mnohem komplikovanější heteropolysacharidy, jsou většinou amorfni a obsahují rozvětvené řetězce. Pokud je celulóza buněčnou armaturou, pak hemicelulóza společně s afinitou k celulóze a se svými rozvětvenými řetězci je podpůrnou armaturou veškerého systému a zároveň i pojícím „cementem“. Hemicelulózy na rozdíl od celulóz snadněji a rychleji podléhají enzymatické hydrolýze. [KARGEL, 2000]

Do polysacharidů v rostlinných hmotách se neřadí jen hemicelulózy a celulóza. Hemicelulózy řadíme mezi tzv. necelulózové polysacharidy, se kterými vytváří vlákninu a zahrnují ve své struktuře hlavně xylany, manany, glukomanany atd. Tyto polysacharidy jsou též osázeny v rostlinných gumách, slizích a želatinujících složkách jako jsou např. glukázy, kyselý galaktany, galaktomanany a další. [HROMÁDKOVÁ, EBRINGEROVÁ, 1994]

b) Biologicky stabilní složky rostlinných biomas

Další, tedy třetí složkou rostlinných biomas je lignin. Chemická struktura této složky je však zcela rozdílná od polysacharidových systémů celulóz a hemicelulóz. [DOHANYOS, ZÁBRANSKÁ, 1995]

Lignin je aromatický prostorový heteropolymer fenolického typu, který je sestavený v absolutní většině z relativně jednoduchých struktur typu „(p-(n-propyl)fenol)“: Ve většině případů je fenolické jádro ještě substituováno v polohách 2,6 a častokrát pouze skupinou methoxylovou -O-CH₃. [FREUDENBERG, NEISCH, 1968]

Tab.č. 3: Složení různých rostlinných biomas (STRAKA, DOHÁNYOS)

| | Dřevo jehličnaté | Dřevo listnaté | Sláma |
|--------------|-------------------------|-----------------------|--------------|
| Celulóza | 45-58 % hm | 42-48 % hm | 5-60 % hm |
| Hemicelulózy | 13-18 % hm | 18-27 % hm | |
| Lignin | 25-30 % hm | 18-25 % hm | 14-17 % hm |

Lignany jsou přesně určeny jako dimery, které jsou vytvořené ze dvou fanylpropanových jednotek a dělí se do šesti různých typů, které jsou označovány A až F. Každý tento typ se dělí do dalších variabilit struktury v osmi různých formách, které se liší počtem a rozmístěním v molekule zabudovaných atomů kyslíku. Strukturní variabilita těchto lignanů, dává vzniknout dalším blízkým strukturám - norlignany a conioidy. [HARMATHA, 2005]

Terpeny dělíme podle počtu uhlíkových atomů, resp. podle počtu izoprenových jednotek na hemiterpeny, terpeny, seskviterpeny, diterpeny, triterpeny, tetraterpeny a polyterpeny. Velmi přírodních terpenů se vyskytuje jako bicycklé nebo cycklé sloučeniny. [STRAKA, CRHA, PAVLAS, MUSILOVÁ, 1997]

Na závěr o pojednání o rostlinných biomasách je třeba upozornit na to, že pro výrobu bioplynu mají pozitivní význam všechny typy sacharidů i molekulových hmotností (celulóza, hemicelulóza, škrobové polysacharidy i všechny mono i disacharidy). Lignin, lignany a terpeny mají spíše negativní vliv na tvorbu bioplynu, ať již obtížnou přístupností polysacharidů přes vázaný inert (lignin) anebo svými přímými baktericidními účinky. [HANAHAN, 1964]

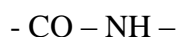
c) lipidy

Tato skupinová klasifikace bývá často ztotožňována s termínem „tuky“, přičemž jsou tím myšleny triglyceridy vyšších mastných kyselin. Do skupiny lipidů však můžeme zahrnout všechny estery vyšších mastných kyselin, které nalezneme v rostlinných nebo živočišných tkání. [HANAHAN, 1964]

Lipidy se nedělí jen na jednoduché a komplexní. Při izolačních operacích můžeme odlišit další dvě skupiny komplexních látek. Komplexy lipidů a bílkovin, které se blíží separačním vlastnostem bílkovin, ty se nazývají lipoproteiny. Další komplexní sloučeniny, které se svými rozpustnostmi blíží k lipidům, náleží do skupiny proteolipidů. [LISA, HOLČAPEK, 2005]

d) proteiny

Proteiny, nebo jinak řečeno bílkoviny, jsou vysokomolekulární polymery α - aminokyselin, ve kterých jsou individuální aminokyseliny vzájemně řetězeny „peptidickými“ vazbami.



Celkem třicet různých α - aminokyselin, které se vytvářejí v různých kombinacích, tzv. peptidický řetězec, se podílí na výstavbě proteinů. Pokud sloučeniny mají méně než padesát aminokyselin v řetězci, jedná se o peptidy. Jako peptidy se též definují polyamidy, které vzniknou kondenzací aminokyselin o celkové konečné molekulové hmotnosti pod deset tisíc. Nejjednodušší peptid je tripeptid glutathion, který je přítomný v četných buňkách. [HUML, BARTH, 1998], [BARTÁK]

2.1.4 Chemické složení bioplynu

Bioplyn je díky jeho chemickému složení jednoduchým i komplikovaným systémem zároveň. Majoritní složení bioplynu, tedy zastoupení složek v jednotkách objemových procent a výše, je vždy jednoduché. Prakticky jsou reaktorové bioplyny tvořeny jen binární směsí methanu a oxidu uhličitého, který je v různých poměrech podle kvality substrátu a podmínek biomethanizace. Dále se do hlavních složek bioplynů zahrnují ještě další anorganické plyny existující v malých obsazích v desetínách objemového procenta. Za komplikované je považováno složení stopových příměsí v bioplynech. V těchto složkách je zřetelná rozdílnost mezi bioplyny reaktorovými a skládkovými. [STRAKA, DOHANYOS, 2006]

2.1.4.1 Majoritní složky v bioplynech

Hlavní složky bioplynu jsou v nejužším hodnocení u kvalitních plynů jen dvě. Jedná se o metan a oxid uhličitý. U dalších plynů je jejich obsah více než o jeden řád nižší, což znamená, že jsou v úrovních nejvýše desetin procenta. [HUML, BARTH, 1998]

Mezi reaktorovým a skládkovým bioplynem je v majoritních složkách poměrně velký rozdíl. Skládka odpadů není tělesem ideálně plynotěsným a procesy difúzní i vlivy měnicího se barometrického tlaku takřka vždy vyvolá, že v plynu je naředěn zůstatek ze zreagovaného vzduchu nebo dokonce, že plyn obsahuje jistý podíl nezměněného přisátého vzduchu. Skládkový plyn obsahuje vedle methanu a CO₂ i podíly vzdušného kyslíku, může se v něm ale i vyskytovat argon a nezreagovaný kyslík. [FARQUHAR, ROVERS, 1973]

a) Složení skládkových plynů

Jak se mění poměrná zastoupení jednotlivých složek bioplynu lze dobře představit na Farquhar-Roversově diagramu vývoje jednotlivých plynů. Ten byl sestaven pro skládkové plyny. Ve skládkách odpadů je proces samovolného rozvoje a anaerobních procesů a biomethanizace mnohem pomalejší než v reaktorech a individuální fáze procesu se úplně nepřekrývají. [REES, 1980]

První rozklad biologicky rozložitelné hmoty odpadů začne již během sběru a svozu odpadů, zpravidla jako hydrolytické aerobní procesy. Po zavezení odpadů na skládku a následné zkompaktování vrstvy dojde v právě uložené hmotě, k poměrně rychlému vyčerpání kyslíku a tak aerobní procesy začnou přecházet do procesů anaerobních. Jelikož na skládkách není zajištěn tak dokonalý styk fází jako v reaktorech, probíhají zde procesy acidogeneze a methanogeneze mnohem pomaleji a zprvu bez vzájemného souběhu. Díky tomu se může v nejmladších partiích skládky zachytit stav dobře rozvinuté acidogeneze, nicméně dočasně fungující bez biomethanizace. Relativně pomalý je nástup methanogenních procesů, který může trvat více než dva roky, a vyžaduje především změnu pH a kompletní odstranění stop kyslíku.

Na začátku období, v tzv. acidogenní fázi, se můžou v plynech, které byly odčerpány z dotčených zón, nalézt zcela neobvyklé složení bioplynu. Plyn může obsahovat i vysoko přes padesát procent obj. oxidu uhličitého a nalézá se zde i vodík, zpravidla pouze v jednotkách procent. [STRAKA, 1993]

b) Formalizované složení plynů

Plyn, který je odebraný z tělesa skládky nemusí bezpodmínečně pocházet z činnosti methanogenních mikroorganismů. V naprosté většině případů vzorek plynu prezentuje směs plynů odlišného původu. Hlavní složky skládkového plynu mohou být tyto:

- vlastní skládkový plyn, který je produkován rovnovážně aktivovanými společenstvy methanogenů a acidogenů,
- infiltrovaný vzduch v nezměněné podobě,
- zbylé produkty po zreagování kyslíku z infiltrovaného vzduchu.

Procesy acidogenní, produkující přebytek CO₂, mohou probíhat v mladších partiích skládky. Proto další složkou může být plyn z acidogenních procesů. [STRAKA, CRHA, PAVLAS, MUSILOVÁ, 1997]

2.1.4.2 Minoritní složky v bioplynech

Chemická skladba minoritních komponentů bioplynu je na rozdíl od majoritního složení velice pestrá. Chemické sloučeniny v bioplynech identifikované a stanovené v řádech stovek miligramů na krychlový metr a méně, se počítají na stovky v mnoha skupinách a typech derivátů. [WALSH, CONRAD, 1988]

a) Bioplyn a síra

V bioplynu je síra obsažena pouze jako minoritní složka, ale může se za jistých neobvyklých situací stát i složkou majoritní a to v podobě sulfanu (H_2S , sirovodíku). Sulfan může v bioplynu, jako jediná forma síry, narůst do významných obsahů. V bioplynu byly určeny i další podoby organicky vázané síry, tyto složky jsou však vždy nalézány v minoritních obsazích. [VOGT, 1985]

Z technologického i uživatelského pohledu můžeme problém síry v bioplynu pro většinu případů vymezit na jedinou sloučeninu – na problém sulfanu. Množství sulfanu, které se v plynu nachází, je přednostně určováno složením reakčního substrátu. (viz tabulka č. 4). [STRAKA, DOHÁNYOS, 2006]

Vstupním zdrojem síry může být krom proteinů i anorganický síran, jelikož ve složitých a samovolně se vyvíjejících se společenstvech bakterií se nalézají i sulfát-redukující druhy. Převážně však lze za hlavní zdroj síry pokládat právě látky bílkovinné povahy. Substráty vsázkové na bázi rostlinné biomasy zahrnují obvykle jen velmi málo proteinů, zvláště pokud jde o biomethanizaci dřevní hmoty, papíru anebo celulózy. Obsah míry v bioplynu je tedy zcela úměrný tomu, kolik jí je obsaženo v substrátu v biologicky zpracovatelné formě. [DOHANYOS, ZÁBRANSKÁ, 1995]

tab. č. 4: Obsah sulfanu v bioplynu z různých substrátů (STRAKA, DOHÁNYOS)

| Druh substrátu | Obsah H_2S v bioplynu [mg/m^3] |
|--|--------------------------------------|
| dřevní biomasa, papír, celulóza, rostlinný odpad | do 100 |
| kaly z čištění městských splaškových vod | 300 – 1500 |
| živočišné odpady (skot) | 500 – 800 |
| živočišné odpady (drůbež, vepři) potravinářské odpady s vysokým obsahem proteinů | 4000 - 6000 |

b) Bioplyn a halogeny

Mezi nejrozšířenější a nejvíc sledovaná xenobiotika patří halogenované deriváty uhlovodíků. V různých typech odpadů se mohou vyskytovat velmi pestré škály halogenderivátů, ze kterých početná individua podléhají rozkladu v anaerobním prostředí biomethanizace. Pokud vezmeme v úvahu povahu halogenovaných materiálů a způsob jejich použití, tak se s nimi více setkáváme na skládkách odpadů, než v odpadech zpracovávaných v reaktorové digesci. [VAN HEUIT, JOHNSON, GARWIN, 1988]

Těžké chlorované aromáty

Pokud bychom připustili, že biomethanizační reaktory by mohly zpracovat odpad, např. ze starých silážních jam, které dříve bývaly natírány barvami s obsahem polychlorovaných bifenyků (PCB), i když v této době je to maximálně nepravděpodobné. Pokud by se i přesto dostal PCB do procesu anaerobní digescce, pak do bioplynu nepřechází a setká se s ním leda tak opět v digesčních zbytcích. [ABRAMOWICZ, 1990]

Freony

Freony byly velmi běžným kontaminantem odpadu z hnacích náplní sprejů a z agregátů chladících zařízení. Tyto uhlovodíky, většinou chlor-fluorované, se takřka vůbec nedostávaly do kapalných odpadů, resp. do splaškových vod. Totální většina unikla do ovzduší a jejich zbytky, které byly v použitých obalech či v nevyprázdněných agregátech skončily na skládkách, kde byly rozdrceny při stlačování tělesa. Náhrada sprejových hnacích organohalogenových plynů za čisté uhlovodíky anebo uhlovodíkové směsi, vyřešila problém s hlavním přívodem freonů do skládek odpadů. [KJELDSEN A SP., 2003]

Agropřípravky – herbicidy, pesticidy, fungicidy

Dalšími, spíše historickými zdroji organochlorových látek byly různorodé agropřípravky, resp. insekticidy či fungicidy na bázi 1,1,1 - trichlor, 2,2bis (p-chlorfenyl) ethanu (DDT) anebo 1,2,3,4,5,6 hexachlorcyklohexanu (HCH, Lindan, Gamexan) nebo pentachlorfenolu (PCP). Ty látky, které se považovaly za nejjedovatější, se již nevyrábějí, přesto není vyloučeno, že na skládkách nenajdeme značná množství tam, kde by být neměla, jako jsou například komunální odpady. [PEELING, ROBINSON, PAKSY, POWRIE, 1997]

Bravy, tmely, ředidla, rozpouštědla, lepidla

Obsah dichlormethanu a chloroformu v ředidlech či rozpustidlech je dnes již také minulostí, stejně tak jako výskyt velice toxického tetrachlormethanu CCl₄, který byl používán například v hasicích přístrojích. Pokud vyčleníme z této skupiny organochlorových látek polymerní chlorkaučuk, dostaneme jen „jedno a dvouuhlíkové“ molekuly, které mají omezenou výjimku pro občasné použití chlorbenzenu. [BÖRJESSON, SVENSSON, 1993]

Polymery

V technické praxi jsou dnes polymery obsahující halogeny běžné a byly podrobeny testům odolnosti. Zvláště PVC byl intenzivně testován. Některými výrobci je PVC doporučován jako materiál na izolační bariéry skládek a je také zcela obvyklým elementem komunálních odpadů. Výzkum na pracovišti v oboru zjistil, že PVC je v procesu biomethanizace zcela inaktivní a není jakkoliv biochemicky atakován. [MERSIOWSKY, STEGMANN, EJRERTSSON, SVENSSON, 1999]

c) bioplyn a křemík

V praxi anaerobní fermentace je nemožné a nereálné, aby docházelo k uvolňování těkavých organokřemičitých sloučenin z anorganických materiálů, které obsahují SiO₂. Jiná situace je ovšem u organokřemičitých sloučenin, které se používají v komunálně spotřební sféře i v technice. Silikony, resp. siloxany, které se objevují

v různých mazacích, čistících, avivážních či leštících přípravcích ale i kosmetice. Hlavními nositeli organokřemičitých sloučenin, které vstupují do procesů biomethanizace jsou komunální odpadní vody a tuhý komunální odpad. [DOAK, FREEDMAN, 1970]

Jak hluboko a zda vůbec jsou organokřemičité sloučeniny typu siloxanů v anaerobní fermentaci odbourávány, nelze dosud bezpečně určit. Sloučeniny nalezené v bioplynu můžeme najít i v technických silikonových výrobcích jako meziprodukt, resp. vedlejší produkt polymerace. [ČERVINKA, DĚDEK, FERLES, 1982]

d) bioplyn a další minoritní složky

Oxid dusný N_2O

Vedle prosperujících methanogenů se může, při rozvoji nitrátredukujících bakteriálních společenstev, objevit i mezistupeň denitrifikačního procesu tedy oxid dusný.

V plynech se však oxid dusný neobjevuje jen za striktně anaerobních podmínek, může se objevit jako produkt denitrifikace, který probíhá vedle methylotrofní oxidace bioplynu.

N_2O byl nalezen i v půdách, kde vzniká při nedostatečném provzdušnění, zvláště na nepropustných a vlhkých profilech. [BÖRJESSON, SVENSSON, 1993]

Rtuť

Analýza, která byla prováděna v Oak Ridge National Laboratory [LINDBERG, REINHART, MCCREANOR, PRICE, 1999] naznačila, že v emisích LFG mohou být přítomny alkylrtuťové sloučeniny. Proto byl zahájen ve Spojeném království výzkum [CAINE A SP., 2005], který ukázal tyto závěry:

- celkové koncentrace rtuti v emisích LFG se pohybovaly během prvního měření v rozmezí 32 – 219 ng/m^3 s průměrem $95 \pm 59 ng/m^3$ a v průběhu druhého měření v rozmezí 6 – 130 ng/m^3 a s průměrem $84 \pm 40 ng/m^3$
- v podobě alkylderivátů rtuti nebyla nalezena ani v řádu pg/m^3 žádná rtuť
- emise rtuti jsou výlučně emise jejich par

- emise rtuti v LFG nepředstavují žádné významné nebezpečí, které by ovlivnilo kvalitu ovzduší v okolí skládek

Arsen, Antimon, Selen, Tellur

Dodnes se nepodařilo zjistit, jestli anaerobní prostředí a jeho bakteriální flóra je schopna konvertovat sloučeniny arsenu nebo antimonu na stibin a obdobně tak není potvrzen ani vznik selenovodíku a tellurovodíku. Prvky a jejich těkavé anorganické sloučeniny, stejně tak jako jejich organoderiváty, jsou předmětem zájmu hlavně proto, že se jedná o látky extrémně toxické. Není žádná šance, abychom se s těmito látkami setkali v bioplynových reaktorech, ale na skládkách nemůžeme zcela vyloučit, že se zde objeví jako nepovolené nebo nevědomé deponie. [CHALLENGER, HIGGINBOTTOM, ELLIS, 1993]

HCN

Na aktivní skládce kde je vlhké prostředí a je zde vysoký parciální tlak CO₂, nemohou kyanidy zůstat a jsou jako HCN vypuzeny s plynem. I přes to, že kyanidy mají vysokou toxicitu a špatnou pověst, v běžných případech HCN v reaktorovém bioplynu nebo ve skládkovém plynu, nepředstavuje téměř žádné nebezpečí na rozdíl od přítomnosti sulfanu. Kyanidy mohou být nebezpečné pouze ve spodních výluhových vodách, které migrují mimo skládku. Vodní prostředí ve skládce vlastní, nasycené CO₂ ale kyanidy rozkládá a vypuzuje. [DOAK, FREEDMAN, 1970]

Tritium

Je to izotop vodíku ³H s poločasem rozpadu 12,43 roku. Tritium, které je tvořeno ve vysokých vrstvách atmosféry srážkami částic kosmického záření dusíkovými nebo kyslíkovými atomy. Tento izotop přichází do přírodního cyklu v naprosté většině jako voda THO. Koncentrace se měří v tzv. tritiových jednotkách (TU), která odpovídá koncentraci jednomu atomu tritia v 10¹⁸ atomů vodíku. Aktivita odpovídající 1 U je ekvivalentní 7,2 rozpadů za jednu minutu v jednom litru vody a to se rovná 0,12 Bq/l. [LINDBERG, REINHART, MCCREANOR, PRICE, 1999]

Výhody, které tritium nabízí díky svému vysoce citlivému stanovení, se využijí, pokud jeho obsahy ve skládkových výluzech jsou výrazně vyšší než v okolních geologických vrstvách. Sledováním obsahu tritia se může snadno kontrolovat eventuální výluhy přes ochranné bariéry skládky do okolního prostředí. Žádná metoda chemické analýzy nezajišťuje tak vysokou přesnost kvantifikace toku polutantů ze skládky, jako právě měření obsahů tritia. Mezi skládkou a geologickým okolím může být rozdíl koncentrací i více než tři řády. [TAZIOLY, TAZIOLY, 2005]

e) bioplyn reaktorový a skládkový plyn – podobnosti a rozdíly

Nejtypičtějšími rozdíly v minoritních složkách je sulfan a halogenuhlovodíky a v majoritních složkách se pak jedná o obsahy dusíku a kyslíku. (viz tabulka č. 5)

Tab. č. 5: Rozdíly ve složení bioplynů reaktorových a skládkových (STRAKA, DOHÁNYOS)

| Složka | Reaktorový bioplyn | Skládkový bioplyn |
|-------------------------|---|---|
| Methan | 60-65 % obj. výjimečně 58-80 % obj. | 50-62 % obj. výjimečně 45-75 % obj. |
| Kyslík | vždy pod 0,1 % obj. | kvalitní plyn – pod 0,1 % obj. „přečerpaná“ skládka – 0,5-2 % obj. |
| Dusík | pod 3 % obj. běžně i pod 0,2 % obj. | hodnoty pod 1 % obj. jsou spíše výjimkou, běžně pod 3-10 % obj., „přečerpané skládky“ až 30 % obj. |
| Sulfan | nízký u nízkosirných vsázek, vysoký u odpadů proteinového typu, extrémně vysoký v přítomnosti síranů, (nízký 100 mg/m ³ , vysoký 4 000- 5 000 mg/m ³ , extrémně vysoký až 80 000 mg/m ³) | ideálně i pod 1 mg H ₂ S/m ³ , běžně 0,5-2 mg/m ³ , mladé partie ca 100 mg/m ³ , vysoký H ₂ S – jen u sírany bohatých deponií |
| Halogenované uhlovodíky | velmi nízké, pokud surovina není jimi kontaminována | běžný komunální odpad 20-50 mg/m ³ , staré zátěže s vysokou kontaminací až 5 000 mg/m ³ , možnost nálezu VCM |
| Křemík (siloxany) | není podstatných rozdílů | |

| | | |
|---|--|---|
| Uhlovodíky a jejich deriváty nehalogenované | | skladba minoritních složek je ve skládkovém plynu řádově pestřejší, typická příměs jsou ftaláty a produkty jejich metabolismu (měkčený PVC) |
|---|--|---|

2.1.4.3 Korozní vlastnosti bioplynů

Chemická koroze kovových materiálů a její principy tkví především ve dvou hlavních příčinách. Jedná se o vysokou vlhkost plynu, která je všudypřítomná a vysoká koncentrace CO₂. Pro nelegované oceli, i lehké slitiny představuje vodná fáze s vysokou koncentrací karbonátů velmi agresivní prostředí, které může být příčinou rychlé koroze pouze jen za přítomnosti kyslíku. Dalším prekurzorem chemické koroze, může být sulfan, který je obsažený v bioplynu. V anaerobním prostředí postihuje sulfidická koroze jak měď, tak její slitiny, přičemž ochrana pokovením není dostatečně účinná. [NEUMANN, CHRISTENSEN, 1996]

Se zevní korozi se musí počítat na bioplynových systémech, podporovanou především v přítomnosti vody a oxidu uhličitého. V tomto prostředí trpí především povrchy zinkované, ať se už jedná o plechy, vzduchotechnická potrubí anebo ocelové stavební prvky. Je třeba i velmi opatrně, s ohledem na korozi, volit i nátěrové hmoty. Pokud výrobci nátěr deklaruje jako kyselinám odolný, nemusí to být zcela podstatné. Důležitým faktorem pro volbu nátěru je difuzibilita ochranné vrstvy vůči vodě nebo CO₂. „Kyselinový nátěr“ do vlhkého prostředí s výskytem CO₂ nebo H₂S nemusí vůbec vyhovět. V praxi bylo pozorováno, že oxid uhličitý a vodní pára dokázal rychle zničit drahý polymerní nátěr dvousložkovou kyselinám a louhům odolnou barvou tam, kde mnoho let bezchybně sloužil relativně levný asfaltový nátěr. [PROCHÁZKA, 1970]

2.1.4.4 Bioplyn a životní prostředí

a) Bioplyn a skleníkový efekt

„Skleníkový efekt“ neboli oteplování zemské atmosféry je především spojováno pouze s emisemi oxidu uhličitého a to speciálně z procesů spalování fosilních paliv.

Největší hmotnostní převaha emisí nad všemi ostatními složkami spadá na CO₂, která přispívá k nárůstu globálního potenciálu (GWP – global warming potential). Podíl GWP, který připadá na oxid uhličitý je výrazně nižší a pohybuje se pouze okolo 66 %. To nastává proto, že další anthropogenní emise jsou reprezentovány, v působení na atmosféru, plyny s řádově vyšší tepelnou pohltivostí, než oxid uhličitý. [SCHARMAYER, BAUMELER, KISLIAKOVA, 1999]

Mezi plyny, které jsou produkovány lidskou činností a jsou významné pro skleníkový efekt, patří dále methan, chlorfluorované uhlovodíky (CFC) a oxid dusný.

Tři referenční časové horizonty, tak je kalkulován potenciál GWP (tabulka č. 6). Jelikož jednotlivá individua nemají stejné chemické stability, jsou ekvivalentní hodnoty GWP v různých časech odlišné. V dnešní době se většinou používají hodnoty, které odpovídají stoletému výhledu.

Tab. č. 6: Hodnoty relativního GWP vypočtené pro různé časové horizonty (vztažený na hmotnost emisí). [Schachermayer, Baumeler, Kisliakova]

| časové hodnotící horizonty | 20 let | 100 let | 500 let |
|-----------------------------------|---------------|----------------|----------------|
| CO ₂ | 1 | 1 | 1 |
| CH ₄ | 56 | 21 | 6,5 |
| N ₂ O | 280 | 310 | 170 |
| 1,1,1,2 Tetrafluorethan (HFC 134) | 2900 | 1000 | 310 |

Od poloviny 19. století má růst koncentrace CO₂, CH₄ a N₂H v atmosféře exponenciální průběh. [JECH, 1996]

b) Bioplyn a účinky na rostlinstvo

Poškození rostlin plynem na skládkách a v její těsné blízkosti bývalo zcela chybně kladeno za vinu působení methanu. V 70. letech se zjistilo dle poznatků, že methan nejeví žádné známky škodlivých vlivů, naopak koncentrace CH₄ do 5 % obj. byly shledány jako pozitivně působící na tyto rostliny. Škodlivé účinky se projevovali až při velmi vysoké koncentraci nad 45 % obj., které jsou však zpochybnitelné.

Projevují se zde simultánní vlivy bakteriální oxidace methanu produkující oxid uhličitý. Právě ten je hlavní viník škod působených na rostlinstvu skládkovým plynem. [NEUMANN, CHRISTENSEN, 1996]

c) Bioplyn a kombinační možnosti technologie anaerobní biomethanizace

Své pozitivní ekologické přínosy proces výroby bioplynu nevyčerpává pouze jako samostatná technologie. Anaerobní fermentace je postup schopný využívat i odpady a obzvláště odpady z jiných biotechnologií a nabízí také i mnoho variant jak tento proces zahrnout do kombinovaného energetického systému s dalším navýšením buď úspor, nebo ekologicky pozitivních vlivů popřípadě obojího. Nejvýhodnější je kombinace anaerobní digesce např. s výrobou palivového ethanolu a také s biotechnologií kultivace řas s přítomnou dekarbonizací spalin.

Pokud vezmeme v úvahu kombinaci procesu anaerobní digesce s výrobou palivového ethanolu biotechnologicky to znamená kvasnými procesy, jedná se o anaerobní zpracování odpadů vznikající při výrobě ethanolu. Výroba ethanolu je uskutečňována ze škrobových surovin ale i z dřevní biomasy, kde celulózy a hemicelulózy jsou zcukřovány moderními enzymatickými procesy. [WEBER DE MENEZES, DA SILVA, CATALUÑA, ORTEGA, 2006]

2.2 Digestát

Ve vědecké literatuře se problematice digestátu bioplynových stanic věnuje celkem málo pozornosti, zatímco v populární a praktické literatuře převládá jednoznačný názor, že digestát je výborné organické hnojivo.

Že tomu tak není, vysvětluji ve své diplomové práci. Lze ale připustit, že hlavně fugát je opravdu hnojivo, ale minerální a to dusíkaté.

Jiný názor na digestát mají vědečtí badatelé Wachendorf, Richter, Fricke, Grass a Neff (2009), Wachendorf, Stülpnagel (2007), Roschke (2003) a také kolektiv autorů katedry aplikovaných rostlinných biotechnologií Kolář et al. (2010, 2011), kteří tvrdí, že digestát není organické hnojivo, ale odpad, který by po vodní extrakci a získání minerálních živin pro hnojení měl být využit jako ekologicky čisté pevné biopalivo.

2.3 Půda

2.3.1 Charakteristika půdy

Pedosféra je svrchní, pevná část zemského povrchu, kterou tvoří půda – jeden ze základních předpokladů lidské civilizace. Vznik půdy můžeme přikládat k účinkům ovzduší a vodstva, které tvoří zvětralinu. Nejdůležitějším předpokladem k její tvorbě je ale činnost organismů.

Půda se neustále vyvíjí a udržuje vzhledem k okolnímu prostředí. Pokud však část tohoto celku vytrhneme z půdního těla a zkoumáme ji bez podmínek, při kterých vznikla, jedná se pak o pouhou zeminu. Nejdůležitější vlastnost půdy pro člověka je její úrodnost. [TOMÁŠEK, 1995]

2.3.2 Funkce půdy

Jelikož se půda v ekosystému účastní složitých vazeb, není možné jednoznačně specifikovat nejdůležitější funkci půdy. V plnění těchto funkcí je půda nezastupitelná.

- počátek potravního řetězce a zároveň substrátem pro rostliny
- zásobuje vodu pro suchozemské rostliny a mikroorganismy a funguje jako filtrační prostředí pro vodu, která přes něj prochází
- v půdě žijí také mikroorganismy, které jsou nezbytnou součástí genetické informace a kteří napomáhají v důležitých procesech ekosystému
- ve stabilitě ekosystémů půda hraje velmi důležitou roli. Krom toho, že půda zadržuje a degraduje, může také vypouštět nebezpečné látky
- z půdy také získáváme stavební materiál, suroviny a také podklad pro umístění staveb
- zároveň je i prostředím, ve kterém může probíhat archeologický či paleontologický výzkum [SKLENIČKA, 2003]

2.3.3 Chemické složení půd

Pro pochopení vzájemné souvislosti mezi půdou, rostlinami a celým prostředím je nezbytné znát složení půd a nejvýznamnějších půdních vlastností. Odlišnosti mezi půdami, organismy a původním geologickým substrátem charakterizuje tabulka č. 7. Z tabulky lze vidět, že na rozdíl od původní litosféry se v půdách obsah prvků C a N, které souvisí s organickou hmotou v půdě, činností půdních organismů a kořenů rostlin, zvyšuje. Složení zemské kůry je ze tří čtvrtin z kyslíku a křemíku a je tvořena převážně hlinitovápenatými a hořečnatými křemičitany a organismy, které vykazují sice nejvyšší obsah kyslíku, ale funkci řetězícího prvku zde přebírá uhlík. [HAUPTMAN, KUKAL, POŠMOURNÝ, 2009]

Tab. č. 7: Obsah vybraných prvků v litosféře, půdách a organismech (Duchoň, Hampl)

| | Litosféra | Půdy | Organismy |
|----|-----------|------|-----------|
| | % | | |
| O | 49,1 | 55,0 | 70,0 |
| H | 1,0 | 5,0 | 10,5 |
| C | 0,1 | 1,0 | 18,0 |
| N | 0,01 | 0,15 | 0,30 |
| Si | 25,7 | 20,0 | 0,15 |
| Al | 7,5 | 7,0 | 0,02 |
| Fe | 5,0 | 2,0 | 0,02 |
| Ca | 3,4 | 2,0 | 0,5 |
| Mg | 2,4 | 1,0 | 0,07 |
| K | 2,5 | 1,0 | 0,30 |
| P | 0,08 | 0,1 | 0,17 |

Geologický podklad půd tvoří vyšší obsah některých prvků, především bazických, v různých minerálech a horninách, které se promítají i do průběhu půdotvorných procesů a obsahu těchto prvků v půdách. Zároveň ovlivňují významné půdní vlastnosti, jako je např. nasycenost sorpčního komplexu, pH apod. Během dalšího rozkladu a transformace se mohou uvolňovat a sloužit jako zdroj pro rostliny v podobě mikro prvků jako jsou draslík, mangan, vápník, železo apod. [SKLENIČKA, 2003]

Systém, který půda vykazuje, představuje všechny fáze hmoty – plynnou, kapalnou a pevnou. [VANĚK, 2012]

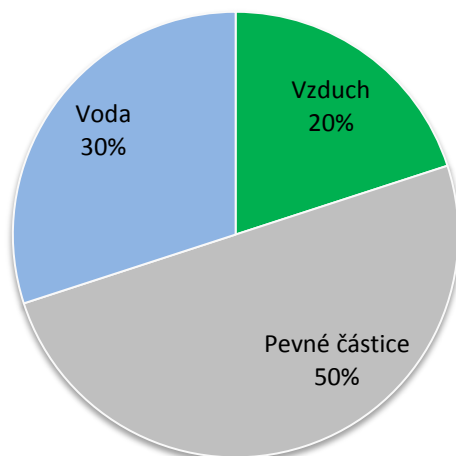
2.3.3.1 Fáze plynná

Půdní póry vyplňuje voda a půdní vzduch. Obsah a výměna záleží na pórovitosti, obsahu vody a samozřejmě velikosti pórů. Ve velmi úzkém vztahu je objemový poměr tuhé, plynné a tekuté fáze. Tyto hodnoty představují důležitý význam pro průběh chemických a biologických procesů, které probíhají v půdách i pro příjem živin i vlastní růst rostlin. Vhodný obsah vzduchu je tehdy, jestliže zaujímá 30 % pórů a dostatečně rychle se vyměňuje. [KOZÁK, NĚMEČEK, BORŮVKA, LÉROVÁ, NĚMEČEK, 2009]

U většiny rostlin je potřeba vzduchu mezi 15 – 25 % objemu pórů, u lesních a lučních porostů mezi 5 – 10 %. Klesne-li vzdušná kapacita pod 10 %, nastane omezení případně zastavení příjmu živin u většiny rostlin. Pokud je vzdušná kapacita naopak nadměrná, dochází k nedostatku vody. [VANĚK, 2012]

Vhodnými zásahy, jako je kypření, závlaha, přísun organických materiálů apod. se zajistí v půdách a substrátech dostatek vzduchu i vody, a tím se vytvářejí dispozice pro hladký průběh všech potřebných procesů v půdách a současně i dobré podmínky pro jednotlivé druhy rostlin. (graf č. 2) [HAUPTMAN, KUKAL, POŠMOURNÝ, 2009]

Graf. č. 1: Zastoupení pevných částic, vody a vzduchu v zemině (objemová %) (Vaněk)



2.3.3.2 Fáze kapalná

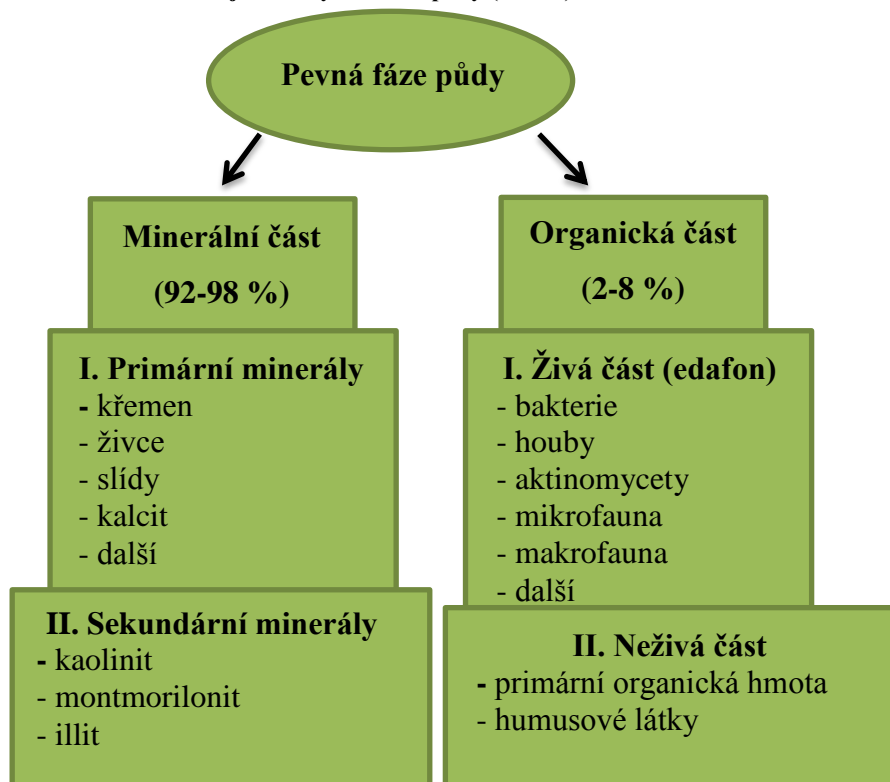
Významnou složkou půdního prostředí je půdní voda ovlivňující pochody fyzikální, chemické i biologické v půdě i růst rostlin. Ve výživě rostlin má centrální postavení, poněvadž část živin přijímají rostliny z půdního roztoku, a je také důležitou látkou, která umožňuje transport živin a látek v půdním prostředí a ke kořenům rostlin. V půdním roztoku jsou rozpuštěny důležité sloučeniny a látky:

- rostlinné živiny, které jsou jako ionty chemických sloučenin, ale i celých molekul
- plyny, zejména O_2 , CO_2
- některé organické látky, zvláště v blízkosti kořenů
- některé jemně disperzní koloidní částice aj. [KOZÁK, NĚMEČEK, BORŮVKA, LÉROVÁ, NĚMEČEK, 2009]

2.3.3.3 Pevná fáze půdy

Pevné částice zaujímají největší část půdy, které představují pevnou fázi. Dělení pevné fáze na část minerální a organickou znázorňuje schéma č. 2.

Schéma č. 2: Schéma rozdělení jednotlivých složek půdy (Vaněk)



Minerální část půdy

Ta představuje hlavní složku pevné frakce půdy. Jednotlivé komponenty působí na půdní vlastnosti, které jsou závislé na jejich množství, velikost částic a povrch. [SKLENIČKA, 2003]

Primární minerály určují a usměrňují zejména chemické a fyzikální vlastnosti půd. Minerály obsahují prvky, které ovlivňují vývoj půd, tvorbu sekundárních minerálů, hodnotu pH, nasycenost sorpčního komplexu a představují také matečnou sílu půd.

Sekundární minerály ovlivňují sorpci iontů především kationtů, poutání vody, a tím i pohyb vody a živin v půdním profilu.

Zrnitost (textura) půdy zastupuje jednotlivé frakce minerálních částic půdy, tedy jílu, prachu a písku. Půdní druh se stanoví podle jeho zastoupení. Uspořádání a jednotlivé frakce půdních částí určují tvorbu a velikost pórů, obsah a výměnu vzduchu, zadržování a pohyb vody. [VANĚK, 2012].

Organická část půdy

Představuje menší podíl hmoty půdy, ale díky svému působení je jednou z nejvýznamnějších součástí půdní hmoty. Její role je rozhodující v koloběhu živin a látek v půdě, v biologické činnosti a dominantně ovlivňuje řadu dalších půdních vlastností.

Primární organická hmota je původní organickou hmotou v půdě dostávající se do půdy jako sacharidy, aminokyseliny, bílkoviny, tuky, celulóza aj. a nacházející se v různém stupni rozkladu. Podle látkového složení a do jisté míry i půdních podmínek je ovlivňována rychlost rozkladu rostlinných i živočišných zbytků a jejich metabolitů. Zdroje primární organické hmoty je kořenová sekrece, odumřelé mikroorganismy a makroedafon, kořenové zbytky a odumřelé části kořenů, odpad a zbytky nadzemních částí rostlin, statková hnojiva a humusové látky [KOLÁŘ, KUŽEL, 1999].

2.3.4 Základní charakteristiky některých půdních typů

Regozem (RG) – je to typ půdy, která je vyvinutá na sypkých sedimentech, především píscích. Tvorbě mohutnějšího půdního profilu zabraňuje minerálně chudý substrát a i krátká doba pedogeneze. Jedná se většinou o půdy mělké, lehké, záhřevné a propustné. Vyskytují se převážně na starých terasách Labe a Vltavy. Pokud je půda dostatečně hnojena a zavlažována, je vhodná pro pěstování zeleniny, obzvláště té rané.

Černozem (CE) – jedná se půdu, která je vyvinutá na karbonátových sedimentech v sušších a teplejších oblastech, jsou hluboko humózní a mají vyšší obsah kvalitní organické hmoty, které jsou sorpčně nasycené, s neutrální reakcí a dobrou strukturou. Černozem je velmi úrodná půda, které ale mohou v suchých letech trpět nedostatkem vody. Největší výskyt tohoto typu je na jižní Moravě a v Polabí.

Hnědozem (HN) – vytvořily se zejména v rovinatých oblastech na spraších a hlínách a mají slabě eluviovaný horizont. Řadí se do velmi úrodných půd, které mají nižší obsah humusu. Vyskytují se v mírně vyšších oblastech, kde lemují černozemě. Obdobné ale s horšími vlastnostmi vykazuje luvizem (LU), která byla dříve označována jako ilimerizovaná půda. U toho druhu je vyšší přesun jílu půdním profilem, jsou převážně slabě kyselé a objevují se ve vyšších polohách než hnědozemě. [HAUPTMAN, KUKAL, POŠMOURNÝ, 2009].

Fluvizem (FL) – půda, která vzniká sedimentací v nivách vodních toků. Charakterizuje se bohatou vrstevnatostí půdního profilu a poměrnou úrodností. Problémem může být na tocích pod velkými městy a průmyslovými podniky znečištění.

Kambizem (KA) – půda vytvořená zejména ve vyšších polohách na mírnějších svazích pahorkatin, hornatin a vrchovin. Mají charakteristický hnědý horizont. Zpravidla jsou sorpčně nenasyčené a vyskytují se v širokém rozmezí klimatických a vegetačních podmínek. Půda ve vyšších polohách vykazuje vyšší obsah organických látek, ale s nízkým podílem huminových kyselin. Jedná se o nejrozšířenější typ půdy u nás (přes 50 % všech půd u nás). [VANĚK, 2012]

Podzol (PZ) – půda charakteristická typickým vyběleným (albickým) horizontem a iluviálním spodickým horizontem. Vznikají ve vyšších polohách na kyselých lehčích zvětralinách, jsou silně kyselé a sorpčně nenasyčené. Většinou se jedná o lesní půdy. [VANĚK, NĚMEČEK, NAJMANOVÁ, 1997]

Kultizem (KU) – vzniká intenzivní kultivační činností člověka, kde je potřeba velmi časté organické a minerální hnojení, včetně melioračního opatření, např. hluboké kypření, slínování, rigolování eventuálně úprava vodních poměrů. Tuto půdu značně ovlivňují časté agrotechnické zásahy, které jsou určeny pro náročné zeleniny, plantáže ovocných stromů, vinnou révu a další zahradní plodiny. Vykazuje se také vysokou půdní úrodností. Za kultizemě můžeme označit velké množství zahradních půd.

Antropozem (AN) – tyto půdy vytváří především lidé tím, že nakupí substráty získané zejména při těžební a stavební činnosti. Charakteristika půdy je dána vlastnostmi původního materiálu a vrstvením nebo mísením navážených materiálů a následně usměrněním pedogeneze po rekultivaci. Můžeme sem zařadit i půdy, které jsou upravovány po výstavbě, stavebních a územních rekonstrukcích a budování některých sportovních či jiných areálů. [VANĚK, NĚMEČEK, NAJMANOVÁ, 1997]

2.3.5 Ochrana půdy – protierozní opatření

2.3.5.1 Vodní eroze

Snížování orní vrstvy smyvem ale i zhoršování vodního režimu má za následek vodní eroze. Závislost vodní eroze je především na svažitosti terénu. [PASÁK, 1984]

Snížením půdního smyvu dosáhneme těmito protierozními opatřeními:

- organizačními - návrh vhodného umístění pěstovaných plodin, pásového pěstování plodin, optimálního tvaru a velikosti pozemku, vegetačních pásů mezi pozemky, záchytných travních pásů a protierozního směru výsadby trvalých kultur
- agrotechnickými - půdoochranné obdělávání, protierozní setí kukuřice, protierozní orba (hrázkování nebo důlkování), protierozní ochrana brambor, výsev do ochranné plodiny-mulče, strniště, posklizňových zbytků a zatravnění meziřadí.
- biotechnickými – sem můžeme zařadit příkopy, terasy, hrázky, poldry, protierozní nádrže [SKLENIČKA, 2003]

Protierozní mez – vysadí se travní porost a stromy, mez nelze ale obdělávat a nelze ji přejíždět, vytvářejí se přes ní mostky. Mnohdy se tvoří s drenáží, což je trubka na odvod vody.

Průleh – připomíná protierozní mez, ale na rozdíl od protierozní meze ho můžeme přejíždět ve směru spádu a lze obdělávat. Prohloubená místa se navrhuje k zatravnění.

Poldr – území, které umožňuje dočasné zadržení vody, má výpusť a bezpečnostní přeliv

Při protierozní ochraně musíme plán realizovat jako komplexní systém tak, aby byl nejvhodnější ze všech hledisek. Hlediska jako například zábor půdy, finanční náklady na realizaci a provoz opatření řešíme variantně. [VANĚK ET AL, 1995].

Dále můžeme opatření dělit na záchytná, která jsou kolmo na spád anebo svodná. Ty jsou naopak ve směru spádu. [VANĚK, NĚMEČEK, NAJMANOVÁ, 1997]

2.3.5.2 Větrná eroze

Výskyt větrné eroze je oproti výskytu vodní eroze menší. I tak jsou ale větrnou erozí způsobovány národnímu hospodářství značné škody.

Větrná eroze způsobuje poškození tím, že obnažuje kořínky rostlin a odnáší půdní částice a hnojiva. Dalším důsledkem větrné eroze je i zanášení příkopy a komunikace.

I zde máme tři druhy protierozního opatření:

- organizační opatření – delimitace kultur, ochranné zatravnění a zalesnění, rozmístění plodin, střídání plodin
- agrotechnická opatření – výsev do ochranné plodiny, strniště a udržení vlhkosti půdy
- biotechnická opatření – větrolamy a ochranné lesní pásy [PASÁK, 1984]

3 Experimentální část

3.1.1 Úvod

Digestát z bioplynových stanic je podle MZe ČR organické hnojivo a podle četných zpráv v tisku i na konferencích je to hnojivo výborné. Jsou slyšet i hlasy, že má kolem 16 % dusíku.

Základním znakem organického hnojiva není skutečnost, že je spalitelné a že tedy má vyšší obsah organického uhlíku. To bychom museli za organické hnojivo považovat i rozemletý PVC, starý papír a další uhlíkaté hmoty. Ani obsah dusíku v organickém materiálu neznamena, že jde o hnojivo. Jistě nemůžeme hnojit polyamidem, protože sice dusík obsahuje, uhlík také, ale nemineralizuje. Jeho organický dusík je nerozpustný a proto ho nemůže transformovat v procesu mineralizace na dusík minerální - rostlinnou živinu. [KOLÁŘ, 2010].

Co je tedy základním znakem organického hnojiva? Že je přípustné mineralizaci a že v tomto procesu je zdrojem energie pro půdní mikroorganismy [VANĚK ET AL, 2009]. Tato energie je zčásti využita v procesu humifikace. To je syntézní proces z jednoduchých fragmentů organické hmoty, kde jsou syntetizovány vysokomolekulární humusové kyseliny, fulvokyseliny a huminové kyseliny, tedy skutečný humus se svými jedinečnými vlastnostmi. Především se schopností iontové výměny a dále se schopností reagovat s koloidní minerální půdní frakcí. Bez mineralizace, která je reakcí exothermní, nemůže prakticky probíhat humifikace, která je procesem endothermním - energii spotřebovává. [KOLÁŘ, 2011].

Minerální živiny, které se z organického hnojiva při mineralizaci uvolňují, jistě s radostí vítáme, zvláště dnes, při současné ceně hnojiv. Ale tyto živiny dokáže chemický průmysl dodat v minerálních hnojivech. Jsou tedy zastupitelné, humus ale nám dá jedinečnou humifikaci [BALÍK ET AL, 1998].

To tedy znamená, že čím organická hmota rychleji a snadněji mineralizuje, tím více podporuje v půdě mikrobiální aktivitu, tím lépe v půdě probíhají oba transformační procesy, humifikace a mineralizace. Tím je organické hnojivo kvalitnější [KOLÁŘ ET AL, 2008].

Digestát z dobře pracující BPS ztratil většinu své cennější a velmi labilní složky organické hmoty ve fermentoru. Vznikl z ní bioplyn – směs CH_4 a CO_2 . V digestátu zbyly jen stabilní organické složky a protože obtížně mineralizují, nemůže být digestát organickým hnojivem [KOLÁŘ ET AL, 2009].

Kdo tyto skutečnosti nechce pochopit, snaží se o perpetuum mobile a popírá zákon o zachování hmoty. Což je možné, abychom z organické hmoty získali CH_4 , zatopili jsme si a ohřáli, a ještě zpracovanou organickou hmotu navíc zhodnotili? Byl by to jistě hezký sen.

Ve fermentoru BPS proces anaerobní digesce uvolní z labilních forem organické hmoty zhruba asi 50 % původně organického dusíku ve formě minerální. Uvolní také P, S, K, CA i ostatní živiny, ale těch je málo. Nejvíce je minerálního dusíku a tak bychom mohli digestát považovat za minerální dusíkaté hnojivo. Problém je v tom, že tento minerální dusík, rostlinami využitelný, je obsažen téměř výhradně v tekuté fázi digestátu, ve fugátu. Pevná fáze digestátu sice také část dusíku obsahuje, ale je to dusík organický, pomalu hydrolyzovatelný a rostlinám prakticky nepřístupný [KOLÁŘ ET AL, 2010]

Bohužel, naše BPS pracují v tzv. „mokrých“ režimech, surovina do fermentorů přichází s vysokým obsahem vody. To má za následek, že fugát z digestátu má obsah sušiny kolem 3 %! Slyšeli jsme ve vystoupení jednoho inženýra, který obhajoval fugát jako výborné hnojivo, které podle laboratoře mělo 16 % N. To je ale velký omyl, laboratoř udává analýzu v sušině, 16 % N mají zmíněná 3 % sušiny tohoto fugátu. V cisterně se veze tento dusík s 97 % vody. Tedy v 1 m³ fugátu nemáme 160 kg N, ale pouze 4,8 kg N, hnojivo mělo tedy 0,48 % dusíku. (Obvykle fugáty obsahují 0,04 – 0,4 % N).

Oponenti tvrdí, že jsme proti digestátu jako hnojivu. To vůbec není pravda, pouze tvrdíme, že digestát není dobré hnojivo organické a proto nemůže nahradit hnůj a další organická hnojiva s labilní organickou hmotou. Tvrdíme, že digestát s fugátem je minerální hnojivo převážně dusíkaté, ale velmi zředěné. Vůbec nezavrhujeme aplikaci digestátů do půdy, ale chceme, aby byly dobře využity jejich vlastnosti. [KOLÁŘ ET AL, 2010]

Vysvětlili jsme, že pevná fáze digestátu je „vyhořelá“, má málo snadno rozložitelných organických látek. Budeme-li ale digestát kompostovat s jinou, snadno rozložitelnou organickou hmotou, s vápencem jako pufrem, s vyrovnaným poměrem C : N, s přísadou minerálních jílnatých částic, živinami a optimem vody = dostaneme výtečný kompost, kde digestát plní funkci šetrného větrání směsi. Dosáhneme vysoké KVK takového kompostu, protože větrání digestátem omezí ztráty tepla ve fermentující hromadě [KOLÁŘ ET AL, 2011], [LOŽEK ET AL, 1999], [HABART ET AL, 2009].

Dále je hnojení digestátem skvělé opatření k zlehčení a provzdušnění půd. Zlepšený přístup vzduchu ke kořenům a zlepšení půdních hydrolimitů může mít velký výnosový efekt, který je bohužel často mylně připisován jen živinám [TLUSTOŠ ET AL, 1998].

Zmínku zasluhuje i německý postup IFBB, společná výroba bioplynu a pevného biopaliva bez chloru, které je konečně opravdu ekologické, protože při jeho spalování nevznikají kancerogenní polychlorované dioxiny a dibenzofurany. Je to ale hudba budoucnosti, fermentory v BPS budou nahrazeny 20-30x výkonnějšími, menšími a rychlejšími anaerobními reaktory, odpadem bude jen fugát s vlastnostmi minerálního i dobrého organického hnojiva.

3.1.2 Metodika

Pro úsporu místa odkazuji zájemce o základní složení, vlastností substrátů, z nich vzniklých digestátů a oddělených fugátů na práci v Plan, Soil and Environment [KOLÁŘ ET AL, 2008], [KOLÁŘ ET AL, 2010].

Zde uvádím pouze zcela nové údaje o výsledcích kompostování digestátu a o jeho použití k zlehčení jílovitohlinité půdy.

Základní kompostovací směs byla sestavena z 65 % čerstvé jetelotravní hmoty ze stejně sekaných trávníků, 10 % mletého dolomitu, 2 % jílu ve formě jílové suspenze, 20 % pevné fáze digestátu (získané odstředěním s oddělením fugátu) nebo 20 % drcené dřevěné štěpky a 3 % PK hnojiv. Poměr C : N ve formě $C_{hws} : N_{hws}$ (v horké vodě rozpustné formy) byl 15 : 1, dusík aplikován v NH_4NO_3 v záливkové vodě, která byla použita na počátku fermentace v množství 70 % předem stanovené retenční vodní kapacity sypané kompostové směsi. Očkováno bylo suspenzí zdravé ornice v záливkové vodě. Fermentováno bylo v kompostéru v měsíci duben – listopad, dokonale homogenizovaný materiál byl přehazován celkem 6x. Úbytek vody byl 1x za 14 dnů kontrolován a doplňován podle stoupající referenční vodní kapacity na 60 %. Vznik, množství a jakost vzniklých humusových látek nebyl zjišťován jen jejich izolací a stanovením, ale u jejich specifickým povrchem a tím je iontovýměnná kapacita materiálu. V obou kompostech (s pevnou částí digestátu i s dřevní štěpkou) nebyly patrné původní částice surovin, v obou případech vznikla tmavě zbarvená, kyprá hmota s příjemnou zemitou vůní. V tabulce 1 jsou analýzy surovina kompostů. Digestát byl z biplynové stanice, která jako substrát zpracovává směs kejdy skotu, kukuřičné siláže a travní senáže. Jako srovnávací kompost slouží materiál, v němž provzdušňovací přísadou byl kuličkový polystyren.

Optimální hodnoty objemové hmotnosti redukované O_r pro půdy jsou kolem $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$, ale důležitější je minimální hodnota objemové hmotnosti pro omezení růstu kořenů, která je pro lehké půdy asi $1,7 - 1,8 \text{ g.cm}^{-3}$, pro těžké půdy jílovité jen $1,40 - 1,45 \text{ g.cm}^{-3}$. Objemová hmotnost O_r je důležitým parametrem pro hodnocení míry zhutnění půdy jako významného negativního faktoru půdní úrodnosti. Objemová hmotnost ornice v mezích od $0,95 - 1,15 \text{ g.cm}^{-3}$ představuje ornici kyprou, hodnota $> 1,25 \text{ g.cm}^{-3}$ ornici silně ulehlou.

Další důležitou hodnotou v půdě je provzdušenost půdy V_z . Udává se v % objemových jako rozdíl pórovitosti P_o a momentní vlhkosti půdy W_{obj} .

$$V_z = P_o - W_{obj}$$

Optimální provzdušenost např. pro louky je 10 % obj., ale třeba pro půdy k pěstování ječmene už 24 % obj. Pórovitost půdy P_O je dána souhrnem všech pórů v objemových procentech, v ornících se pohybuje kolem 55 %, v podorníci klesá na 45 – 35 %. Písčité půdy mají průměrně $P = 42$ % objemových, z toho 30% hrubých pórů. Pro pícniny a pěstování zelenin je třeba 75 – 85 % kapilárních a jen 15 – 25 % nekapilárních pórů z celkové pórovitosti.

Významný je také orební odpor P . Je to měrný odpor, který je třeba překonat při odříznutí a obrácení plástu půdy. Vyjadřuje se tažnou silou měřenou dynamometricky na závěsném háku traktoru. Závisí na zrnitosti a vlhkosti půdy, na jejím obsahu organických látek a na hloubce orby. Pro lehké půdy je orební odpor 2 – 4 $t.m^{-2}$ pro těžké půdy 6 – 8 $t.m^{-2}$. Používají se také jednotky $kp.dm^{-2}$. Pro písčité půdy je obvyklý orební odpor 25 – 28 $kp.dm^{-2}$, pro jílovité půdy 70 $kp.dm^{-2}$.

V dobách, kdy jsem se ještě domníval, že pevná fáze digestátu je organické hnojivo, jsem založil exaktní polní pokus na těžší, hlinitojílovité půdě se střední až dobrou zásobou přijatelných živin. Pokus měl dvě varianty: První hnojenou pouze pevnou fází digestátu (po odstředění fugátu) a variantou, která byla hnojena jen minerálními hnojivy ve formě čistých solí tak, aby hladina těchto snadno rostlinám přístupných živin byla stejná, jako množství nepřístupných či málo přístupných živin ve variantě hnojené digestátem.

3.1.3 Výsledky a diskuze

Tab. č. 1: Obsah uhlíku fulvokyselin (C_{FA}), uhlíku huminových kyselin (C_{HA}), jejich poměr $C_{HA} : C_{FA}$ a intovyměnná kapacita T v pevné fázi digestátu a v drcené dřevěné štěpce a ve vzorcích kompostů s přídatkem polystyrenu PS, drcené dřevěné štěpky a pevné fáze digestátu (Bc. Michal Kašpar)

| | Pevná fáze digestátu | Drcená dřevěná štěpka | Kompost s přídatkem | | |
|-----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|-----------------------|----------------------|
| | | | polystyrenu PS | drcené dřevěné štěpky | pevné fáze digestátu |
| $C_{FA} [mg.kg^{-1}]$ | 0 | 0 | 38 | 84 | 178 |
| $C_{HA} [mg.kg^{-1}]$ | 0 | 0 | 15 | 20 | 62 |

| | | | | | |
|---|----|----|------|------|------|
| $C_{HA} : C_{FA}$ | - | - | 0,39 | 0,24 | 0,35 |
| Iontovýměnná kapacita T [mmol chem. Eq.kg ⁻¹] | 51 | 12 | 72 | 64 | 224 |

Výsledky ukazují, že iontovýměnná kapacita a tedy schopnost zadržet v půdě živiny a chránit je před elucí po hnojení takovým kompostem se velmi významně zvýšila jen u kompostu s digestátem. Iontovýměnná kapacita tohoto kompostu odpovídá iontovýměnné kapacitě těžší, humózní půdy, z hlediska půdní sorpce velmi kvalitní. Stejným způsobem vyrobený kompost s dřevní štěpkou se prakticky neliší od kompostu s polystyrenem, huminové kyseliny žádné nemá a iontovýměnná kapacita těchto kompostů je na úrovni lehké, písčité půdy s minimálními sorpčně-iontovýměnnými vlastnostmi. Celkový obsah humusových kyselin i v kompostu s pevnou fází digestátu je však velmi malý a neodpovídá dosažené hodnotě iontovýměnné kapacity tohoto kompostu. Z toho je zřejmé, že iontovýměnně se uplatňují už prekursorů humusových kyselin, které při fermentaci tohoto kompostu vznikly. Humusové kyseliny by z nich vznikly pravděpodobně až v dalším, časově delším období jejich mikrobiální transformace. Kdyby v produktech kompostování byly jen humusové kyseliny, pak by při nalezené malé koncentraci $C_{HA} + C_{FA}$ musela být hodnota T kompostu s pevnou fází digestátu jen asi o 1 – 1,2 mmolu.kg⁻¹ vyšší, než kompostu s polystyrenem či dřevní štěpkou. Protože je více než trojnásobná, zřejmě se iontovýměnně uplatňují látky jiné.

Chtěl jsem zjistit podle výnosu pěstované plodiny, kolik minerálních živin se uvolní z digestátu ve srovnání s plně přístupnými živinami v prvním roce a dalších letech osevního postupu: rané brambory – ozimý ječmen – jetel červený – oves. Chtěl jsem srovnat digestát s jinými organickými hnojivy, např. chlévským hnojem, který v prvním roce mineralizuje zhruba jednu polovinu svých živin, vázaných v organické hmotě. Došel jsem však k překvapivému výsledku: V prvním roce byl výnos raných brambor o 12 % vyšší ve variantě s digestátem, ačkoliv nikdo nemohl pochybovat, že tato varianta, měla méně živin, než varianta hnojená jen čistými solemi. Vysvětlení je jediné – vyšší výnosový efekt ve variantě s digestátem nebyl vyvolán vyšším imputem živin, ale zlepšením fyzikálních vlastností těžké půdy, ke kterému určitě došlo, jak je zřejmé z tabulky 2. Příznivý efekt zlehčení těžké půdy na výnos se v dalších letech příznivě projevil i u dalších plodin osevního postupu, které už v obou variantách byly hnojeny stejně a to jen minerálními hnojivy. Dospěl jsem k závěru, že praxe často výnosový efekt připisuje živinám digestátu, ačkoliv je způsoben lepší aerací půdy a lepším růstem kořenů vlivem zkeypření půdy digestátem.

V další části práce jsem provedl měření změn fyzikálních vlastností jílovitohlinité půdy ve dvou variantách - bez hnojení a po aplikaci 150 t/ha pevné fáze digestátu, tj. separátu po oddělení fugátu z digestátu odstředěním. Výsledky udává tab. 2.

Tab. č. 2: Objemová hmotnost redukována O_r , provzdušnost půdy V_Z , pórovitost půdy P_O a orební odpor P v jílovitohlinité půdě. (Bylo aplikováno $150 \text{ t} \cdot \text{ha}^{-1}$ pevné fáze digestátu). (Bc. Michal Kašpar)

| | Jílovitohlinitá půda | |
|---|----------------------|--------------|
| | bez digestátu | s digestátem |
| Redukovaná objemová hmotnost O_r [$\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$] | 1,43 | 1,38 |
| Provzdušenosť půdy V_Z [% obj.] | 18,5 | 22,4 |
| Celková pórovitost půdy P_O [% obj.] | 43,9 | 43,8 |
| Podíl nekapilárních pórů z celkové pórovitosti [%] | 22,7 | 28,1 |
| Orební odpor P [$\text{kp} \cdot \text{dm}^{-2}$] | 63 | 50 |

Z tab. 2 je zřejmé, že digestát působí na všechny zkoušené fyzikální vlastnosti půdy celkové pórovitosti P_O mimořádně příznivě a zlepšuje tak potenciální půdní úrodnost těžké půdy velmi podstatně.

Je dokonce možné a mělo by se v dalších pracích ověřit, že zlepšení fyzikálních vlastností půdy přináší větší výnosový efekt na těžkých půdách, než přínos vlastních rostlinných živin v digestátu

4 Závěr

Digestát je velmi zředěné minerální hnojivo, převážně dusíkaté, ale stabilní organická hmota neplní hlavní funkci organického hnojiva – mineralizovat a podpořit mikrobiální aktivitu půdy jako zdroj energie. Dobře se osvědčuje při kompostování, kde plní funkci šetrného provzdušňovačla směsi a omezuje ztráty tepla. Velmi dobře se uplatňuje při úpravě vodně-vzdušného režimu těžkých půd.

5 Použitá literatura:

- [1] Abramowicz D.A.: Aerobic and Anaerobic Biodegradation of PCBs. A Review Crit. Rev. Biotechnol. 10(3), 241-249 (1990)
- [2] Archer D.B., Kirsop B.H.: „The Microbiology and control of anaerobic digestion“ 43-92 in Whetley A (Ed.) Anaerobic Digestion: A Waste Treatment Technology., Crit. Rept. Appl. Chem. vol. 31, Elsevier Appl. Sci., London (1990)
- [3] Archer D. B., Robertson J.A., Peck M.W.: The Microbiology and Biochemistry of Biogas Production from Solid Wastes, 393-405 in Alston Y.R., Richards G.E.: Landfill Gas and Anaerobic Digestion of Solid Waste (Proc. Int. Conf. 4.-7.10.) Chester UK. Publ. Harwell Lab. Oxfordshire (1988)
- [4] Balík J. *et al.*, in *Reasonable Use of Fertilizers, CULS Prague*, 1998, pp. 12
- [5] Barták (priony)
- [6] BIOPLYN Popis anaerobní technologie. *BIOPLYN Popis anaerobní technologie* [online]. © 2007 [cit. 2013-01-10]. Dostupné z: http://www.bioplyn.cz/at_popis.htm
- [7] Blažej A, Košík M.: „Fytomasa jako chemická surovina“, Veda, vyd. SAV, (35-46), Bratislava (1985)
- [8] Börjesson G., Svensson B.: Interction between Methane Oxidation and the Formation of N₂O in a Landfill Cover Soil. Proc. IVth Int. Symp. Sardinia 93, 11.-15.10., vol. 1, 729-733, S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy (1993)
- [9] Bryant M.P.: „Methane-producing bacteria“ (part 13) Bergey’s Manual of Determinative Bacteriology, 8th. ed. The Williams & Wilkins Co., Baltimore, USA (1974)
- [10] Caine M. a sp.: „Monitoring and Speciating Mercury Landfill Gas“ Sardinia 2005, Proceedings of Tenth International Waste Management and Landfill Symposium, pp. 411-412, 3.-7.10., S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy (2005)

- [11] Červinka O., Dědek V., Ferles M.: „Organická chemie“, SNTL, Alfa Praha, pp. 411-415 (1982)
- [12] Doak G.O., Freedman L.D.: Organometallic Compounds of Arsenic, Antimony and Bismuth. J Wiley & Sons. Inc. (N.York), p. 147 (1970)],
- [13] Dohanyos M. a kol.: „Anaerobní čistírenské technologie“ NOEL 2000, Brno (1998)
- [14] Dohanyos M., Kosová B., Grau P.: Možnosti intenzifikace metanizačního procesu. Vodní hospodářství. B 32, s.179-186, (1982)
- [15] Dohanyos M., Martan P.: Anaerobní způsoby čištění odpadních vod. Vodní hospodářství. B 35, s. 219-223, (1985)
- [16] Dohanyos M., Martan P., Zábranská J.: Biofilmové anaerobní reaktory pro čištění odpadních vod z droždářen. Kvasný průmysl. 31, s. 170-172, (1985)
- [17] Dohanyos M., Zábranská J.: „Anaerobní rozklad organických látek – produkce bioplynu“ Sborník přednášek semináře ČPNS, „Biotechnologické procesy výroby plynu“ Třeboň 19. 4 (1995)
- [18] Dohanyos M., Zábranská J.: Bilance metanizace – výpočet maximální výtěžnosti bioplynu. Vodní hospodářství, B 38, s. 45-49, (1989)
- [19] Duchoň F., Hampl J. (1959): Agrochemie. SZN, Praha
- [20] Eisenmann R.: Spurenstoffe in Deponiegas GWT. Gas, Erdgas 130 (6), 299-304, (1984)
- [21] Farquhar G.J., Rovers F.A.: Gas Production during Refuse Decomposition. Water, Air and Soil Poll. 2, 483-495 (1973)
- [22] Freudenberg K., Neisch A.C.: „Constitution and Biosynthesis of Lignin“, Springer Verl. Berlin (1968)
- [23] Gijzen H.J.: „Anaerobic Digestion of Cellulosic Waste by a Rumen-Derived Process“. Dissertation Univ. Nijmegen Dept. Microbiol Nijmegen, Netherland (1998)
- [24] Habart J., *et al.*, in *Reasonable Use of Fertilizers, CULS Prague*, 2009, pp. 42
- [25] Hagendorf U., Nerger M.: Sondierung und Analytik zum Nachweis Leichtfluechtiger Chlorkohlenwasserstoffe. 11. Aachener Seminar RWTH, 19.-20.3., Aachen, SRN (1987)

- [26] Hanahan D.J., Gurd F.R.N., Zabin I.: „Chemie lipidů“. NČSAV Praha (1964)
- [27] Harmatha J.: Strukturní bohatství a biologický význam lignanů a jim příbuzných rostlinných fenylproponoidů. Chem Listy 99, pp. 622-632, (2005)
- [28] Hauptman I., Kukul Z., Pošmourný K., 2009: Půda v České Republice. Consult, Praha.
- [29] Hromádková Zd., Ebringerová A.: „Hemicelulózy pre výživu a zdravie“, Chem. Listy 88 (9) 591-603 (1994)
- [30] Huml K., Barth T.: „Struktura inzulinu.“ Chem. Listy 92 (4), pp. 294-301 (1998)
- [31] Chakravarti B.: Trace Compounds in Landfill Gas. Task Rept. on Corros. Pottential, Final Rept. GRI 87/0013.3, Gas Res. Inst. Chicago, USA (1985)
- [32] Challenger F., Higginbottom C., Ellis L.:J. Chem.Soc., 95 (1993),
- [33] Challenger F.: Chem. Ind. (London) 657 (1935)
- [34] Chudoba J., Dohanyos M., Wanner J.: Biologické čištění odpadních vod, SNTL
- [35] Jech Č.: „Antropogenní emise skleníkových plynů a jejich možné důsledky“. Chem. Listy 90. 207-216 (1996)
- [36] Jeníček P., Dohanyos M.:Vysokovýkonné anaerobní reaktory pro čištění odpadních vod I-Reaktor s expandovaným ložem. Vodní hospodářství, B 39, s. 37-39, (1989)
- [37] Jeníček P., Dohanyos M.:Vysokovýkonné anaerobní reaktory pro čištění odpadních vod II-Granulace biomasy v anaerobním hybridním reaktoru. Vodní hospodářství, B 39, s. 179-182, (1989)
- [38] Kargel J.S.: Planetary Rept. 20-21 vol.XX (4) 7/8 (2000)
- [39] Kasali G. B., Senior E.: „Effects of temperature and moisture on the anaerobic digestion of refuse“ J. Chem. Tech. Biotechnol. 46, 31-41 (1989)

- [40] Kjeldsen P. a sp.: „Release and attenuation of fluorocarbons in landfills“. Proc. IXth Int. Symp. Sardinia 03.6.-10.10., Session A1 - Landfill Processes. Proc. pp. 9 -10, S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy (2003)
- [41] Kolář L., *et al.*, in *Reasonable Use of Fertilizers, CULS Prague*, 2009, pp. 50
- [42] Kolář L., *et al.*, *Plant, Soil and Environment*, 2008, 8, pp. 321
- [43] Kolář L., *et al.*, *Plant, Soil and Environment*, 2010, 1, pp. 23
- [44] Kolář L., *et al.*, Utilization of Waste from Digesters for Biogas Production. In: *Biofuels Engineering Process Technology*. ISBN 978-953-307-480-1, INTECH, Rijeka, 2011, 191-220
- [45] Kolář L., Kužel S. 1999: Organická hmota v půdě. Sborník z 5. mezinárodní konference Racionální použití hnojiv. ČZÚ, Praha, s. 15-19
- [46] Kolář L., Kužel S., Peterka J., Borová-Batt 2010: Agrochemical value od the liquid phase of wastes from fermenters during biogas production. *Plant, Soil and Environment*, 56, (1): 23-27
- [47] Kolář L., Kužel S., Peterka J., Borová-Batt 2011: Utilization of waste from digesters for biogas production. *Biofuels Engineering Process Technology*, Marco Aurelio Dos Santos Bernardes, INTECH, ISBN 978-953-307-480-1, Rijeka, Croatia, 191-220
- [48] Kolář L., *Úroda*, 2010, 1
- [49] Kozák J., Němeček J., Borůvka L., Lérová Z., Němeček K. 2009: Atlas půd České Republiky. MZe ČR, ČZÚ, Praha.
- [50] Lindberg S., Reinhart D., McCreanor P., Price J., : Pathways of Mercury Release in Municipal Solid Waste Disposal: A Preliminary Data Report. Proc. VIIth Int. Symp. Sardinia 99, 4.-8.10., vol.12, 225-232, S Marherita di Pula, Sardinia, Italy (1999)
- [51] Lisa M., Holčapek M.: „Analýza přírodních směsí triacylglycerolů technikou HPLC/MS.“ *Chem. Listy* 99 (3), pp. 195-199 (2005)
- [52] Ložek O., *et al.*, in *Reasonable Use of Fertilizers, CULS Prague*, 1999, pp. 62

- [53] Mersiowsky I., Stegmann R., Ejertsson J., Svensson B.: Long-term Behaviour of PVC Products and Fate of Phtalate Plasticisers under Landfill Conditions. Proc. VIth Int. Symp. Sardinia 99, 4.-8.10., vol. 1, 185-192, S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy (1999) (see *ibid.* Mersiowsky Sardinia 97, vol. 1, 229-235)
- [54] Neumann U., Christensen T. H.: „Effects of Landfill Gas on Vegetation“ (in Christensen/Cossu/Stegmann: Landfilling of Waste: Biogas E and FN SPON 155-162, London – 1996)
- [55] Nyo S.: „Myanma Spirulina“ 44th European Workshop Biotechnology of Microalgae 29-30.5.2000 Rehbrücke, BRD
- [56] Pasák V., Ochrana půdy před erozí 1. vyd. Praha: SZN, 1984.
- [57] Peeling L., Robinson J.P., Paksy A., Powrie W._ Degradation of Pentachlorophenol in Landfill Drainage Systems. Proc.VIth Int. Symp. Sardinia 97, 13.-17.10., vol. 1, 219-228, S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy (1997)
- [58] Price E.C., Chermisnoff P.N.: „Biogas production & Utilization“ Energy Technol. Ser. Ann Arbor Sci., Butterworth Gr. Ann Arbor MI, USA (1981)
- [59] Procházka V.: „Odorizace topných plynů v ČSSR.“ Monografie ÚVP č. 16, březen (1970)
- [60] Rabbe M. a sp. „The Occurrence and Synthesis of Organometal(loid)s during Composting in Composting Plants.“ Sardinia 2005, Proceedings of Tenth International Waste Management and Landfill Symposium, pp. 757-758, 3-7.10., S.Margharita di Pula, Sardinia, Italy (2005)
- [61] Rees J.F.: The Fate of Carbon Compounds on the Landfill Disposal of Organic Matter. J. Chem. Tech Biotechnol. 30, 116-175 (1980), *ibid.* 30, 458-465 (1980)
- [62] Rettenberger G.: Trace Compounds in Landfill Gas-Consequences for Gas Utilization. Proc. GRCDA 8th Int. Landfill Gas Symp., 9.-11.4., San Antonio TX, USA (1985)
- [63] Roschke M. 2003: Verwertung der Faulsubstrate Ministerium für Landwirtschaft Umweltschutz des Landes Brandenburg, Postdam, 29-33

- [64] Schachermayer E., Baumeler A., Kisliakova A.: "Reduction of Greenhouse Gas Emissions by Waste Management Optimisation" Proc. Vth Int. Landfill Symp. Sardinia 99, 4.-8. 10., vol. 4, 3-10, S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy (1999)
- [65] Sklenička, P., Základy krajinného plánování. Nakladatelství Naděžda Skleničková, Praha (2003)
- [66] Srivastava V.J., Conrad J.R., Fannin K.J., Isaacson H.R.: „Methanogenic Gasification of Wood“ Symp. Pap. IGT Conf. „Energy from biomass & Wastes“ XIIIth., New Orleans, LA, USA (1989)
- [67] STRAKA, F., DOHÁNYOS M.: *Bioplyn: [příručka pro výuku, projekci a provoz bioplynových systémů]*. 2., rozš. a dopl. vyd. Praha [i.e. Říčany u Prahy]: GAS, 2006, ISBN 80-7328-090-6.
- [68] Straka F., Crha J., Pavlas M., Musilová M.: Sub-surface Landfill Gas Monitoring. Proc VIth Int. Symp. Sardinia 97, 13.-17.10., vol. IV, 275-287, S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy (1997)
- [69] Straka F., Lau F.: „Biogas & Sulfur“, IGT 9th Int. Symp. Gas Oil, Environ. Biotechnology, Dec. 9-11, Colorado Springs, Colorado, USA (1996)
- [70] Straka F.: Tvorba plynu ve skládkách tuhých komunálních odpadů. Kandidátská disertační práce VŠCHT Praha, srpen (1993)
- [71] Tazioly A., Tazioly G.S.: „Water and Leachate Tritium Contact as Pollution Tracer in Sanitary Landfill Investigations“. Sardinia 2005, Proceedings of Tenth International Waste Management and Landfill Symposium, pp. 307-308, 3.-7.10., S. Margherita di Pula, Sardinia, Italy (2005)
- [72] Tlustoš P., *et al.*, in *Reasonable Use of Fertilizers, CULS Prague*, 1998, pp. 67
- [73] TOMÁŠEK, Milan. *Atlas půd České republiky*. 1. vyd. Praha: Český geologický ústav, 1995, 36 s. ISBN 8070751983.
- [74] van Heuit R.E., Johnson J., Garwin L.: Air Emissions from Sanitary Landfills. 423-434, in Alston Y.R., Richards G.E.: *Landfill Gas and Anaerobic Digestion of Solid Waste* (Proc. Int. Conf. 4.-7.10.) Chester UK. Publ. Harwell Lab. Oxfordshire (1988)

- [75] Vaněk V., *et al.*, in *Reasonable Use of Fertilizers, CULS Prague*, 1995, 2. Part, pp. 47
- [76] Vaněk V., *et al.*, in *Reasonable Usa of Fertilizers, CULS Prague*, 2009, pp. 16
- [77] Vaněk V., Němeček R., Najmanová J., 1997: Vliv stanoviště a způsobu hospodaření na obsah minerálního a mineralizovatelného dusíku v půdách. *Rostl. výr.*, 43, s. 263-471.
- [78] Vaněk V., *Výživa zahradních rostlin*. Vyd. 1. Praha: Academia, 2012, 568 s. ISBN 978-80-200-2147-2.
- [79] Vogt W.G.: Volatile Organic Compounds in Gases from Landfill Simulators. Proc.GRCDA 8th Int. Landfill Gas Symp., 9.-11.4., San Antonio TX, USA (1985)
- [80] Wachendorf M., Fricke T., Grass R., Stulpnagel R. 2007: Ein neues Konzept für die bioenergetische Nutzung von Grünlandbiomasse. *Grünland und Futterbau*, 8, 165-168
- [81] Wachendorf M., Richter F., Fricke T., Grass R., Neff R. 2009: Utilization of semi-natural grassland through integrated generation of solid fuel and biogas from biomass, *Grass and Forage Science*, 64, 132-143
- [82] Walsh J.J., Conrad E.T.: Control of Volatile Organic Compound Emission at a Landfill in N.Y. *Waste Man. Res.* 6, 26-34 (1988)
- [83] Weber de Menezes E., da Silva R., Cataluña R., Ortega R.J.C.: „Effect of Ethers and Ether/Ethanol Additives on the Physicochemical Properties of Diesel Fuel and on Engine Tests.“ *Fuel* 85 (5-6, pp. 815-822). (2006)
- [84] Wohlt J. E., Frobish R. A., Davis C. L., Bryant M.P., Mackie R. I.: Thermophilic methane production from dairy cattle waste“*Biolog. Wastes* 32, 193-207 (1990)
- [85] Young P.J., Heasman L.A.: An Assessment of the Odor and Toxicity of the Trace Components of Landfill Gas. Proc. GRCDA 8th Int. Landfill Gas Symp., 9.-11.4., 93-114, San Antonio TX, USA (1985)