

**JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH
BUDĚJOVICÍCH**

Zemědělská fakulta

**Využití chemické spotřeby kyslíku
a biologické spotřeby kyslíku
k vyjádření kvality biomasy k anaerobní
digesci a srovnání se současnými
metodami hodnocení**

Autor diplomové práce:
Jiří Kostroun

Vedoucí diplomové práce:
Prof. Ing. Stanislav Kužel, CSc.

2008

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

Zemědělská fakulta

Katedra agroekologie

Akademický rok: 2005/2006

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Jiří KOSTROUN

Studijní program: M4101 Zemědělské inženýrství

Studijní obor: Všeobecné zemědělství - sp. ekol. a alt. systémy hospodaření

Název tématu: Využití chemické spotřeby kyslíku a biologické spotřeby kyslíku k vyjádření kvality biomasy k anaerobní digesci a srovnání se současnými metodami hodnocení

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

Cílem práce je zhodnocení kvality biomasy k anaerobní digesci pomocí metod chemické spotřeby kyslíku (CHSK) a biologické spotřeby (BSK) a jejich srovnání se současnými metodami hodnocení.

Proveďte literární rešerši na téma: a) Bioplyn z rostlinné biomasy; b) Fytomasa jako substrát pro anaerobní digesci; c) Současné metody hodnocení kvality biomasy k anaerobní digesci. Proveďte laboratorní pokusy - ve 4 rozdílných typech biomasy, např. sušený jetel, sláma pšeničná, řepkové pokruty, sušená zelená hmota kukuřice, stanovte CHSK a BSK₅ podle poskytnuté metodiky. Se stejnými vzorky biomasy proveďte stanovení produkce bioplynu včetně stanovení koncentrace CH₄ na přístroji OXI TOP CONTROL MERCK.

Diplomovou práci vypracujte v souladu s materiálem "Obecné zásady pro vypracování diplomové práce".

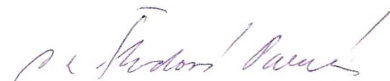
Rozsah práce: cca 50 stran
Rozsah příloh: dle potřeby
Forma zpracování diplomové práce: tištěná

Seznam odborné literatury:


- Váňa J., Slejška A. (1998): Bioplyn z rostlinné biomasy. Studijní informace ÚZPI, 40 s.
Straka F. a kol. (2003): Bioplyn. GAS s.r.o. Říčany, 523 s.
Kolář et al. (2005): Methods to evaluate substrate degradability in anaerobic digestion and biogas production. Plant Soil Environ., 51 (4), 173-178
Kužel S., Kolář L. (2005): Test metanogenní aktivity na zařízení OXI TOP CONTROL AN 12 MERCK. Coll. of Sci. Papers, Fac. of Agric. in Č. Budějovice, Crop. Sciences, 22 (1): 29-32
Zábranská J. a kol. (1990): Návrh optimalizace metodiky anaerobního testu. HS 83268/17/89 VŠCHT Praha
Zábranská J. (1994): Anaerobní rozložitelnost organických látek a aktivity anaerobní biomasy. Sborník Anaerobní procesy v technologii vody, STU Bratislava, 47-64
Dohányos M., Zábranská J. (1988): Bilance metanizace - výpočet max. výtěžnosti bioplynu. Vodní hospodářství, B 38, 2, 45-49

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Stanislav Kužel, CSc.**
Katedra agroekologie
Konzultant diplomové práce: **Ing. Pavel Štindl**
Katedra agroekologie
Datum zadání diplomové práce: **1. března 2006**
Termín odevzdání diplomové práce: **30. dubna 2008**

JIHOČESKÁ UNIVERZITA
V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA
studijní oddělení ④
Studentská 13
370 05 České Budějovice


prof. Ing. Magdalena Hrabánková, CSc.
děkanka

L.S.


prof. Ing. Jan Moudrý, CSc.
vedoucí katedry

V Českých Budějovicích dne 1. března 2006

Poděkování

Velmi děkuji panu Prof. Ing. Stanislavu Kuželovi, CSc. za odborné vedení a věcné připomínky, které mi usnadnily provedení práce. Dále děkuji Ing. Pavlu Štindlovi za poskytnuté konzultace a odborné rady, které byly přínosem při práci v laboratoři a při zpracování výsledků.

Abstrakt:

Cílem práce bylo zhodnotit metodu testování vhodnosti fytomasy pomocí poměru hodnoty biochemické spotřeby kyslíku za pět dní (BSK_5) a chemické spotřeby kyslíku (CHSK). Toto stanovení bylo provedeno se čtyřmi substráty. Jednalo se o silážovanou kukuřici, kukuřici na zeleno, řepkové pokrutiny a sušený jetel. BSK_5 byla nejprve stanovena pomocí soupravy OxiTop Control. Souběžně byla BSK_5 stanovena i pomocí fotometrických testů na spektrofotometru Spectroquant NOVA 60. Následně byla rovněž fotometricky stanovena i CHSK. Výsledky ukázaly, že všechny substráty jsou biologicky dobře rozložitelné, přičemž nejvyšší biodegradabilitu vykazala kukuřičná siláž.

Pomocí soupravy OxiTop byla metodou 21-denního testu stanovena methanogenní aktivita jednotlivých substrátů. Vysoká methanogenní aktivita byla zjištěna u kukuřičné siláže a řepkových pokrutin, naopak jetel měl aktivitu nízkou.

Na základě svých výsledků, lze kukuřičnou siláž hodnotit jako výborný zdroj bioplynu, resp. methanu. Podle výsledků laboratorních pokusů lze říci, že i řepkové pokrutiny mohou být uplatněny jako substrát využitelný pro anaerobní digesce, stejně tak jako kukuřice na zeleno, ovšem s nižší výtěžností methanu. Fytomasu jetele nelze doporučit jako materiál pro výrobu bioplynu. Je sice dobře biologicky rozložitelný, methanogenní aktivita je v porovnání s ostatními substráty nižší.

Klíčová slova: bioplyn, fytomasa, biodegradabilita, anaerobní digesce

Summary:

Suitability of fytomass for anaerobic digestion was tested by the method of BOD/COD ratio (stability factor). In first step biochemical oxygen demand was determined by OxiTop Control. Then BOD was determined by photometric test by force of apparatus Spectroquant NOVA 60. In parallel chemical oxygen demand was determined, again by photometric tests on NOVA 60. BOD/COD ratio express stability, or more precisely biological degradability of used substrat. Determination was realized with four agricultural materials – corn silage, dried green (fresh) corn, rapeseed cake and dried clover.

Measuring shows that values of stability factor were similar in all cases. It shows that all samples of fytomass I used was relatively similar and good decompostable.

Methanogenic activity was tested in every fytomass sample. Corn silage and rape seed cake were expected to be good sources of biogas. Results show that all substrats are usable. The best methan/biogas source was corn silage.

Key words: biogas, fytomass, biodegradability, anaerobic digestion

Obsah

1. ÚVOD	1
2. CÍL PRÁCE	3
3. TEORETICKÁ ČÁST	4
3.1. Anaerobní digesce.....	4
3.2. Bioplyn.....	6
3.3. Výroba bioplynu	8
3.4. Bioplyn z rostlinné fytomasy	10
3.4.1. Anaerobní fermentace fytomasy v mokřích fermentačních procesech.....	10
3.4.2. Anaerobní fermentace fytomasy v suchých fermentačních procesech.....	11
3.4.3. Technologické systémy výroby bioplynu	12
3.5. Fytomasa jako substrát pro anaerobní digesci	14
3.5.1. Kvalitativní předpoklady fytomasy.....	14
3.5.2. Rostliny vhodné pro anaerobní digesci.....	16
3.5.3. Vliv konzervace fytomasy na její methanogenezi	17
3.6. Současné metody hodnocení substrátů	18
3.6.1. Výsledky a srovnání metod.....	21
3.6.1.1. Vylouhovatelny uhlík, BSK, CHSK	21
3.6.1.2. Poměr BSK/CHSK.....	21
3.6.1.3. Celkový organický uhlík.....	22
3.6.1.4. Kyselá hydrolyza vlákniny	22
3.6.1.5. Celkový vylouhovatelny uhlík.....	23
3.6.1.6. Celulázová a hemicelulázová hydrolyza.....	23
3.6.1.7. Aerobní dynamický respirační index	23
3.6.1.8. Specifický poměr příjmu kyslíku.....	24
3.6.2. Korelace mezi testy	24
3.6.2.1. Korelace mezi vybranými metodami	24
3.6.2.2. Korelace mezi biologickými a nebiologickými testy.....	25
3.6.3. Dynamický respirační index	26
3.6.3.1. Způsob měření	27

3.6.3.2. Výsledky stanovení dynamického respiračního indexu a jejich vyjádření	27
3.6.3.3. Statistické ověřování DRI	28
3.6.3.4. DRI a bioplyn.....	28
3.6.4. Stanovení humifikačního indexu – kompostovatelnost odpadní fytomasy	28
4. PRAKTICKÁ ČÁST	31
4.1. METODIKA	31
4.1.1. Příprava vzorku	31
4.1.2. Příprava inokulačního roztoku	31
4.1.3. Příprava vzorku rostlinného materiálu.....	32
4.1.4. Stanovení biochemické spotřeby kyslíku pomocí aparatury OxiTop Control.....	32
4.1.5. Stanovení BSK ₅ pomocí spektrofotometru Spectroquant NOVA 60	32
4.1.6. Stanovení CHSK pomocí spektrofotometru Spectroquant NOVA 60.....	33
4.1.7. Výpočet faktoru stability.....	34
4.2. Stanovení methanogenní aktivity.....	35
4.2.1. Příprava stanovení.....	35
4.2.2. Provedení stanovení.....	35
4.2.3. Výpočty.....	36
4.3. Použitý materiál	37
4.4. Výsledky	38
4.4.1. Stanovení BSK ₅ pomocí aparatury Oxi Top Control.....	38
4.4.2. Stanovení BSK ₅ – spektrofotometr Spectroquant NOVA 60	38
4.4.3. Výsledky stanovení faktoru stability	47
4.4.3.1. Stanovení faktoru stability – jetel sušený	47
4.4.3.2. Stanovení faktoru stability – kukuřice, zelená hmota.....	49
4.4.3.3. Stanovení faktoru stability – řepkové pokrutiny.....	51
4.4.3.4. Stanovení faktoru stability – kukuřice, siláž.....	53
4.4.4. Výsledky stanovení methanogenní aktivity	55
4.5. Závěr a diskuse	60
4.5.1. Stanovení faktoru stability	60
4.5.2. Stanovení methanogenní aktivity.....	61
4.5.2. Zhodnocení	61

5. POUŽITÁ LITERATURA	63
6. PŘÍLOHY	75

1. ÚVOD

Současný vývoj na poli získávání energie z obnovitelných zdrojů, který souvisí i s politikou Evropské Unie nás nutí k řešení otázek, které se týkají budoucnosti zemědělských podniků nejen v LFA oblastech (Kužel et al. 2007) a s tím i otázek trvale udržitelného rozvoje venkova. Dále pak často slyšíme o záměru zvýšit podíl energie získané z obnovitelných zdrojů – voda, vítr, slunce, biomasa. Česká republika má v získávání energie z obnovitelných zdrojů relativně dobrý potenciál, který více či méně využívá. Např. naše kapacita výroby energie v hydroelektrárnách je téměř vyčerpána. Proto je třeba zaměřit se na řešení efektivního získávání energie např. z biomasy a na použití různých technologií, jejich zdokonalování a výzkumu v dané oblasti (Kolář 1997).

Odvětvím, kde zcela nepochybně není potenciál ČR zdaleka naplněn je výroba bioplynu metodou anaerobní digesce biomasy. Anaerobní digesce je, co by postup využívání obnovitelného zdroje energie, jedna z prvních technologií, která se u nás používá. První bioplynová stanice v bývalém Československu totiž vznikla v roce 1974 v Třeboni. Zde byla a je jako vstupní substrát využívána kejda prasat, která je obecně bohatý a kvalitní zdroj bioplynu. Vzhledem k tomu, že poptávka po energii stále roste je jedním z našich úkolů hledat i nové zdroje. V souvislosti s anaerobní digescí máme možnost výběru z poměrně široké škály zdrojů organických materiálů. Ať už jde o odpadní produkty z živočišné výroby (kejda, hnůj), odpady z rostlinné výroby (sláma, pokrutiny, seno), zemědělské produkty jako např. siláž či odpady z domácností – kuchyňské odpady, směsný komunální odpad a další, to všechno jsou materiály potenciálně využitelné pro získání energie v podobě bioplynu metodou anaerobní digesce.

Nejde však jen o získání zdrojů, je naprosto nezbytné posoudit jejich využitelnost k tomuto účelu. V současné době známe řadu metod hodnocení vhodnosti biomasy pro anaerobní digesci. Tato práce se zabývá ověřením metody hodnocení stability fytomasy na základě poměru biochemické a chemické spotřeby kyslíku u 4 zvolených zemědělských substrátů.

Kjótský protokol z roku 1997 podepsaný více než 60 zeměmi (Morrissey and Justus, 1999), zavazuje k přijetí opatření vedoucí ke snížení produkce skleníkových plynů.

Rozvinuté země produkující cca 80% skleníkových plynů se zavázaly snížit emise CO₂ průměrně o 5,2 % v letech 2008 – 2012 ve srovnání se stavem v roce 1990. To představuje např. změnu technologie úpravy a zpracování odpadů, která je realizovatelná v relativně krátké době. Řízená anaerobní digesce vyprodukuje ekvivalentní množství oxidu uhličitého v podobě methanu, který může nahradit fosilní paliva. V porovnání s nimi produkuje methan méně atmosférických polutantů a oxidu uhličitého na jednotku energie. Lepší nakládání s odpady bude pak přínosem pro životní prostředí, např. ve směru redukce kontaminace povrchových a podzemních vod, možnost výroby kvalitního organického hnojiva apod. (Ayalon et al., 2001; Francese et al., 2000).

Methan, resp. bioplyn vzniklý procesem anaerobní digesce může být spalován přímo a využíván pro ohřev vody nebo výrobu páry, další možností využití je jako palivo pro kogenerační jednotky (současná výroba elektrické a tepelné energie). Bioplyn lze po přečištění použít i jako palivo pro pohon spalovacích motorů ve vozidlech. V současnosti je tak poháněn více než 1 milion vozidel, u nichž dochází až k 50 %ní úspoře nákladů na údržbu (Francese et al., 2000). Methan hoří velice čistě a produkuje méně škodlivin a CO₂ na jednotku energie. Při rozvoji použití bioplynu tak budeme schopni snížit produkci CO₂ z fosilních paliv (Chynoweth et al., 2001).

2. CÍL PRÁCE

Cílem práce je zhodnocení kvality biomasy k anaerobní digesci pomocí metod chemické spotřeby kyslíku (CHSK) a biologické spotřeby kyslíku (BSK) a jejich srovnání se současnými metodami hodnocení. Otestovat tedy novou metodu hodnocení biodegradability fytomasy. Metoda je založena na stanovení biochemické spotřeby kyslíku a následném stanovení chemické spotřeby kyslíku. Z poměru těchto dvou hodnot vypočteme faktor stability; číslo které vyjadřuje procento biologicky rozložitelných složek (ve vztahu ke spotřebě kyslíku). Vzhledem k tomu, že se ověřováním této metody se testuje fytomasa jako substrát pro anaerobní digesci, tedy její vhodnost jako zdroje pro výrobu bioplynu, je dalším krokem vyhodnocení methanogenní aktivity.

Pro vlastní testování jsem zvolil následující substráty: kukuřičnou siláž, kukuřici na zeleno, řepkové pokrutiny a sušený jetel. Jedná se o substráty, které jsou běžně dostupné jako zemědělské produkty nebo, v případě pokrutin, zbytkový produkt z jejich zpracování.

Nejvyšší biodegradabilitu předpokládám u kukuřičné siláže a u řepkových pokrutin. Domnívám se, že dále bude následovat kukuřice na zeleno, protože stejně jako v předchozích dvou případech je i zde dostatečné množství dobře rozložitelných látek (kukuřice disponuje spíše sacharidy, řepkové pokrutiny mohou obsahovat zbytky oleje a škrob). Domnívám se, že jetel nebude vykazovat tak dobrou biodegradabilitu jako předchozí substráty.

Vyšší methanogenní aktivitu předpokládám u všech substrátů, protože obsahují řadu látek, které jsou dobrými zdroji methanu. Pouze u jetele očekávám aktivitu nižší. Důvodem by mohl být vyšší obsah bílkovin, jejichž rozkladné produkty působí částečně jako inhibitory methanogeneze. Podobný problém očekávám i v případě řepkových pokrutin, kde by i přes jejich předpokládanou dobrou biodegradabilitu mohl nastat problém s obsahem některých látek typických pro řepku (např. tanin, glukosinoláty) a s tím spojený pokles produkce bioplynu.

3. TEORETICKÁ ČÁST

3.1. Anaerobní digesce

Zemědělství patří v ohledu velikosti potenciálu v získávání energie z obnovitelných zdrojů, přesněji ze zpracování biomasy, k významným odvětvím. (Kolář et al., 2002).

Tato práce se zabývá hodnocením stability fytomasy a hodnocením její vhodnosti jako substrátu pro anaerobní digesce jako procesu vedoucího k získávání bioplynu.

Anaerobní digesce, obecně biochemický proces charakterizovaný přeměnou surové organické hmoty na bioplyn a biologicky stabilní zbytek – digestát. Probíhá v několika fázích (Dohányos, 2000).

1) Hydrolýza

V první fázi dochází k hydrolytickému štěpení složitých polymerních řetězců na monomery, tří- a víceuhlíkaté organické kyseliny a alkoholy pomocí extracelulárních enzymů produkovaných mikroorganismy (celulóza, amyláza, proteázy, lipáza). Proteiny jsou rozkládány na aminokyseliny, malé peptidy, amoniak a oxid uhličitý. Polysacharidy jsou štěpeny na mono- a disacharidy, škrob se štěpí na glukózové jednotky. Hemicelulóza je degradována pomocí řady enzymů na monosacharidy, jako je např. glukóza, galaktóza, arabinóza a další (Elefsiniotis, Oldham, 1994a). Lipidy se štěpí na glycerol a mastné kyseliny, jejichž řetězce se dále zkracují. Jedná se o fázi, kdy ještě mikroorganismy nevyžadují anaerobní prostředí.

2) Acidogeneze

Následuje fáze acidogeneze, kdy dochází k vyčerpání zbytků kyslíku vlivem činnosti fakultativně anaerobních mikroorganismů schopných růstu v obou prostředích. Logicky následuje nárůst obligátních anaerobů. Dochází ke vzniku těkavých mastných kyselin (C_1 – C_4) alkoholů, oxidu uhličitého a vodíku (Kalyuzhnyi et al., 2000). V závislosti na podmínkách uvnitř fermentoru a použitém substrátu se mění zastoupení jednotlivých kyselin a může docházet ke vzniku dalších organických kyselin (mravenčí, mléčná), alkoholů, ketonů a aldehydů (Demirel, Yenigun, 2002).

3) Acetogeneze

Další fází je acetogeneze, kdy acetogenní kmeny bakterií tvoří kyselinu octovou. Jedná se o tzv. homoacetické bakterie, které jsou schopny široké spektrum jedno- a víceuhlíkatých látek přeměnit na kyselinu octovou.

Acetogeny jsou pomalu rostoucí kmeny bakterií, které jsou citlivé na kolísání parametrů v průběhu fermentace. Dále jsou ovlivňovány parciálním tlakem vodíku. Proto se doporučuje jejich uplatnění s vodík spotřebovávajícími methanogeny (Salminen et al., 2000; Sekiguchi et al 2001).

4) Methanogeneze

Rozhodující fází anaerobní digesce je fáze, kdy probíhá vlastní methanogeneze (Straka, 2003). Je charakterizována rozvojem methanogenních acetotrofních mikroorganismů, ty rozkládají zejména kyselinu octovou na methan a oxid uhličitý. Namnoží se i hydrogenotrofní bakterie produkující methan z vodíku a oxidu uhličitého. Některé kmeny bakterií provádějí obojí. Kvalitu a výtěžnost bioplynu ovlivňuje celá řada faktorů (Kužel et al., 2003). Jedná se o zastoupení proteinů, sacharidů a tuků, přičemž substráty s vyšším množstvím sacharidů jsou vhodnější, dále např. poměr C:N, který by se měl pohybovat v rozmezí 20 – 40: 1. Nezanedbatelným faktorem je i kyselost, pH totiž přímo ovlivňuje rychlost růstu jednotlivých kmenů bakterií (optimální pH pro methanogeny je 7 – 7,5 pro acidogenní bakterie je optimum zhruba na 6 – 6,5). Methanogenní mikroorganismy patří k jedněm z nejstarších organismů na naší planetě. Cca 70 % methanu vzniklého anaerobní digestí vzniklo přeměnou kyseliny octové (Lalman, Bagley, 2001; Solera et al., 2002).

Jsou popsány celkem 4 typy procesů, kterými mikroorganismy získávají energii. Jedná se o fotometabolismus, fermentaci, aerobní respiraci a anaerobní respiraci. Fermentace je proces, který nevyžaduje přítomnost kyslíku ani jiných akceptorů elektronů jako například NO_3^- , SO_4^- , Mn^{4+} , Fe^{3+} nebo CO_2 . Záleží však na tom, zda dokáží mikroorganismy využít části organických molekul (případně metabolitů) jako akceptor elektronů. Během fermentace organických sloučenin jsou produkovány molekuly NADH a ATP. Takovýto způsob získávání energie je sledem reakcí doprovázených substrátovou fosforylací a jeho průběh je možný jen tehdy, když má mikroorganismus mechanismus na regeneraci oxidovaných

pyridinových nukleotidů jako elektronových akceptorů pro další oxidaci organických substrátů.

V posledních letech značně stoupá výroba bioethanolu. V souvislosti s tím se logicky zvyšují i množství doprovodných produktů a odpadů. Tyto v podstatě odpadní produkty jsou používány jako krmivo pro dobytek (Kurt A. et al., 2006). Tento způsob nabízí výrobu ethanolu nesoucí známku trvalé udržitelnosti a zvyšuje tak efektivitu celého výrobního procesu. Odvětví výroby bioethanolu je perspektivním odvětvím, které může z části pokrývat spotřebu krmiva hospodářských zvířat, ale tato kapacita není nevyčerpatelná. Proto byla ověřována metoda anaerobní digesce, pro kterou sloužil jako substrát odpad z výroby bioethanolu. Provedené měření potvrdilo, že výpalky z lihovarnického procesu produkovaly bioplyn na úrovni 45% hodnoty methanového potenciálu (Kurt A. et al., 2006).

3.2. Bioplyn

Bioplyn jako produkt anaerobní digesce je plyn, který je v ideálním případě složen ze svou složek – methanu a oxidu uhličitého. Průběh procesu anaerobní digesce a výsledné složení bioplynu jsou ovlivněny celou řadou procesních a materiálových faktorů. V technické praxi se ustálil termín bioplyn pro plynou směs methanu, oxidu uhličitého a dalších minoritních plynů, procesem anaerobní digesce vlhkých organických látek (substrátů) v umělých technických zařízeních (Dohányos, 2003).

Zajímavé je srovnání směsí plynů, které vznikly procesem methanové fermentace. Podle místa vzniku nebo původu je dělíme na

- a) Zemní plyn, který vznikl anaerobním rozkladem biomasy nahromaděné v dávných dobách, obsahuje 98% methanu (je tedy energeticky nejhodnotnější) a je klasifikován jako neobnovitelný zdroj energie.
- b) Důlní plyn vznikl podobně jako plyn zemní, energetické využití nemá a vzhledem k výbušnosti jeho směsi se vzduchem je značně rizikový při těžbě uhlí.
- c) Kalový (bahenní) plyn vzniká rozkladem organických usazenin v přírodních i umělých nádržích, jezerech, uvolňuje se ze dna oceánů a ze dna rybníků, které se pravidelně nečistí. Dále vzniká na biologickém stupni čištění odpadních vod, na

- rýžovištích a rašeliništích. Vzhledem k velké proměnlivosti faktorů, které ovlivňují jeho vznik, je i intenzita jeho vývoje značně variabilní.
- d) Skládkový plyn vzniká na skládkách, protože většina komunálního odpadu obsahuje 20 – 60% organických materiálů, ze kterých se za vhodných podmínek uvolňuje díky anaerobní fermentaci skládkový plyn různorodého složení. Na skládkách může vznikat řadu let, povrchové výrony skládkového plynu jsou nebezpečné, proto je žádoucí odplynění skládek a využití plynu pro energetické účely.
 - e) Bioplyn v sobě zahrnuje širokou paletu směsí plynů vzniklých procesně stejným způsobem ať už probíhá methanogeneze pod povrchem země, na skládce, v trávicím traktu přežvýkavců v lagunách nebo v řízených bioplynových reaktorech.

Bioplyn je, jak bylo již řečeno, směsí plynů vzniklých rozkladem organické hmoty. Bioplyn obsahuje zpravidla 50 – 75% methanu, který je v ideálním případě doplněn 25 – 50% oxidu uhličitého. V praxi je však bioplyn tvořen příměsí dalších minoritních plynů, které mohou signalizovat přítomnost některých chemických prvků v použitém substrátu, případně diagnostikovat špatný průběh fermentace (Dohányos 2003).

Vysoký obsah CO₂ znamená, že fermentace neprobíhá v ideálních podmínkách. Přítomnost kyslíku je rovněž nežádoucí, protože se tak brzdí vlastní anaerobní digesce a hrozí riziko vzniku výbušné směsi kyslík + methan. Objeví-li se v methanu vodík, není to z energetického hlediska na závadu, ale poukazuje to na narušení rovnováhy mezi průběhem acidogenní a methanogenní fáze, která je způsobená nadměrnou zátěží reaktoru surovým materiálem, ale může dojít i k inhibici rozvoje methanogenních mikroorganismů. Stopy oxidu uhelnatého mohou indikovat vznik ložisek požáru při suché fermentaci. Tato nebezpečná situace však hrozí na skládkách, nikoliv v reaktorech.

Dalším významným plynem v bioplynu je sulfan (H₂S). Vzniká při rozkladu proteinů, jeho obsah v bioplynu je velmi variabilní. Při digesci exkrementů z chovu skotu je jeho obsah zanedbatelný, při využití exkrementů prasat a drůbeže je jeho obsah vysoký, což působí problémy při koncovém zpracování bioplynu.

Výhřevnost methanu je 35,8 MJ × m⁻³. Bioplyn ze standardně fungující bioplynové stanice obsahuje 50 – 70 % methanu. Výhřevnost takového bioplynu se tedy pohybuje mezi 17,9 – 25,6 MJ × m⁻³. Hranice zápalnosti methanu ve směsi se vzduchem je 5 – 15 % objemových. Tato koncentrace již vytváří výbušnou směs. Zápalná teplota bioplynu je stejná

jako pro metan, tedy 650 – 750 °C. Velmi důležitá je hustota bioplynu s 60% podílem methanu ($1,2 \text{ kg} \times \text{m}^{-3}$). Bioplyn je těžší než vzduch a v reaktorových nádobách, případně v prohlubních na skládkách se může hromadit. Je třeba si uvědomit, že tato atmosféra je pro člověka nedýchatelná.

3.3. Výroba bioplynu

Z hlediska plynulosti provozu rozlišujeme 3 základní typy bioplynových stanic (Dubrovin, 2004):

a) Technologie diskontinuální

Doba jednoho pracovního cyklu odpovídá době zdržení materiálu ve fermentoru. Používá se zvláště při suché fermentaci tuhých organických materiálů. Způsob manipulace s materiálem je náročný na obsluhu.

b) Technologie semikontinuální

Od předchozího se liší v tom, že doba mezi jednotlivými dávkami je kratší než doba zdržení materiálu ve fermentoru. Jedná se o nejčastěji používaný způsob plnění fermentorů při zpracování tekutých organických materiálů. Vlastní dávkování substrátu probíhá 1 – 4 × za den. Materiál semikontinuálně vstupující do procesu anaerobní digesce v menších dávkách nemá velký vliv na změnu pracovních parametrů uvnitř fermentoru (teplota, homogenita). Technologický proces lze snadno automatizovat a není tudíž náročný na obsluhu.

c) Technologie kontinuální

Tento způsob se využívá při plnění fermentorů, které zpracovávají tekuté organické odpady s velmi malým obsahem sušiny. Právě podle jejího obsahu je třeba zvolit technologii.

Podle podílu vlhkosti se rozlišují bioplynové stanice na zpracování tuhých materiálů (sušina 18 – 30 %, výjimečně až 50 %), dále bioplynové stanice na zpracování tekutých materiálů s nízkým podílem sušiny (0,5 – 3%), popřípadě s vyšším podílem sušiny (3 – 14%).

Tekuté materiály s nízkým obsahem sušiny mají při výrobě bioplynu negativní energetickou bilanci, protože vlastní proces anaerobní fermentace není energeticky

soběstačný a je třeba uměle udržovat teplotu fermentoru. Krokem k odstranění tohoto negativa je kombinace zpracování materiálů s nízkou a vyšší sušinou současně.

Za biomasu jako obnovitelný zdroj energie považujeme pro účely anaerobní digesce organickou hmotu rostlinného původu vznikající na bázi fotosyntetické konverze sluneční energie. Fytomasa použitá pro anaerobní digesci musí splňovat určité předpoklady a musí dosahovat určitých parametrů kvality. Obsah organického podílu sušiny rozhoduje o potenciálu produkce bioplynu. Čím více organické sušiny bude odbouráno, tím více bioplynu vznikne. Čistírenské technologie sledují maximální odbourání organické složky, zatímco zemědělské bioplynové stanice jsou určeny i k produkci stabilizovaného organického hnojiva.

Hydrolýza jako první fáze procesu vyžaduje dostatek volné vlhkosti, efektivní anaerobní fermentace je proto možná jen s materiálem o sušině do 50 %.

Intenzita produkce bioplynu závisí na použité technologii, na velikosti dávek a na složení substrátu. Velikost dávky ovlivňuje stabilitu procesu, resp. rovnováhu mezi acidogenní a methanogenní fází. Navíc se methanogeneze dělí do 3 pásem z hlediska teploty. Psychrofilní pásmo je vymezeno teplotou od 15 do 20 °C, mezofilní pásmo je od cca 35 do 40 °C, pásmo termofilní začíná na 55 °C. Ultratermofilní bakterie žijící v teplotách kolem 90 °C se v bioplynových stanicích nepoužívají. V psychrofilní oblasti vzniká bioplyn s vyšším obsahem methanu, avšak s nízkou intenzitou. Nejčastěji používaná teplota v reaktorech spadá do mezofilního pásma. Bioplyn produkovaný v termofilní oblasti je chudší na methan, intenzita produkce bioplynu je velmi vysoká. Proces je ale labilní a vyžaduje přesnou regulaci teploty.

3.4. Bioplyn z rostlinné fytomasy

3.4.1. Anaerobní fermentace fytomasy v mokřých fermentačních procesech

Výroba bioplynu z fytomasy v tekutých suspenzích o sušině cca 10% se provádí zpravidla v kontinuálních technologiích používaných v mokřých kofermentačních systémech. Při fermentaci fytomasy je tato jediným zdrojem sušiny pro fermentační proces narozdíl od kofermentace fytomasy s kejdou. Optimální sušiny substrátu je dosahováno recyklací procesní tekutiny z odvodnění zfermentovaného substrátu. Recyklace tekutiny z odvodnění k čerstvé fytomase zabezpečuje stabilitu procesu (Clausen et al., 1977). Recyklovaná tekutina je nejen očkovacím médiem, ale má rovněž významné pufrací účinky (Zauner, 1985). Odvodněný zfermentovaný substrát na sušinu 20 – 30% je možné mísit se strukturním lignocelulózovým substrátem (drcená štěpka, drcená kůra) nebo s řezanou slámou tak, aby objem vlhkosti ve směsi představoval cca 60 – 70% celkové pórovitosti a poměr C:N činil 30 – 35 : 1, a tuto směs podrobit aerobní fermentaci s cílem získání kompostu s vysokým obsahem humusových látek. Kompostování je možné provádět v arovaných zakládkách nebo aerobních biofermentorech.

Anaerobní fermentace fytomasy v tekutém substrátu vyžaduje objemné fermentory a je energeticky náročná na vyhřívání, čerpání a odvodňování (Dalemo et al., 1993). Pomalá reprodukovatelnost anaerobních mikroorganismů zapříčiňuje potřebu delšího období setrvání substrátu ve fermentoru, zpravidla nad 15 dní, což snižuje jeho možné zatížení (Gujer, Zehnder, 1983). Problémový bývá rovněž i záběh bioplynové stanice tohoto typu než dojde k vytvoření optimálního poměru mezi počtem hydrolytických, acidogenních, acetogenních a metanogenních bakterií (Mackie, Bryant, 1981).

Z literárních údajů (Baserga, Egger, 1997) vyplývá, že výrobu bioplynu z fytomasy v mokřých procesech s ohledem na její nízkou pufrací kapacitu je lépe se orientovat na kofermentaci se zvířecími fekáliemi než na výrobu bioplynu z s recyklovanou procesní tekutinou.

3.4.2. Anaerobní fermentace fytomasy v suchých fermentačních procesech

Suché technologie anaerobní digesce pracují se sušinou vsázky vyšší než 25%, většinou v rozpětí 30 – 35% (Jewell et al. 1981). V tomto rozpětí sušiny zjistil Oleszkiewicz et al. (1997) nejintenzivnější produkci bioplynu 1,5 m³ na 1 m³ fermentačního prostoru a den při 40% destrukci organické hmoty, aniž by koncentrace nižších mastných kyselin překročila inhibiční mez.

V suchých fermentačních technologiích se používají procesy mezofilní v rozpětí teplot 35 – 40°C nebo termofilní v rozpětí teplot 55 – 60°C (např. Wichert et al., 1994). Výhodou termofilního procesu je především hygienizace (Steiner, Kandler, 1984), kterou lze při anaerobní digesti fytomasy využít pouze při kofermentaci s hygienicky závadným materiálem. Termofilní mikroflóra je schopna degradovat více proteinů nežli mezofilní a je až dvojnásobně tolerantní k volnému amoniaku (Gallert, Winter, 1997). Citovaní autoři uvádějí jako nevýhodu termofilního procesu jeho menší stabilitu, zmenšenou odvodňovací schopnost fermentovaného materiálu a především vyšší tepelné ztráty. Během termofilní fermentace bioodpadu při 55°C zjistili ve srovnání s mezofilní fermentací vyšší produkci bioplynu, ale nižší celkovou produkci metanu. Většina autorů se shoduje v tom, že při anaerobní digesti fytomasy nejsou podstatné rozdíly ve výtěžku metanu mezi termofilním a mezofilním procesem a z důvodů nižších tepelných ztrát je možné doporučit pro tento účel procesy mezofilní (Váňa, 1997).

Nejjednodušší technologický systém pro získávání bioplynu z tuhých biodegradabilních odpadů použitelný též pro fytomasu je diskontinuální vsázkový systém (Batch-system). Tento systém byl během šedesáti let obohacen různými modifikacemi (Membrez et al., 1996). Jeho nejčastější varianta jsou tři vsázkové biofermentory, které jsou střídavě plněny a vyprazdňovány v kombinaci s integrovaným plynojemem v jednom objektu (Sun et al., 1987). Technologie založené na tomto systému se liší přípravou substrátu, očkováním, perkolací procesní tekutiny a způsobem odvodnění (Liu et al., 1987). Fermentory s diskontinuálním provozem pro zpracování slamnatého hnoje navrhl Žilka (1979). Chlévská mrva se sype do drátěného koše o průměru 6 m, na který se po naplnění jeřábem nasadí tepelně izolovaný zvon, jenž má zařízení pro odvod bioplynu do plynojemu. Tento systém by teoreticky mohl být využit pro kofermentaci fytomasy s chlévskou mrvou.

3.4.3. Technologické systémy výroby bioplynu

Kontinuální systémy pracující se sušinou substrátu cca 30% vznikly zdokonalováním fermentoru, jenž navrhl Wong-Chong (1975), ve kterém substrát kontinuálně prochází biofermentorem, přičemž část zfermentovaného substrátu se vrací na počátek procesu, kde je promíchávána s čerstvým substrátem. Vývoj těchto systémů probíhal především v oblasti anaerobní digesce bioodpadu ze separovaného sběru komunálních odpadů (Wiemer et al., 1997). Nejznámější je systém DRANCO (Drug Anaerobic Composting) vzniklý v Belgii, který používá válcovitý biofermentor vyprazdňovaný šnekovým mechanismem a externí čerpadlo pro recirkulaci tekuté části substrátu (Baere et al., 1986). Ve švýcarském systému KOMPOSTGAS (Wellinger et al., 1992) je použito ležatého válce, ve kterém se tuhá část substrátu pohybuje horizontálně a je promíchávána s recirkulující procesní tekutinou (Edelmann, Engeli, 1996). Francouzský systém WALORGA používá k promíchávání části obsahu fermentoru bioplyn. Na vysokosušivém biofermentoru je založen systém ATF realizovaný v Hamburku, zpracovávající městské bioodpady a ANACOM - modifikovaný systém Dranco pro zpracování chlévského hnoje.

Dalším jednostupňovým zařízením, které se pro anaerobní digesci fytomasy plně osvědčilo, je "fermentační kanál" (Gärkanal). Tento systém používá stacionární procesní tekutinu, ve které se pomalu pohybují perforované nádoby naplněné tuhým substrátem. V tomto systému se v procesní tekutině netvoří sediment ani plovoucí vrstva (Baserga, Egger, 1995).

Francouzský kontinuální systém "Transpaille proces" (firma Conseils C.F.A., 1995) používá k fermentaci tuhého substrátu ležatý válec o objemu 100 m³, na jehož jednom konci je násypka a na druhém konci vyprazdňovací zařízení. Tuhá část substrátu je ve válci posunována hydraulickým pístem v procesní kapalině. V intervalu plnění fermentoru se píst stáhne před otvor násypky. Při plnění i při vyprazdňování biofermentoru je technickým řešením omezeno narušení anaerobních podmínek.

Uvedené technologické systémy je možné s minimální úpravou modifikovat pro získávání bioplynu z energetické fytomasy (Baserga, Eger, 1997). Technologický vývoj v anaerobní digesci tuhých substrátů směřuje k víceúrovňovým procesům (Gosh, Klass, 1978). U dvouúrovňového procesu se v prvním stupni realizuje hydrolýza a acidogeneze

a procesní tekutina s meziprodukty rozkladu se zpracovává ve druhém stupni, ve kterém probíhá acetogeneze a metanogeneze. Po ukončení metanogeneze recirkuluje procesní tekutina na počátek procesu a je mísená s čerstvým tuhým substrátem nebo perkoluje prvním stupněm. Jako druhý stupeň bývá použit vysoce účinný (high-rate) anaerobní fermentor, který je konstruován tak, aby ve 2. stupni trvale udržoval pomalu rostoucí acetogenní a metanogenní bakterie. V tzv. anaerobním filtru jsou bakterie přichyceny jako biofilm na inertním podpůrném materiálu. Mikrobiálně aktivní matrice umístěné v biofermentoru 2. stupně mohou být konstruovány jako vložky z jemně profilovaných plastů (Iza et al., 1991). Biofermentor ve druhém stupni může být použit s fluidním ložem (UASB - Upflow anaerobic sludge blanket). V tomto případě jsou mikroorganismy přichyceny na nosném povrchu malých tvarovaných částic nebo kuliček z porézní hmoty, které se udržují ve fermentované tekutině přiváděné do biofermentoru spodem ve vznosu. Mikroorganismy rostoucí v mikrostrukturách porézních částic zůstávají trvale ve fermentoru (Fannin, Biljetina, 1987). Rovněž formování bakteriálních vloček spojené se separací a recirkulací těchto částic ve druhém stupni v biofermentoru s plovoucí kalovou vrstvou podstatně prodlužuje zdržení mikroorganismů v tomto stupni (Lettinga et al., 1980).

Významným technologickým prvkem většiny systémů pro anaerobní digesci fytomasy je recirkulace kapalné fáze. V jednostupňových systémech je zpravidla tato recirkulace spojena s odvodněním zfermentovaného substrátu. Recirkulací procesní tekutiny stoupá doba jejího zdržení v systému ve srovnání s dobou zdržení sušiny, prodlužuje se zdržení mikrobů a zvyšuje se mikrobiální hustota ve fermentorech. Akumulace nezmetabolizovaných rozpustných látek, např. anorganických solí, je v tuhé části substrátu zpravidla vyšší než v tekuté části (Nordberg, 1996). Recirkulace procesní vody stabilizuje fermentační proces a snižuje teplotní ztráty (Legrand, Jewell, 1987). Dvoufázový kontinuální systém získávání bioplynu z fytomasy s aerobní kompostovací linkou navrhl Váňa, Slejška (1998)

3.5. Fytomasa jako substrát pro anaerobní digesci

3.5.1. Kvalitativní předpoklady fytomasy

Na současné úrovni technologických poznatků, cen energií a ekologické nezbytnosti substitucí fosilních energetických zdrojů celá řada autorů doporučuje výrobu bioplynu z biomasy energetických rostlin a z rostlinných odpadů (Gosch, 1993; Kern, Sprick, 1994; Schulz, Mitterleitner, 1995). Pro výrobu bioplynu je zvláště vhodná fytomasa při sklizňové vlhkosti nad 45% (Long, 1976) a s poměrem C:N v rozpětí 20 – 30 : 1 (Meynell, 1976). Sušší fytomasa a fytomasa se širším poměrem C:N je vhodnější pro přímé spalování.

Mitterleitner (1994) srovnává výrobu bioplynu trávy s použitím dalších biodegradabilních odpadů v batch-fermentorech při teplotě 32°C. Během anaerobní digescce produkovala travní fytomasa téměř nejvíce bioplynu (650 l na 1 kg organických látek) ve srovnání se zvířecími fekáliemi, jatečními odpady i komunálním bioodpadem. Větší výtěžek byl získán pouze u čistírenských kalů. Ve srovnání s ostatními substráty vykazovala travní fytomasa nejvyšší dynamiku tvorby bioplynu od počátku fermentace až do 20. dne. Během tohoto období bylo vyprodukováno 97% veškeré produkce.

Chemické složení sušiny fytomasy, zejména pufrovitost, poměr C:N, obsah proteinů, polysacharidů a ligninu, polymerační stupeň a krystalinita celulózy je u fytomasy značně proměnlivá v závislosti na druhu rostlin, půdních a klimatických podmínkách, hnojení, době a způsobu sklizně a způsobu konzervace.

Anaerobní digescce fytomasy ve srovnání se zvířecími fekáliemi je komplikovanější vzhledem k vyššímu obsahu nízkopolymerních uhlovodíků mikrobiologicky lehce přeměnitelných na organické kyseliny, což vede k nadměrnému okyselení, a z důvodu nízké pufrovací kapacity substrátu na bázi fytomasy (Stewart, 1980). Pufrovací kapacita měřená podle Stafforda et al. (1981) jako spotřeba 1N HCl v ml na titraci do pH 4 na 100g sušiny substrátu může být u fytomasy 10-30krát nižší než u substrátu na bázi zvířecích fekálií. Pufrovací kapacita u fytomasy je odlišná především podle druhu rostlin a klesá se stářím rostlin a snižujícím se dusíkatým hnojením. Recirkulovaná procesní tekutina při stabilizovaném procesu methanogeneze fytomasy v průměru vykazuje vysokou pufrovitost. Stabilitu metanogeneze fytomasy před nadměrným okyselením doporučují Steiner a Kandler

(1984) řešit přidavkem louhu v dávce 2,5-13 g OH⁻ na kg sušiny substrátu. Tuto disfunkci je možné též omezit recirkulací procesní kapaliny, vícestupňovým procesem nebo vhodnou kofermentací.

Při širších poměrech C:N nastávají problémy s okyselením substrátu (Braun 1982). Toto zjištění vyplývá z experimentu biozplynování travní siláže s C:N v rozpětí 11 – 16:1 ve srovnání s kukuřičnou siláží s C:N 31:1. Renzo (1977) testoval výrobu bioplynu z buničiny s přidavkem drůbežního trusu při širokém poměru C:N rovném 70:1 bez jakéhokoliv narušení tvorby bioplynu. Optimalizace C:N přidavkem alfa-celulózy s dotací stopových prvků umožnila Richardsovi et al. (1991) čtyřikrát zvýšit efektivní zatížení fermentoru při biozplynování fytomasy čiroku.

Metanogenezi fytomasy ovlivňuje stupeň lignifikace buněčných stěn. Lignin se v anaerobních podmínkách prakticky nerozkládá (Hobson et al., 1974). Navíc působí jako fyzikální bariéra pro přístup enzymů k polysacharidům (Van Soest, 1983). Takže nejenom obsah ligninu v buněčných stěnách, ale také stupeň jeho asociace s polysacharidy určuje míru inhibice anaerobního rozkladu ligno-celulóзовého materiálu. Rovněž Zeikus (1982) a Chandler et al. (1979) konstatovali inhibiční účinek ligninu na anaerobní degradaci. Obsah ligninu a stupeň jeho asociace s polysacharidy se zvyšuje se stárnutím rostlin. Z 1 kg spalitelných látek fytomasy vousatce (*Pennisetum purpureum*) pěstovaného 120 dnů bylo získáno 310 l methanu, zatímco u vousatce pěstovaného 330 dnů pouze 240 l (Shiralipour, Smith, 1984).

Polysacharidy představují větší část sušiny fytomasy. Teoreticky mohou být celulóza a hemicelulózy poměrně snadno degradovány na methan. Výsledky pokusů dokazují, že obsah lehce rozložitelných uhlovodíků a bílkovin koreluje s produkcí metanu (Stewart et al., 1984). Anaerobní biodegradovatelnost rostlinné biomasy se však snižuje s rostoucím polymeračním stupněm a krystalinitou celulózy. Většinou se snadněji rozkládají hemicelulózy než celulóza (Bardiya et al., 1996).

Fytomasa je na obsah stopových prvků podstatně chudší než substrát ze zvířecích fekálií nebo kanalizačních kalů. Wilkie et al. (1986) zjišťovali při mezofilní fermentaci dusíkem a fosforem obohacené fytomasy vousatce po přidavku stopových prvků (niklu, kobaltu, molybdenu, selenu a síry ve formě sulfátu) zvýšení produkce metanu asi o 40%, degradaci naakumulovaných nižších mastných kyselin, ale prakticky žádnou změnu v tvorbě

vodíku. Jarvis et al. (1997) šli dál a zkoušeli vliv jednotlivých stopových prvků. Testovali přídavky železa, niklu, kobaltu a molybdenu k jetelotravní siláži. Molybden a nikl nevykazovaly žádný stimulační vliv a železo slabý. Optimálním se ukázal přídavek kobaltu zajišťující koncentraci $0,02 \text{ mg Co} \times \text{l}^{-1}$ (přičemž v rozpustné formě bylo pouze asi $0,01 \text{ mg} \times \text{l}^{-1}$), při kterém se zvýšilo efektivní zatížení reaktoru z 5 na 7 g spalitelných látek na litr za den při zachování 20-ti denní doby zdržení kapalně fáze. Rovněž se urychlil rozklad acetátu. Kobalt je hlavní ion korinoidů (deriváty vitamínu B₁₂), které se zúčastňují transportu metylové jednotky při metanogenezi a vyskytují se v hydrogenotrofických i v acetotrofických metanogenech (Stupperich et al., 1990).

Inhibice tvorby methanu byla zjištěna při vyšších obsazích taninů. Taniny (třísloviny) tvoří nerozpustné komplexy s bílkovinami. Vysoký obsah bílkovin může ve vysokosušivých biofermentorech způsobit disfunkční tvorbu čpavku (Norberg, 1996).

3.5.2. Rostliny vhodné pro anaerobní digesci

Z literárních údajů vyplývá, že téměř jakákoliv fytomasa může být efektivně podrobena procesu anaerobní fermentace s cílem výroby bioplynu po vhodné mechanické úpravě, optimalizaci chemických jakostních znaků a při vhodné volbě technologie anaerobní digesci. Bioplyn je možné získat z řas, chaluh, vodního hyacintu, zemědělských plodin, dřevin (Chynoweth et al., 1985) a z veškerého fytoodpadu. Bardiya et al. (1996) považují anaerobní digesci za nejlepší způsob nakládání s odpady z ovoce a zeleniny, a to nejen z důvodu zisku metanu, ale i pro produkci stabilizované nepáchnoucí organické hmoty.

Nejvhodnější pro získávání bioplynu jsou pícniny. Váňa (1997) v modelovém vsádkovém biofermentoru získal při anaerobní digesci různé travní fytomasy 220 – 270 l metanu na 1 kg sušiny spalitelných látek. Výtěžek methanu z kukuřičné siláže je 158 – 207 l na 1 kg sušiny. Výtěžky metanu při anaerobní digesci travních senází ve vsádkových modelových biofermentorech se u různých autorů při 14-53denní fermentaci pohybují v rozmezí $204 - 410 \text{ l} \times \text{kg}^{-1}$ sušiny (Badger et al., 1979; Schuchard, 1982).

I přesto, že dřevo bývá považováno za nevhodné pro produkci bioplynu, výzkumy prokazují, že některé druhy dřevin by mohly být (po předúpravě mletím) pro výrobu bioplynu použity (Chynoweth, Jerger, 1988; Jerger et al., 1984; Turick et al., 1991). Hodnoty

metanogeneze dřeva v tab. V byly získány po 105-ti dnech fermentace, přičemž 75% biodegradabilní frakce bylo rozloženo během prvních 30-ti dnů.

Chynoweth a Jerger (1985) svými výsledky z metanogeneze dřevní hmoty vyvrátili tradiční přesvědčení o zamezení přístupu anaerobních mikroorganismů k polysacharidům, které zastávali např. Chandler et al. (1980). Z jeho pozorování vyplývá, že po předúpravě mletím na částice do velikosti 0,8 mm, při dlouhých dobách zdržení v mezofilních podmínkách a s dodáváním stopových prvků, je možné dosáhnout vysoké účinnosti anaerobní konverze fytomasy na metan. Zároveň také nenašli žádný lineární vztah mezi obsahem ligninu a anaerobní biodegradabilitou, i když samotný lignin rozložitelný není i podle jejich zjištění. Dále zkoušeli předúpravu hydroxidem sodným (14% hmot.; částice o velikosti 1–2 mm), čímž zkrátily dobu konverze ze 60 na 12 – 14 dní.

Při testování in-vitro stravitelnosti některých dřevin (bez předúpravy) bylo u většiny listnáčů dosaženo 5 – 20% degradace, zatímco jehličnany se ukázaly být nestravitelné (Colberg, 1981).

3.5.3. Vliv konzervace fytomasy na její methanogenezi

Konzervaci fytomasy pro produkci bioplynu je možné provést sušením, senážováním nebo silážováním. Technologické postupy této konzervace jsou shodné jako při konzervaci píce. Příprava energosena jako zdroj bioplynu a jeho případná další úprava na sennou moučku nebo pelety je zřejmě nákladnou záležitostí. Pro zpracování travních porostů, jetelů a vojtěšek se v zahraničí nejlépe osvědčuje senážování s cílem zavadnutí fytomasy na sušinu 25-40 % a její zpracování svinovacími lisami do obřích válcových balíků obalených fólií. Tímto způsobem se nejrychleji aktivují bakterie mléčného kvašení a zamezuje se rozvoji nežádoucích mikroorganismů.

Nejvyšší produkce bioplynu byla zjištěna u fytomasy čerstvě otevřených travních senážních balíků, a to 500 l na kg sušiny. Již 5 dnů po otevření balíku vykazovala senáž stopy plísní a produkce bioplynu z tohoto substrátu klesla na 370 l na kg sušiny. Ze senáže, která byla použita jako až za 30 dní po otevření balíku se získalo pouze 225 l na kg sušiny (Baserga, Egger, 1997). Tito autoři dále porovnávali produkci bioplynu z čerstvé, senážované a sušené travní biomasy ze stejné seče travního porostu a nezjistili významný vliv konzervace

na produkci bioplynu. Fytomasa z extenzivních porostů produkovala 500-550 l bioplynu na kg sušiny, z intenzivních porostů až 700 l na kg sušiny. Mitterleitner (1994) uvádí pro čerstvou a senážovanou fytomasu, seno a sennou moučku z extenzivních travních porostů produkci 540-580 l bioplynu na kg sušiny a z intenzivních travních porostů 700 – 720 l na kg sušiny. Produkce bioplynu ze slamnatého hnoje na stejném zařízení činila 400 – 420 l na kg sušiny. Podstatnější rozdíl byl v dynamice tvorby bioplynu. Za dobu fermentace 25 dnů bylo z čerstvé travní fytomasy získáno 97 % celkové produkce, u senáže 99 %, u sena 87 %, u senné moučky 100 % a u hnoje pouze 85 %. Dynamiku tvorby bioplynu zvyšuje též dezintegrace fytomasy (Váňa, 1997).

3.6. Současné metody hodnocení substrátů

V mé diplomové práci se zabývám jednou z metod, kterou se posuzuje biodegradabilita organických substrátů na základě poměru biochemické a chemické spotřeby kyslíku. Vyvinuta je ale celá řada dalších metod zabývajících se stanovením biodegradability, resp. stability organických substrátů.

Bylo provedeno srovnání metod stanovení biodegradability různých substrátů. Jako substráty byly použity materiály, které se běžně nacházejí v tuhých komunálních odpadech. Provedené sledování porovnává zvolené metody stanovení biodegradability a dále hledá korelace mezi metodami. Šlo o prokázání faktu, že zvolené metody poskytují přibližně stejnou informaci o rozložitelnosti jednotlivých substrátů.

Fyzikální, chemické a biologické metody testování byly provedeny a porovnávány podle jedenácti oddělených frakcí, které se běžně nachází v komunálním odpadu. Závěry doporučují nejvhodnější metody testování substrátů pro hodnocení procesu biologického odbourávání (Godley et al., 2005).

Na základě sledování bylo vybráno několik metod pro počáteční experimentální hodnocení rozdílnosti organického materiálu běžně se vyskytujícího v pevných organických odpadech.

Byly odebrány vzorky typických organických odpadů, které by mohly být nalezeny v tuhých komunálních odpadech společně s „komerčními“, biologicky rozložitelnými odpady

(celulóza). Každý materiál byl zpracován drcením nebo řezáním na malé části a poté důkladně homogenizován. Připravené substráty byly skladovány za takových podmínek, díky kterým nedocházelo ke změnám jejich vlastností. Poté byly testovány různými metodami a výsledky porovnávány.

Tabulka 1: Testované substráty (Godley et al., 2005)

Odpad	Substrát	Předpokládaná biodegradabilita	Poznámka
Celulóza	Alfa-celulózový prášek	Střední až vysoká	Čistá celulóza
Noviny	Použitý novinový papír	Střední až vysoká	Odpadní papír
Kartónový papír (lepenka)	Použité krabice	Střední	Odpadní papír
Tráva	Čerstvě pokosený trávník	Střední	Zelený zahradní odpad
Větvičky (růže + jablň)	Směs větviček růží a jabloní	Nízká až střední	Zelený zahradní odpad
Zelenina	Směs zeleniny zakoupená v supermarketu	Vysoká	Kuchyňský odpad
Maso	Konzervované mleté maso ze supermarketu	Vysoká	Kuchyňský odpad
Bavlna	Kusy bavlněné textilie, 75% bavlny	Nízká až střední	Textilní odpad s obsahem polyesterů
Vlna	Klubka vlny (57% vlny)	Nízká až střední	Textilní odpad
Dětské pleny	Jednouúčelové pleny, nepoužité	Střední	Specifický odpad
Kompost	Zelený komunální odpad	Nízká	Upravený odpad

Metody testování zahrnují obecnou charakteristiku odpadu, chemické metody mají poskytnout předpoklad biologické rozložitelnosti odpadu a aerobní a anaerobní metody testování.

Tabulka 2: Provedená stanovení (Godley et al., 2005)

Parametr	Metoda	Poznámka
Vlhkost a sušina	EN 12880:2000 gravimetrické stanovení	Charakteristika odpadů - stanovení obsahu vody a zbytku sušiny v odpadních kalech
Zbytek po spálení a popel	EN 12879:2000	Charakteristika odpadů – stanovení zbytku po spálení a popele
Celkový organický uhlík	ISO 10694:1995	Stanovení celkového organického uhlíku po suchém spálení (modifikovaná metoda pro stanovení uhlíku v půdách)
Celkový dusík	EN 13654-1:2001	Stanovení celkového dusíku modifikovanou metodou dle Kjeldahla
Kyselinou hydrolyzovatelná vláknina (ADF, acid detergent fibre)	Stanovení kyselinou hydrolyzovatelné vlákniny (Lewis et al. 1996)	Zjištění obsahu celulózy a ligninu
Dynamický respirační index (DRI, dynamic respiration index)	Metoda vyvinutá Americkým ústavem pro testování a materiály. American Society for Testing and Materials International, 100 Barr Harbor Drive, PO Box C700, West Conshohocken, PA, 19428-2959 USA	Standardní metoda pro zjištění stability kompostu měřením spotřeby kyslíku
Statický respirační index (SRI, Static respiration index)	Odbouratelnost látek je stanovena pomocí měření spotřeby kyslíku pomocí přístroje Sapromat ®	Metoda založená na stanovení spotřeby kyslíku bez účasti mikroorganismů, stanovení trvá 4 dny, Scaglia et al., 2000
Anaerobní biochemický methanový potenciál (BMP, Biochemical methane potential)	Stanovení výtěžnosti bioplynu	Upravená metoda testování methanogenní aktivity
Celulázová hydrolyza	Rozklad celulózových zbytků enzymaticky	Upravená metoda dle Rodrigueze et al (2001)
Specifický poměr příjmu kyslíku (SOUR)	Stanovení degradability substrátu na základě spotřeby kyslíku	Metoda podle Lasaridiho et al 1998
Vodou vylouhovatelný organický uhlík BSK, CHSK	EN12457-2:2002	Výluh a následné stanovení BSK, CHSK a jejich poměru

3.6.1. Výsledky a srovnání metod

Gravimetrická stanovení sušiny a obsahu vody poskytují reprodukovatelné a spolehlivé výsledky. Tato stanovení jsou vhodná pro základní charakteristiku materiálu z hlediska obsahu vody, nevypovídají však zcela nic o biologické rozložitelnosti.

3.6.1.1. Vylouhovatelny uhlík, BSK, CHSK

Množství rozpustného organického uhlíku vyextrahovaného během louhování stanovení (EN12457-2) vyjádřený ve vztahu k sušině vykazoval velké rozpětí. Hodnoty reflektovaly původ materiálu (Godley et al., 2005).

Charakteristiky organického odpadu jako obsah vody, obsah sušiny, zbytek po spálení a obsah popela jsou reprodukovatelné a doporučené jako základní metoda hodnocení.

3.6.1.2. Poměr BSK/CHSK

Stanovováním a porovnáváním biologických a nebiologických testů mezi nimi nenalzáme prokazatelnou korelaci. Poměr BSK/CHSK u ve vodě rozp. uhlíku u kompostu byl absolutně nejnižší. To je patrně způsobeno předcházející biologickou úpravou materiálu a tím, že část organiky je biologicky nerozložitelná.

Chemická spotřeba kyslíku, CHSK (COD = chemical oxygen demand), velice spolehlivě kopíruje množství vylouhovatelného uhlíku. Ještě lépe je to vidět na jejich poměru COD/DOC (DOC = dissolved organic carbon) jsou konzistentní pro každý z použitých materiálů.

Stanovování hodnot biochemické spotřeby kyslíku u materiálů s vysokou hodnotou DOC se ukázalo být problematické vzhledem k potřebě značného naředění, které stanovení BSK (BOD = biological oxygen demand) vyžaduje. V souvislosti s tím nebylo u některých substrátů (maso, zelenina) možné zjistit poměr BSK/CHSK (BOD/COD). U ostatních substrátů se tento poměr pohyboval v rozpětí 0,2 – 0,78, což lze považovat za hodnoty typické pro biodegradabilní materiály. Zajímavé je, že poměr BSK/CHSK u kompostu byl velmi nízký: 0,05. Tato skutečnost patrně reflektuje to, že kompost je již biologicky upravený

materiál a většina rozpustných organických látek je jen obtížně biologicky rozložitelná. Naproti tomu kartonový papír rovněž vykazoval malý poměr BSK/CHSK (0,09) a při následném testování se jevil jako velmi dobře rozložitelný substrát. Z tohoto důvodu nebyl poměr BSK/CHSK u vylouhovaného uhlíku doporučen jako metoda stanovení biodegradability (Godley et al., 2005).

3.6.1.3 Celkový organický uhlík

Výsledky stanovení celkového organického uhlíku TOC (TOC = total organic carbon) splnily předpoklad, že se bude jednat o poměrně stálý podíl z hodnoty stanovení zbytku po spálení (LOI). Měření prokázalo, že TOC je v průměru 43% hodnoty LOI (LOI = loss on ignition). Při posuzování biodegradability za použití těchto dvou metod je tedy možné zvolit pouze jednu.

Pro některé testy biodegradability organických substrátů je důležitý vhodný poměr C:N, je proto vhodné najít jednoduchou metodu stanovení celkového dusíku, ačkoliv přítomnost dusíkatých sloučenin v substrátech nemusí znamenat, že bude tento dusík využitelný pro mikroorganismy. Pokud se budeme zabývat organickým materiálem ve smyslu fytomasy, lze předpokládat, že mikrobiologicky využitelné procento z celkového obsahu dusíku bude dostačující.

3.6.1.4 Kyselá hydrolýza vlákniny

Co se týká metody stanovení kyselinou hydrolyzovatelné vlákniny a metody stanovení obsahu celulózy a ligninu, poskytovaly metody částečně odlišné výsledky. V některých případech došlo ke značné disbalanci mezi obsahem celulózy a ligninu. Např. při zkoušení vlny, u které lze předpokládat nulový obsah celulózy a ligninu, ukazovala měření jejich vysoký obsah a panuje proto předpoklad, že při použití této metody může dojít ke zkreslení výsledků (konkrétně u zmíněné vlny zřejmě výsledky zkreslil keratin).

3.6.1.5 Celkový vylouhovatelný uhlík

Celkový louhováním extrahovatelný uhlík (DOC) přepočítávaný na sušinu vykazoval široké rozpětí, které reflektuje původ a charakter materiálu. Noviny, celulóza, vlna a bavlna vykazovaly nízké hodnoty, naopak tráva, maso a zelenina měly vysoký obsah vylouhovatelného uhlíku.

Rozpustný uhlík, vyjadřovaný jako procento uhlíku celkového, vykazoval značně odlišné výsledky u každého z použitých substrátů – od 0,4 % u vlny a bavlny až po 9 % u trávy (Godley et al., 2005).

3.6.1.6 Celulázová a hemicelulázová hydrolýza

Celulázová a hemicelulázová hydrolýza prokazatelně zvedala množství vylouhovatelného uhlíku o 1570 až 63160 mg C.kg⁻¹. Množství vylouhovatelného uhlíku vyjádřené jako množství uhlíku získaného celulázovou a hemicelulázovou hydrolýzou může dobře korelovat s biodegradabilitou organických materiálů.

Test anaerobní biodegradability (biochemický methanový potenciál) byl pro každý materiál proveden ve třech souběžných opakováních. Každý pokus byl proveden s 10 g vzorku. Původně trvalo stanovení 21 dní, ale vzhledem k velmi malé produkci bioplynu a poklesu pH k hodnotám 4 – 5 bylo pH upraveno na 6,5 – 7. Po přeočkování kalovým inokulem nastal intenzivní vývoj bioplynu. Celé stanovení trvalo 55 dní (Godley et al., 2005).

3.6.1.7. Aerobní dynamický respirační index

Aerobní dynamický respirační index byl stanovován dle metodiky, ale po dobu 7 dní, takže získaná data představovala rozšířenou řadu a výsledky byly přepočítávány na 4 a 7 dní. Test probíhá při teplotě 35°C (pro některé materiály 50°C) a metoda je založena na stanovení spotřeby alkálie, do které byl jímán CO₂, který se uvolní při rozkladu.

U většiny použitých substrátů se úbytek po aerobní respiraci rovnal sušině. Stanovení vyžaduje přípravu vzorku a jeho smísení s kompostem, který plní funkci mikrobiologického

inokula, v poměru 1:1. Tento postup vyžaduje slepé stanovení pouze s kompostem. Metoda poskytuje dobré výsledky pro snadno rozložitelné substráty.

Statický respirační index je opět metoda, která je založená na spotřebě kyslíku při rozkladu materiálu. Toto stanovení bylo provedeno pomocí speciálního analyzátoru Sapromat vyráběný firmou Voith GmbH Heidenheim (Německo). Interference se vyskytují během výzkumu v přítomnosti těkavých složek nízké rozpustnosti ve vodě, které se objevují v rozpuštěném stavu nebo jako adiční fáze. Sapromat zaznamenává skutečnou spotřebu kyslíku bez účasti mikroorganismů, která je v souladu s běžnými hodnotami BSK₅ nebo i nad nimi a je možné ji přisoudit fyzikálně-chemickým příčinám a použitému měřicímu systému (Godley et al., 2005).

3.6.1.8. Specifický poměr příjmu kyslíku

Specifický poměr příjmu kyslíku (Specific oxygen uptake rate, SOUR) je stanovení, které probíhá 90 hodin a používají se nevysušené vzorky. Výsledky se vyjadřují jako maximální specifický poměr příjmu kyslíku a kumulativní spotřeba kyslíku za 90 hodin. Některé substráty, např. maso, zelenina a tráva, poskytovaly relativně vysoké výsledky, které byly dobře reprodukovatelné. Z výsledku bylo zjištěno, že hodnocení biodegradability touto metodou je spolehlivé pro materiály, které se skládají z organických složek s nižší molekulovou hmotností, naopak nevhodná je pro substráty složené převážně z celulóзовých polymerů o vysoké molekulové hmotnosti. Důvodem špatných výsledků u vysokomolekulárních látek může být to, že mikroorganismy, které jsou k substrátu očkované, nedisponují příslušným enzymatickým aparátem a mikroorganismy, které by byly schopny celulózu rozštěpit, se nestačí do konce testu rozmnožit (Godley et al., 2005).

3.6.2. Korelace mezi testy

3.6.2.1. Korelace mezi vybranými metodami

1. Dynamický respirační index (DRI) a specifický poměr příjmu kyslíku (SOUR)

U těchto dvou testů existuje statisticky dobře průkazný vztah mezi hodnotou SOUR za 90 hodin a kumulativní spotřebou kyslíku za 4 dny.

2. Dynamický respirační index (DRI) a biochemický methanový potenciál (BMP)

Výsledky ukázaly, že mezi těmito metodami existuje statisticky prokazatelný vztah. Při testování rozložitelnosti nepoužitých dětských plen pomocí metody BMP byla zjištěna jejich výborná odbouratelnost, která se ovšem nepotvrdila při DRI testu. Tato odchylka upozorňuje na to, že vysoká korelace mezi dvěma testy nemůže být paušálně brána pro všechny odpady. Vzhledem k tomu, že některé materiály mohou vykázat mimořádně nízkou nebo naopak vysokou biodegradabilitu během odlišných testů, je vhodné testovat každý materiál nejprve aerobními i anaerobními testy.

3. Biochemický methanový potenciál (BMP) a specifický poměr příjmu kyslíku (SOUR)

Vztah mezi těmito dvěma metodami se prokázat nepodařilo.

3.6.2.2. Korelace mezi biologickými a nebiologickými testy

Pokud byly srovnávány testy biologické a nebiologické jeden proti druhému, nepodařilo se nalézt korelace mezi většinou nebiologických testů (vylouhovatelný uhlík; BSK₅; CHSK; poměr BSK₅/CHSK; obsah ligninu, obsah celulózy a poměr celulóza/lignin) a biologických testů (dynamický respirační index, specifický poměr příjmu kyslíku a biochemický methanový potenciál).

Poměr BSK₅/CHSK byl vůbec nejnižší u vylouhovatelného uhlíku v kompostu. Důvodem je nejspíše to, že kompost je již biologicky částečně upravený materiál a podíl volné rozložitelné organiky z organiky celkové je minimální.

Statisticky průkazný vztah byl pozorován mezi hodnotami BSK₅ a poměrem BSK₅/CHSK ve srovnání s hodnotou specifického poměru příjmu kyslíku za 90 hodin. Hodnoty BSK₅ reprezentují dobrou rozložitelnost nízkomolekulárních komponentů odpadů, resp. fytomasy.

Charakteristiky organického odpadu jako obsah vody, obsah sušiny, zbytek po zažehnutí a obsah popela jsou reprodukovatelné a doporučené jako metoda hodnocení základního hodnocení organického materiálu, která ale nic nevyovídá o biodegradabilitě materiálu.

Stanovení ve vodě rozpustného uhlíku, BSK a CHSK a stanovení kyselinou hydrolyzovatelné vlákniny, ligninu a celulózy poskytuje užitečné informace, které se týkají složení odpadu, ale nejsou spolehlivými indikátory biologické rozložitelnosti materiálů

a nejsou spolehlivou náhradou biologických testů. Byl zde ale statisticky prokazatelný vztah mezi vylouhovatelným uhlíkem vyjádřeným jako procento z celkového organického uhlíku a methanovým potenciálem (BMP).

Stanovení vodou rozpustného uhlíku provedené celulázovou a hemicelulázovou hydrolyzou je možné považovat jako potenciální náhradu biologických testů, ale je třeba to dále ověřovat (Godley et al., 2005).

3.6.3. Dynamický respirační index

Dynamický respirační index (DRI) bylo relativně jednoduché stanovit, ačkoliv vykazoval značnou variabilitu, zvláště u biologicky málo resp. obtížně rozložitelných materiálů. To způsobovalo problémy při klasifikování odpadů jako nerozložitelné.

Určování biologické rozložitelnosti tímto způsobem bylo značně ovlivněno teplotou, poměrem odpad/kompost, pórovitostí substrátu a bylo složité optimalizovat provzdušněnost.

Dynamický respirační index odráží provozní podmínky reálných zařízení na využívání bioodpadů, jak bylo dokázáno v práci Adani et al., (2001). Aerobní proces tuhých látek má dle spotřeby kyslíku čtyři fáze (Hamelers, 2001):

1. mezofilní (zahřívací) fáze
2. termofilní (stabilní) fáze,
3. ochlazovací (klesající) fáze
4. zrací fáze.

V první fázi nelimituje množství rozpustných složek aerobní procesy. Ani vlhkost a koncentrace kyslíku nejsou limitujícími faktory (např. koncentrace O_2 ve volném vzduchu biomasy je $> 140 \text{ ml} \times \text{l}^{-1}$). Spotřeba kyslíku vzrůstá s nárůstem množství mikroorganismů. Maximální spotřeba kyslíku bude udržována, dokud koncentrace rozpustných látek neklesne pod prahovou hodnotu potřebnou k mikrobiálnímu rozvoji. Jakmile jsou rozpustné látky vyčerpány, spotřeba kyslíku dramaticky klesne a mikrobiální společenstvo začne hydrolyzovat nerozpustné částice substrátu.

Lze tedy předpokládat, že v první fázi DRI závisí pouze na rychlosti růstu mikroorganismů. Na konci této fáze jsou všechny menší rozpustné částice spotřebovány.

Odhaduje se, že ve druhé fázi proces pokračuje vyčerpáním větších rozpustných částic. V této fázi začíná být substrát limitujícím faktorem a DRI funkcí velikostí částic. Jelikož jsou již všechny rozpustné částice substrátu vyčerpány, mikrobiální společenstva hydrolyzují složitější látky na rozpustné sloučeniny, které jsou potom oxidovány. Protože je rychlost hydrolyzy mnohem pomalejší než rychlost, kterou probíhá mikrobiální oxidace, může být pomocí DRI sledována také přímo rychlost, kterou tato hydrolyza probíhá.

3.6.3.1. Způsob měření

Měřený materiál se vloží do tepelně izolované a vzduchotěsné nádoby. Tam leží na síti, které je umístěno několik centimetrů nade dnem. Pomocí hadice je do nádoby vháněn známý objem vzduchu, který prochází skrze síto a měřený materiál. U vzduchu, který vystupuje ven z nádoby, se měří koncentrace O_2 . Z rozdílných koncentrací O_2 , objemu vzduchu a množství materiálu se pak vypočítá spotřeba kyslíku, která se vyjadřuje v miligramech na kg spalitelných látek měřeného materiálu za hodinu ($mg O_2 \times kg VS^{-1} \times h^{-1}$).

3.6.3.2. Výsledky stanovení dynamického respiračního indexu a jejich vyjádření

Jednotlivé respirometrické metody jsou rozdílné nejen ve způsobu měření, ale také v interpretaci výsledků. DRI stanovený dle metodiky (Adani, F., Habart, J. 2003) vyjadřuje průměr 12-ti hodnot naměřených v intervalech dvou hodin a reprezentuje nejvyšší mikrobiální aktivitu zaznamenanou v intervalu 24 hodin. Naopak SRI (Statický respirační index) a SOUR - specific oxygen uptake rate (specifická spotřeba kyslíku) reprezentuje nejvyšší naměřenou hodnotu. Sapromat a metoda ASTM reprezentují kumulativní výsledky naměřené během 96 hodin. Proto byl iniciován výzkumný projekt (Tambone and Adani, 2002), který měl objasnit, jaká je nejlepší exprese výsledků. Výzkum byl proveden na 17-ti různých organických materiálech.

Všechny vyjádřené výsledky jsou použitelné k ohodnocení biologické stability. Přesto se zdá, že použití průměru 12-ti nejvyšších hodnot zaznamenaných během 24 hodin je vhodnější, jak zjistil Tambone and Adani (2002). Lze se tak vyhnout používání jednoho údaje i zdlouhavému měření, které vyžaduje pozorování 96 hodin.

Dalším důležitým poznatkem je, že hodnota DRI, která odpovídá $1000 \text{ mg O}_2 \times \text{kg VS}^{-1} \times \text{h}^{-1}$, zjištěná za 96 hodin je $55000 \text{ mg O}_2 \times \text{kg VS}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$, což je v souladu s ASTM (1996), která hodnotí jako biologicky stabilní materiál s hodnotou DRI ($35000 - 55000 \text{ mg O}_2 \times \text{kg VS}^{-1} \cdot 96 \text{ h}^{-1}$).

3.6.3.3. Statistické ověřování DRI

V roce 2002 byla započata spolupráce s italským Národním zdravotním institutem za účelem ověření platnosti DRI certifikátem přesnosti (ISO 5725-1; 1994). Opakovatelnost a reprodukovatelnost výsledků byla velmi dobrá, což napovídalo přesnosti této metody.

3.6.3.4. DRI a bioplyn

Müller et al., 1998 doporučuje používat respirační testy také ke stanovení měrné produkce bioplynu z čerstvého i předupraveného materiálu místo testů hodnotících přímo produkci bioplynu, protože tyto testy jsou zdlouhavější a laboratorně náročnější (Binner, Zach, 1998; Adani et al, 2001; Cossu et al., 2001). Z tohoto důvodu byl DRI použit ke zjištění chování skládek. Odhadovaná produkce bioplynu pomocí DRI vykazovala dobrou korelaci s produkcí bioplynu pouze u stabilních materiálů. Proto lze doporučit použití DRI pro odhad produkce bioplynu z odpadů ukládaných na skládky. To je důležité pro nové skládky, které budou přijímat pouze předupravený odpad.

3.6.4. Stanovení humifikačního indexu – kompostovatelnost odpadní fytomasy

V současné době stoupá zájem o biologicky rozložitelné odpady jako o obnovitelné zdroje energie a biologické odpady se tak stávají ekonomicky zajímavé. Například v Itálii je roční produkce odpadů ze zpracování citrusových plodů 500000 tun (Tittarelli, F. et al., 2000). Jedná se o směs slupek plodů a zbytků dřevě, která představuje hlavní odpad při zpracování citrusů. V souvislosti s tím je průmysl zpracovávající tyto plody rovněž velkým producentem oplachových vod a biologicky rozložitelných kalů. Tyto kaly mohou sloužit jako základ pro výrobu kompostu a jsou typickým příkladem transformace odpadu ve zdroj s tržní hodnotou. (Sequi, Tittarelli 1998).

Jedním z postupů, jak definovat kvalitu kompostu, je určení biologické rozložitelnosti jeho organické složky. Během kompostování díky kombinaci biologických a chemických procesů klesá množství celkového organického uhlíku (TOC), ale jeho relativní zastoupení v humusových nebo humusu podobných látkách stoupá. Určení humifikačního poměru (HR%) a humifikačního indexu (HI%) se zdají být spolehlivým indikátorem tvorby humusových látek během zrání kompostu. Podle nich je možné správně určit moment vytvoření stabilního kompostu (Ciavatta et al. 1990).

Další chemickou metodou, kterou lze charakterizovat stabilitu organického materiálu, je metoda determinace kompostovaného materiálu - Isoelectric focusing (IEF) (Ciavatta et al., 1993). Metoda se zakládá na tom, že díky ní můžeme zjistit izoelektrický bod jednotlivých složek odpadu (resp. fytomasy) a dále jejich elektroforetickou mobilitu. Metoda IEF byla vyzkoušena nejen na stanovení stability, resp. kompostovatelnosti fytomasy, ale byla zkoušena i pro stanovení kvalitativních charakteristik organické hmoty v půdě (Ciavatta et al., 1993) a pro výzkum průmyslových a organických hnojiv. (Ciavatta et al., 1997; Canali et al., 1998).

Další efektivní metoda determinující biodegradabilitu organického materiálu je rychlost mineralizace organického uhlíku po aplikaci materiálu do půdy (Kirchmann 1991; Tittarelli et al. 1998). Měřením bylo zjištěno, že mikrobiální rozklad dobře koreluje s chemickou stabilizací, je tedy možno říci, že proces rozkladu je možno měřit pomocí množství CO₂, který se uvolní z definovaného množství vzorku za stanovený čas.

U vzorků použitých pro stanovení stability bylo provedeno stanovení huminových kyselin a fulvokyselin. Byly vyloučeny ze vzorků pomocí 0,1 M roztoku NaOH/Na₄P₂O₇ a dále frakcionovány přidavkem 25 ml 50% H₂SO₄. Celkový organický uhlík byl stanoven metodou dle Springera a Kleehe (1954), zatímco celkový extrahovatelný uhlík (C_{extr.}) a uhlík huminových a fulvokyselin (C_{HA+FA}) byl stanoven metodou dle C. Ciavatty (1990). Humifikační charakteristiky a stabilita organických materiálů byla poté vypočtena.

Humifikační poměr (%)

$$HR = \frac{C_{HA+FA}}{C_{org}} \times 100$$

Humifikační index (%)

$$\text{HI} = \frac{C_{\text{extr.}} - C_{\text{HA+FA}}}{C_{\text{HA+FA}}}$$

Obsah celkového dusíku byl stanoven metodou suchého spalování pomocí přístroje LECO FP 228 nitrogen determinator a poté byl vypočten poměr C/N.

4. PRAKTICKÁ ČÁST

4.1.METODIKA

Pro stanovení jsem zvolil čtyři materiály, které jsou běžnými zemědělskými produkty, případně materiály vznikajícími jako odpady při zpracování zemědělských produktů. Jedná se o kukuřičnou siláž, jetel, kukuřici na zeleno a řepkové pokrutiny.

4.1.1. Příprava vzorku

U zvolených substrátů jsem provedl stanovení laboratorní sušiny. Sušení při 105°C po dobu 2 hodin, následné vychladnutí v exikátoru, vážení vysušeného vzorku a výpočet. Vysušené vzorky jsem zhomogenizoval pomocí laboratorního mlýnu. Část substrátů jsem zpracoval bezprostředně, část jsem uchovával pro další použití v označených vzduchotěsných lahvičkách.

4.1.2. Příprava inokulačního roztoku

Základní stanovení biochemické spotřeby kyslíku stanovuji na soupravě OxiTop® Control (Süsmuth et al. 1999). Stanovení je snadné a poskytuje spolehlivé výsledky.

První fází stanovení BSK₅ je příprava inokulačního roztoku. Vzhledem k jeho spotřebě ho připravuji 3 litry. Do odměrné baňky o objemu 1000 ml odpipetuji 20 ml vody odstáté ze suspenze kalu z čistírny odpadních vod. K tomuto inokulačnímu základu přidávám živnou sůl, dodávanou firmou WTW, která je vyráběna přímo pro stanovení BSK. Živná sůl je dodávána v lahvičkách, obsah jedné je určen pro rozpuštění v 1 litru vody. Použití soli zabezpečuje spolehlivý růst bakterií a ovlivňuje tak přesnost výsledku. Obsah baněk je poté doplňován na objem 1 litru, vlastní množení bakterií trvá cca 24 hodin při laboratorní teplotě a v temnu.

Pro růst bakterií je třeba používat čistou vodu bez přídavku dezinfekčních činidel. Voda, kterou používám pro plnění odměrných baněk, je odebírána ze soukromého vrtu v Nových Hodějovicích. Jedná se o pramenitou vodu, která splňuje parametry vody pitné.

4.1.3. Příprava vzorku rostlinného materiálu

Po usušení materiálu při stanovení sušiny provedu důkladné rozemletí pomocí rotačního laboratorního mlýna. Substrát pro vlastní stanovení navažuji na analytických vahách, navážka činí 1,25 g. Navážené množství rozmíchám ve 250 ml vody v odměrné baňce a vše kvantitativně převedu do kádinky o objemu 1 l. Suspenze se míchá pomocí elektromagnetického míchadla.

4.1.4. Stanovení biochemické spotřeby kyslíku pomocí soupravy Oxitop Control

Ze suspenze připravené v předchozím kroku pipetuji objem vzorku přesně definovaný výpočtem podle zvoleného stupně zředění.

Láhev se vzorkem se poté doplní inokulačním roztokem na objem 432 ml, vloží se do ní magnetické míchadlo (včelka), uzavře se těsněním a hlavicí, která snímá a zaznamenává změnu tlaku. Láhve se umístí do termostatu, kde dojde k vytemperování na 20°C a spustí se vlastní měření. Stanovení BSK trvá 5 dní. Po celou dobu je směs promíchávána pomocí magnetických míchadel, láhve jsou umístěny na šestimístném magnetickém míchacím podstavci WTW OxiTop® – Stirres IS6-VAR.

Jedná se o základní, zkušební měření, jehož výsledkem je jsou hodnoty, které usnadňují případnou úpravu zředovacího faktoru při stanovení poměru BSK₅/CHSK.

4.1.5. Stanovení BSK₅ pomocí spektrofotometru Spectroquant NOVA 60

a) Příprava

1) Do odměrné baňky o objemu 1 l se odměrným válcem odměří 20 ml očkovacího materiálu (voda odstátá ze suspenze kalu odebraného z mechanického předčištění z čistírných odpadních vod).

2) Ze suspenze rostlinného materiálu připravené v kroku 3 se odpipetuje 1 ml do odměrné baňky o objemu 10 ml, destilovanou vodou se doplní po rysku a promíchá. Z tohoto

vzorku se odebere 1 ml do odměrné baňky o objemu 500 ml a doplní se inokulačním roztokem se živnou solí. Zředovací faktor je 5000.

3) Připraví se 4 kyslíkové lahvičky. Do všech se dají 2 skleněné perličky mikrolžičkou, která je ve víčku lahvičky. Dvě kyslíkové lahvičky se naplní vzorkem vzniklým v kroku 5.1. b) a uzavřou bez bublin pomocí zátky se zábrusem.

Další dvě lahvičky se naplní očkovacím roztokem se živnou solí který byl připraven v kroku 2.

b) Vlastní stanovení BSK₅

Jedna lahvička se vzorkem a jedna lahvička s roztokem očkovací živné soli se ihned po naplnění analyzuje na obsah rozpuštěného kyslíku.

Do lahvičky se kápne 5 kapek roztoku BSB-1K, 10 kapek roztoku BSB-2K, lahvička se uzavře (bez bublin vzduchu) a po dobu 10 vteřin se protřepává. Po protřepání a opatrném otevření se do ní přidá 10 kapek roztoku BSB-3K a opět se uzavře a protřepe. Její obsah se poté převede do kulaté kyvety a obsah rozpuštěného kyslíku se ihned změří na fotometru.

Zbylé dvě lahvičky se naplní stejným způsobem, který je popsán v výše – tj. jedna očkovacím roztokem, druhá vzorkem fyto-masy a po označení se přesně na 5 dní uloží do termostatu. Do termostatu nesmí pronikat světlo. Po 5 dnech se v nich analogicky stanoví obsah kyslíku.

4.1.6. Stanovení CHSK pomocí spektrofotometru Spectroquant NOVA 60

Celé stanovení probíhá v kyvetách, které pro tyto účely dodává přímo výrobce fotometru. Kyvety obsahují zředěný roztok dichromanu draselného a katalyzátor síran stříbrný. Do kyvety se odpipetuje 1 ml vzorku substrátu připravený v kroku č. 3. Kyvety uzavřou a vloží do termostatu, kde proběhne termická oxidace při 148°C po dobu 120 minut. Po ukončení a vychlazení vzorků se stanoví CHSK. Kyveta se vsune do kyvetoru ve fotometru a ten na displeji zobrazí hodnotu chemické spotřeby kyslíku v $\text{mg O}_2 \times \text{l}^{-1}$.

4.1.7. Výpočet faktoru stability

BSK₅ ve vzorku: O₂ ve vzorku na začátku - O₂ ve vzorku na konci (označíme A)

BSK₅ v roztoku živné soli: O₂ ve vzorku na začátku - O₂ ve vzorku na konci (označíme B)

BSK₅ původního vzorku v mg×l⁻¹: A × zřed'ovací faktor – B

CHSK v mg×l⁻¹ × 200 = CHSK v mg O₂/1g

BSK₅ v mg×l⁻¹ × 200 = BSK₅ v mg O₂/1g

$$\text{FAKTOR STABILITY} = \frac{\text{BSK}_5}{\text{CHSK}}$$

4.2. Stanovení methanogenní aktivity

Stanovení methanogenní aktivity bylo provedeno s využitím soupravy OxiTop Control.

4.2.1. Příprava stanovení

Stanovení bylo provedeno s cílem stanovit výtěžnost bioplynu u výše uvedených substrátů. Ty byly před vlastním stanovením rozemlety pomocí laboratorního mlýna. Jako inokulum byl použit stejný čistírenský kal, resp. oživená voda odstátá z jeho suspenze.

4.2.2. Provedení stanovení

Stanovení probíhá ve vzduchotěsných lahvích soupravy OxiTop o objemu 1 l. Pro stanovení methanogenní aktivity se navažuje 0,5 g substrátu, očkuje se 10 ml inokulačního roztoku a láhev se doplní do 100 ml destilovanou vodou.

Fermentace probíhá při 35°C za nepřetržitého míchání lahví v termostatu. Doba průběhu stanovení je 21 dní. Tlakové rozmezí snímacích hlavic je 500 – 1350 hPa a časový interval snímání tlakových změn je 4,5 minuty.

Ukončení anaerobní fermentace se provádí vstříknutím 1 ml 19% HCl injekční stříkačkou přes gumový uzávěr láhve do substrátu. Okyselením dojde k vytěsnění CO₂ z kapalně fáze fermentační láhve. Proces je ukončen po 4 hodinách.

Následuje injektáž 1 ml 30% roztoku KOH do pryžového zásobníku v hrdle fermentační láhve. Po 24 hodinách je sorpce CO₂ z plynné fáze láhve ukončena a z poklesu tlaku v láhvi lze spočítat počet molů CO₂ v plynné a kapalně fázi.

4.2.3. Výpočty

Výpočet počtu molů CO₂ se vypočítá podle vzorce:

$$n_{\text{CO}_2, l} = \left[\frac{p_2 \times (V_g - V_{\text{HCl}}) - p_1 \times V_g}{R.T} \right] \times 10^{-4}$$

Tento výpočet se provede po injektáži roztoku HCl, tedy z hodnoty tlaku zjištěného po 21 dnech a 4 hodinách.

Po zmíněné injektáži roztoku KOH dojde k zachycení oxidu uhličitého.

$$n_{\text{CO}_2(l)/\text{CO}_2(g)} = \left[\frac{p_3 \times (V_g - V_{\text{HCl}} - V_{\text{KOH}}) - p_2 \times (V_g - V_{\text{HCl}})}{R.T} \right] \times 10^{-4}$$

kde: Δp = rozdíl tlaků (hPa)

V_g = objem plynového prostoru fermentační lahve (ml)

p_1 = tlak plynů před aplikací HCl (hPa)

p_2 = tlak plynů před aplikací KOH (hPa)

p_3 = tlak plynů po aplikaci KOH (hPa)

R = molární plynová konstanta, 8,314 (J/mol×K)

T = absolutní teplota, 273,15 + X°C (X = 35°C)

V_{HCl} = objem přidané HCl (ml)

V_{KOH} = objem přidaného KOH (ml)

Z výsledků lze vypočítat počet molů CO₂ v plynné fázi a odečtením od $n_{\text{CO}_2, \text{CH}_4}$ počet molů vyprodukovaného methanu:

$$n_{\text{CH}_4} = (n_{\text{CO}_2(g), \text{CH}_4} + n_{\text{CO}_2(l)}) - n_{\text{CO}_2(l), \text{CO}_2(g)}$$

4.3. Použitý materiál

1) Kukuřice na zeleno

Vzorek jsem odebral při sklizni silážní kukuřice říjnu 2006. Jednalo se o kvalitní a vyrovnaný porost, který byl vypěstován s použitím technologie minimalizace zpracování půdy na pozemku a. s. Agropol, Mladá Vožice. Sušina stanovená dle výše uvedené metodiky vyšla 32,5%.

2) Kukuřičná siláž

Materiál pochází z roku 2007 a odebrán byl na soukromé farmě Pešta v Boru u Sedlčan. Jedná se o kvalitní siláž určenou jako krmivo pro holštýnské dojnice. Sušina vyšla 32%.

3) Řepkové pokrutiny

Jedná se o řepkové pokrutiny vzniklé lisováním za tepla, sušina je 92%.

4) Jetel sušený

Materiál je směsným vzorkem jetele z 1. a 2. seče z pokusného pozemku. Na pozemku bylo aplikováno hnojení draslíkem a fosforem ve střední dávce. Sušina byla 35,6 %.

4.4. Výsledky

4.4.1. Stanovení BSK₅ pomocí aparatury Oxi Top Control

4.4.1.1. Kukuřice – zelená hmota

Stanovení 1:

Sušina: 32,5 %

Hmotnost vzorku: 1,2508 g

Objem zásobního roztoku: 250 ml

Tabulka 3: výsledky stanovení BSK₅, kukuřice - zelená hmota

Opakování	Ředění	BSK ₅ (mg×l ⁻¹)
1.	1:1000	5
2.	1:1000	3
3.	1:1000	3
4.	1:1000	2
5.	1:1000	4
slepé stanovení	-	1

Stanovení 2:

Sušina: 32,5 %

Hmotnost vzorku: 1,2516 g

Objem zásobního roztoku: 250 ml

Tabulka 4: výsledky stanovení BSK₅, kukuřice - zelená hmota

Opakování	Ředění	BSK ₅ (mg×l ⁻¹)
1.	1:1000	5
2.	1:1000	5
3.	1:800	10
4.	1:800	8
5.	1:800	8
slepé stanovení	-	0

Stanovení 3:

Sušina: 32,5 %

Hmotnost vzorku: 1,2498 g

Objem zásobního roztoku: 250 ml

Tabulka 5: výsledky stanovení BSK₅, kukuřice - zelená hmota

Opakování	Ředění	BSK ₅ (mg×l ⁻¹)
1.	1:600	12
2.	1:600	12
3.	1:800	7
4.	1:800	9
5.	1:800	9
slepé stanovení	-	2

4.4.1.2. Kukuřice – siláž

Stanovení 1:

Sušina: 32,0 %

Hmotnost vzorku: 1,2525 g

Objem zásobního roztoku: 250 ml

Tabulka 6: výsledky stanovení BSK₅, kukuřice – siláž

Opakování	Ředění	BSK ₅ (mg×l ⁻¹)
1.	1:200	15
2.	1:200	13
3.	1:200	14
4.	1:300	8
5.	1:300	12
slepé stanovení	-	2

Stanovení 2:

Sušina: 32,0 %

Hmotnost vzorku: 1,2501 g

Objem zásobního roztoku: 250 ml

Tabulka 7: výsledky stanovení BSK₅, kukuřice – siláž

Opakování	Ředění	BSK ₅ (mg×l ⁻¹)
1.	1:750	7
2.	1:750	6
3.	1:750	7
4.	1:1000	2
5.	1:1000	2
slepé stanovení	-	0

Stanovení 3:

Sušina: 32,0 %

Hmotnost vzorku: 1,2200 g

Objem zásobního roztoku: 250 ml

Tabulka 8: výsledky stanovení BSK₅, kukuřice - siláž

Opakování	Ředění	BSK ₅ (mg×l ⁻¹)
1.	1:1000	2
2.	1:1000	2
3.	1:1000	3
4.	1:1000	2
5.	1:1000	4
slepé stanovení	-	0

4.4.1.3. Řepkové pokruty

Stanovení 1:

Sušina: 92,0 %

Hmotnost vzorku: 1,2505 g

Objem zásobního roztoku: 250 ml

Tabulka 9: výsledky stanovení BSK₅, řepkové pokruty

Opakování	Ředění	BSK ₅ (mg×l ⁻¹)
1.	1:1000	2
2.	1:1000	2
3.	1:1000	2
4.	1:1000	2
5.	1:1000	2
slepé stanovení	-	0

Stanovení 2:

Sušina: 92,0 %

Hmotnost vzorku: 1,2505 g

Objem zásobního roztoku: 250 ml

Tabulka 10: výsledky stanovení BSK₅, řepkové pokruty

Opakování	Ředění	BSK ₅ (mg×l ⁻¹)
1.	1:300	17
2.	1:400	7
3.	1:400	10
4.	1:500	8
5.	1:500	8
slepé stanovení	-	1

Stanovení 3:

Sušina: 92,0 %

Hmotnost vzorku: 1,2505 g

Objem zásobního roztoku: 250 ml

Tabulka 11: výsledky stanovení BSK₅, řepkové pokrutiny

Opakování	Ředění	BSK ₅ (mg×l ⁻¹)
1.	1:450	10
2.	1:500	12
3.	1:700	8
4.	1:700	9
5.	1:700	8
slepé stanovení	-	1

4.4.1.4. Jetel sušený**Stanovení 1:**

Sušina: 35,6 %

Hmotnost vzorku: 1,2517 g

Objem zásobního roztoku: 250 ml

Tabulka 12: výsledky stanovení BSK₅, jetel

Opakování	Ředění	BSK ₅ (mg×l ⁻¹)
1.	1:500	8
2.	1:500	6
3.	1:1000	4
4.	1:1000	5
5.	1:1000	5
slepé stanovení	-	1

Stanovení 2:

Sušina: 35,6 %

Hmotnost vzorku: 1,2510 g

Objem zásobního roztoku: 250 ml

Tabulka 13: výsledky stanovení BSK₅, jetel

Opakování	Ředění	BSK ₅ (mg×l ⁻¹)
1.	1:500	8
2.	1:500	6
3.	1:750	2
4.	1:1000	4
5.	1:1000	5
slepé stanovení	-	2

Stanovení 3:

Sušina: 35,6 %

Hmotnost vzorku: 1,2510 g

Objem zásobního roztoku: 250 ml

Tabulka 14: výsledky stanovení BSK₅, jetel

Opakování	Ředění	BSK ₅ (mg×l ⁻¹)
1.	1:1000	5
2.	1:1000	4
3.	1:1000	5
4.	1:1000	4
5.	1:1000	5
slepé stanovení	-	0

4.4.2 Stanovení BSK₅ – spektrofotometr Spectroquant NOVA 60

Jednalo se o orientační měření pro otestování stanovení BSK₅ pomocí fotometru NOVA.

1. opakování

Vzorek: kukuřice, zelená hmota

Navážka: 1,2504 g

Ředění: Navážku jsem pomocí el. míchadla rozmíchal ve 200 ml vody, ze vzniklé suspenze jsem odpipetoval 0,76 ml do 100 ml odměrné baňky a doplnil po rysku inokulačním roztokem. Tímto roztokem jsem potom plnil kyslíkové lahvičky č 1. až 4.

Následně jsem ze zásobního roztoku odpipetoval 1,52 ml, opět do odměrné baňky na 100 ml a doplnil po rysku. Tímto roztokem jsem plnil lahvičky č. 5. a 6.

Kyslíkové lahvičky jsem uzavřel tak, aby pod uzávěrem nezůstala bublina vzduchu a nechal v termostatu při 20°C po dobu 5 dní.

Po této době jsem v lahvičkách stanovil obsah rozpuštěného kyslíku pomocí fotometru NOVA dle metodiky. U každé kyslíkové lahvičky jsem provedl 3 měření.

Tabulka 15: stanovení rozpuštěného kyslíku pro posouzení BSK₅ – kukuřice, zelená hmota

Číslo vzorku	c _m (mg×l ⁻¹)	1. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	2. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	3. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	průměr (mg O ₂ ×l ⁻¹)
1.	24,0	2,1	1,9	1,8	1,93
2.	24,0	3,2	3,2	4,2	3,54
3.	24,0	3,2	3,1	3,3	3,20
4.	24,0	2,6	2,7	2,7	2,67
5.	48,0	4,5	4,5	4,6	4,53
6.	48,0	4,2	3,6	3,8	3,87
kontrola 1	0,0	7,4	7,2	7,5	7,36
kontrola 2	0,0	5,7	5,4	5,5	5,50

c_m – hmotnostní koncentrace materiálu v roztoku, kterým byly plněny kyslíkové lahvičky přepočtená na 1 litr

2. opakování

Tabulka 16: stanovení rozpuštěného kyslíku pro posouzení BSK₅

Číslo vzorku	Substrát	Navážka (g)	1. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	2. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	průměr (mg O ₂ ×l ⁻¹)
1.	kukuřice	0,150	0,8	0,7	0,75
2.	kukuřice	0,145	0,6	0,7	0,65
3.	siláž	0,169	0,8	0,9	0,85
4.	siláž	0,163	0,7	0,6	0,65
5.	pokrutiny	0,107	1,3	1,5	1,40
6.	pokrutiny	0,156	3,1	2,5	2,80
kontrola 1	-	0,0	8,0	7,8	7,90
kontrola 2	-	0,0	8,2	8,0	8,10

3. opakování

Tabulka 17: stanovení rozpuštěného kyslíku pro posouzení BSK₅

Číslo vzorku	Substrát	Navážka (g)	1. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	2. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	2. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	průměr (mg O ₂ ×l ⁻¹)
1.	kukuřice	0,0100	0,7	0,9	0,7	0,77
2.	kukuřice	0,0110	0,7	0,8	0,9	0,80
3.	jetel	0,0106	0,9	0,9	0,9	0,90
4.	jetel	0,0105	0,9	0,7	0,7	0,77
5.	pokrutiny	0,0100	1,5	1,6	1,6	1,57
6.	pokrutiny	0,0111	1,7	1,7	1,4	1,60
kontrola 1	-	0,0	7,6	7,5	7,5	7,53
kontrola 2	-	0,0	8,1	8,0	7,9	8,00

4. opakování

Tabulka 18: stanovení rozpuštěného kyslíku pro posouzení BSK₅

Číslo vzorku	Substrát	Navážka (g)	1. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	2. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	2. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	průměr (mg O ₂ ×l ⁻¹)
1.	jetel	0,0112	0,9	0,7	0,7	0,77
2.	jetel	0,0109	0,7	0,8	0,9	0,80
3.	jetel	0,0110	0,8	0,9	0,8	0,83
4.	jetel	0,0108	0,9	0,8	0,7	0,80
5.	pokrutiny	0,0100	1,5	1,6	1,6	1,57
6.	pokrutiny	0,0111	1,7	1,7	1,4	1,60
kontrola 1	-	0,0	7,7	7,7	7,5	7,63
kontrola 2	-	0,0	8,2	8,0	8,1	8,10

kontrola 1: hodnota koncentrace rozpuštěného kyslíku stanovená ihned po naplnění lahvičky
kontrola 2: hodnota koncentrace rozpuštěného kyslíku stanovená po 5 denním pokusu

4.4.3. Výsledky stanovení faktoru stability

4.4.3.1. Stanovení faktoru stability – jetel sušený

Tabulka 19: výsledky stanovení rozpuštěného kyslíku (NOVA)

Číslo vzorku	Substrát	1. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	2. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	3. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	průměr (mg O ₂ ×l ⁻¹)
1.	živný roztok (počátek)	7,6	7,8	7,7	7,70
2.	vzorek (počátek)	7,7	7,8	7,8	7,77
3.	živný roztok (konec)	7,3	7,3	7,2	7,27
4.	vzorek (konec)	6,9	6,7	6,8	6,80

Stanovení rozpuštěného kyslíku ve vzorku

A = O₂ (vzorek) počátek – O₂ (vzorek) konec

A = 7,77 – 6,80

A = 0,97 mg O₂ × l⁻¹

Stanovení rozpuštěného kyslíku v živném roztoku

B = O₂ (živný roztok) počátek – O₂ (živný roztok) konec

B = 7,70 – 7,27

B = 0,43 mg O₂ × l⁻¹

BSK₅ původního vzorku

BSK₅ pův. = A × 5000 – B

BSK₅ pův. = 0,97 × 5000 – 0,43

BSK₅ pův. = 4849,57 mg × l⁻¹

BSK₅ vyjádřená v mg kyslíku na 1 g substrátu

BSK₅ = BSK₅ pův. × 200

BSK₅ = 4849,57 × 200

BSK₅ = 969914 mg O₂ × g⁻¹

Tabulka 20: výsledky stanovení CHSK (NOVA)

navážka (g) ¹⁾	CHSK (mg×l ⁻¹) 1. měření	CHSK (mg×l ⁻¹) 2. měření	CHSK (mg×l ⁻¹) Průměr	CHSK (mg×g ⁻¹) ²⁾
1,0036	7255	7285	7270	1454000

- 1) přesná navážka použitá k přípravě základní suspenze, ze které se pipetovalo
- 2) vypočtená chemická spotřeba kyslíku v substrátu v g O₂ na 1 g substrátu

$$\text{CHSK}_m = \text{CHSK} \times 200$$

$$\text{CHSK}_m = 7270 \times 200$$

$$\text{CHSK}_m = 1454000 \text{ mg O}_2 \times \text{g}^{-1}$$

Výpočet faktoru stability

$$\text{FS} = \text{BSK}_5 \div \text{CHSK}$$

$$\text{FS} = 969914 \div 1454000$$

$$\text{FS} = 0,6671$$

4.4.3.2. Stanovení faktoru stability – kukuřice, zelená hmota

Tabulka 21: výsledky stanovení rozpuštěného kyslíku (NOVA)

Číslo vzorku	Substrát	1. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	2. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	3. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	průměr (mg O ₂ ×l ⁻¹)
1.	živný roztok (počátek)	7,9	7,8	7,9	7,87
2.	vzorek (počátek)	8,0	8,0	7,9	7,93
3.	živný roztok (konec)	7,5	7,7	7,5	7,57
4.	vzorek (konec)	6,6	6,8	6,8	6,97

Stanovení rozpuštěného kyslíku ve vzorku

$A = O_2$ (vzorek) počátek – O_2 (vzorek) konec

$A = 7,93 - 6,97$

$A = 0,96 \text{ mg } O_2 \times l^{-1}$

Stanovení rozpuštěného kyslíku v živném roztoku

$B = O_2$ (živný roztok) počátek – O_2 (živný roztok) konec

$B = 7,87 - 7,53$

$B = 0,34 \text{ mg } O_2 \times l^{-1}$

BSK₅ původního vzorku

$BSK_{5 \text{ pův.}} = A \times 5000 - B$

$BSK_{5 \text{ pův.}} = 0,96 \times 5000 - 0,34$

$BSK_{5 \text{ pův.}} = 4799,66 \text{ mg } \times l^{-1}$

BSK₅ (mg O₂ × g⁻¹)

$BSK_{5 \text{ m}} = BSK_{5 \text{ pův.}} \times 200$

$BSK_{5 \text{ m}} = 4799,66 \times 200$

$BSK_{5 \text{ m}} = 959932 \text{ mg } O_2 \times g^{-1}$

Tabulka 22: výsledky stanovení CHSK (NOVA)

navážka (g) ¹⁾	CHSK (mg×l ⁻¹) 1. měření	CHSK (mg×l ⁻¹) 2. měření	CHSK (mg×l ⁻¹) Průměr	CHSK (mg×g ⁻¹) ²⁾
1,0043	7685	7735	7710	1542000

- 1) přesná navážka použitá k přípravě základní suspenze, ze které se pipetovalo
- 2) vypočtená chemická spotřeba kyslíku v substrátu v g O₂ na 1 g substrátu

$$\text{CHSK}_m = \text{CHSK} \times 200$$

$$\text{CHSK}_m = 7710 \times 200$$

$$\text{CHSK}_m = 1542000 \text{ mg O}_2 \times \text{g}^{-1}$$

Výpočet faktoru stability

$$\text{FS} = \text{BSK}_5 \div \text{CHSK}$$

$$\text{FS} = 959932 \div 1542000$$

$$\text{FS} = 0,6225$$

4.4.3.3. Stanovení faktoru stability – řepkové pokrutiny

Tabulka 23: výsledky stanovení rozpuštěného kyslíku (NOVA)

Číslo vzorku	Substrát	1. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	2. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	3. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	průměr (mg O ₂ ×l ⁻¹)
1.	živný roztok (počátek)	8,0	8,0	8,0	8,00
2.	vzorek (počátek)	8,1	8,0	8,0	8,03
3.	živný roztok (konec)	7,5	7,6	7,4	7,50
4.	vzorek (konec)	6,8	6,9	6,8	6,83

Stanovení rozpuštěného kyslíku ve vzorku

A = O₂ (vzorek) počátek – O₂ (vzorek) konec

A = 8,03 – 6,83

A = 1,20 mg O₂ × l⁻¹

Stanovení rozpuštěného kyslíku v živném roztoku

B = O₂ (živný roztok) počátek – O₂ (živný roztok) konec

B = 8,00 – 7,50

B = 0,50 mg O₂ × l⁻¹

BSK₅ původního vzorku

BSK₅ pův. = A × 5000 – B

BSK₅ pův. = 1,20 × 5000 – 0,50

BSK₅ pův. = 5999,95 mg × l⁻¹

BSK₅ (mg O₂ × g⁻¹)

BSK₅ m = BSK₅ pův. × 200

BSK₅ m = 5999,95 × 200

BSK₅ m = 1199990 mg O₂ × g⁻¹

Tabulka 24: výsledky stanovení CHSK (NOVA)

navážka (g) ¹⁾	CHSK (mg×l ⁻¹) 1. měření	CHSK (mg×l ⁻¹) 2. měření	CHSK (mg×l ⁻¹) Průměr	CHSK (mg×g ⁻¹) ²⁾
1,0015	8560	8610	8585	1717000

- 1) přesná navážka použitá k přípravě základní suspenze, ze které se pipetovalo
- 2) vypočtená chemická spotřeba kyslíku v substrátu v g O₂ na 1 g substrátu

$$\text{CHSK}_m = \text{CHSK} \times 200$$

$$\text{CHSK}_m = 8585 \times 200$$

$$\text{CHSK}_m = 1717000 \text{ mg O}_2 \times \text{g}^{-1}$$

Výpočet faktoru stability

$$\text{FS} = \text{BSK}_5 \div \text{CHSK}$$

$$\text{FS} = 1199900 \div 1717000$$

$$\text{FS} = 0,6988$$

4.4.3.4. Stanovení faktoru stability – kukuřice, siláž

Tabulka 25: výsledky stanovení rozpuštěného kyslíku (NOVA)

Číslo vzorku	Substrát	1. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	2. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	3. měření (mg O ₂ ×l ⁻¹)	průměr (mg O ₂ ×l ⁻¹)
1.	živný roztok (počátek)	8,1	8,0	8,1	8,07
2.	vzorek (počátek)	8,2	8,1	8,1	8,13
3.	živný roztok (konec)	7,6	7,5	7,5	7,53
4.	vzorek (konec)	6,7	6,9	6,8	6,97

Stanovení rozpuštěného kyslíku ve vzorku

A = O₂ (vzorek) počátek – O₂ (vzorek) konec

A = 8,13 – 6,97

A = 1,16 mg O₂ × l⁻¹

Stanovení rozpuštěného kyslíku v živném roztoku

B = O₂ (živný roztok) počátek – O₂ (živný roztok) konec

B = 8,07 – 7,53

B = 0,54 mg O₂ × l⁻¹

BSK₅ původního vzorku

BSK₅ pův. = A × 5000 – B

BSK₅ pův. = 1,16 × 5000 – 0,54

BSK₅ pův. = 5799,46 mg × l⁻¹

BSK₅ (mg O₂ × g⁻¹)

BSK₅ m = BSK₅ pův. × 200

BSK₅ m = 4799,66 × 200

BSK₅ m = 1159892 mg O₂ × g⁻¹

Tabulka 26: výsledky stanovení CHSK (NOVA)

navážka (g) ¹⁾	CHSK (mg×l ⁻¹) 1. měření	CHSK (mg×l ⁻¹) 2. měření	CHSK (mg×l ⁻¹) Průměr	CHSK (mg×g ⁻¹) ²⁾
1,0012	8115	8155	8135	1627000

- 1) přesná navážka použitá k přípravě základní suspenze, ze které se pipetovalo
- 2) vypočtená chemická spotřeba kyslíku v substrátu v g O₂ na 1 g substrátu

$$\text{CHSK}_m = \text{CHSK} \times 200$$

$$\text{CHSK}_m = 8135 \times 200$$

$$\text{CHSK}_m = 1627000 \text{ mg O}_2 \times \text{g}^{-1}$$

Výpočet faktoru stability

$$\text{FS} = \text{BSK}_5 \div \text{CHSK}$$

$$\text{FS} = 959932 \div 1542000$$

$$\text{FS} = 0,7129$$

4.4.4. Stanovení methanogenní aktivity

Výtěžnost methanu byla stanovena podle výsledků z testu methanogenní aktivity zjištěné pomocí soupravy OxiTop. Vzhledem k značně rozsáhlému souboru hodnot, který je výsledkem počítačového zpracování výstupu z OxiTopu, uvádím pouze tlaky potřebné pro provedení výpočtu, tedy hodnoty zjištěné po skončení jednotlivých fází popsaných v metodice. Vypočítané hodnoty byly v molech methanu a následně jsem je přepočítal na objem.

Substrát: kukuřice – siláž

Tabulka 27: Stanovení methanogenní aktivity: naměřené tlaky a reakční podmínky

1. fáze - po 21 dnech

čas (min)	30240
tlak (hPa)	376
plyn. objem lahve (ml)	900
teplota (°C)	35
absolutní teplota (°K)	308,15

2. fáze - po přidání HCl

čas (min)	240
tlak (hPa)	63
plyn. objem lahve (ml)	899
teplota (°C)	35
absolutní teplota (°K)	308,15

3. fáze - po přidání KOH

čas (min)	1440
tlak (hPa)	-81
plyn. objem lahve (ml)	898
teplota (°C)	35
absolutní teplota (°K)	308,15

Substrát: kukuřice – zelená hmota

Tabulka 28: Stanovení methanogenní aktivity: naměřené tlaky a reakční podmínky

1. fáze - po 21 dnech

čas (min)	30240
tlak (hPa)	341
plyn. objem lahve (ml)	900
teplota (°C)	35
absolutní teplota (°K)	308,15

2. fáze - po přidání HCl

čas (min)	240
tlak (hPa)	56
plyn. objem lahve (ml)	899
teplota (°C)	35
absolutní teplota (°K)	308,15

3. fáze - po přidání KOH

čas (min)	1440
tlak (hPa)	-66
plyn. objem lahve (ml)	898
teplota (°C)	35
absolutní teplota (°K)	308,15

Substrát: řepka – pokrutiny

Tabulka 29: Stanovení methanogenní aktivity: naměřené tlaky a reakční podmínky

1. fáze - po 21 dnech

čas (min)	30240
tlak (hPa)	312
plyn. objem lahve (ml)	900
teplota (°C)	35
absolutní teplota (°K)	308,15

2. fáze - po přidání HCl

čas (min)	240
tlak (hPa)	53
plyn. objem lahve (ml)	899
teplota (°C)	35
absolutní teplota (°K)	308,15

3. fáze - po přidání KOH

čas (min)	1440
tlak (hPa)	-71
plyn. objem lahve (ml)	898
teplota (°C)	35
absolutní teplota (°K)	308,15

Substrát: jetel sušený

Tabulka 30: Stanovení methanogenní aktivity: naměřené tlaky a reakční podmínky

1. fáze - po 21 dnech

čas (min)	30240
tlak (hPa)	217
plyn. objem lahve (ml)	900
teplota (°C)	35
absolutní teplota (°K)	308,15

2. fáze - po přidání HCl

čas (min)	240
tlak (hPa)	-58
plyn. objem lahve (ml)	899
teplota (°C)	35
absolutní teplota (°K)	308,15

3. fáze - po přidání KOH

čas (min)	1440
tlak (hPa)	-52
plyn. objem lahve (ml)	898
teplota (°C)	35
absolutní teplota (°K)	308,15

Tabulka 31: Výsledky stanovení methanogenní aktivity – tlaky naměřené soupravou OxiTop

substrát	tlak 1 (hPa)	tlak 2 (hPa)	tlak 3 (hPa)
kukuřice – siláž	376	63	- 81
kukuřice – zelená hmota	341	56	- 66
řepka – pokrutiny	312	53	- 71
jetel sušený	217	58	- 52

Výpočet methanogenní aktivity jsem provedl dle vzorců uvedených na straně 39.

Tabulka 32: Vypočtená produkce methanu za 21 dní

substrát	výtěžnost methanu ($\text{dm}^3 \text{CH}_4 \times \text{kg}^{-1}$)
kukuřice – siláž	325,272
kukuřice – zelená hmota	279,709
řepka – pokrutiny	278,128
jetel sušený	264,013

4.5. Závěr a diskuse

4.5.1. Stanovení faktoru stability

Tabulka 33: Souhrn výsledků stanovení faktoru stability

substrát	faktor stability
kukuřice – siláž	0,7129
kukuřice – zelená hmota	0,6225
řepka – pokrutiny	0,6988
jetel sušený	0,6671

Z naměřených hodnot je patrné, že všechny substráty jsou dle této metody přibližně stejně rozložitelné. V otázce biodegradability jsem předpokádal, že nejlépe rozložitelným substrátem budou buď řepkové pokrutiny nebo kukuřičná siláž. U pokrutin jsem očekával vyšší biodegradabilitu (srovnatelnou se siláží) z důvodů možné přítomnosti zbytků olejových látek. Vysoký poměr BSK/CHSK jsem očekával i u vzorku kukuřičné siláže. Kukuřičná siláž je dobrým zdrojem bioplynu, ovšem nesmí se jednat o siláž nekvalitní, zaplísňenou či jinak znehodnocenou. Podobně vyšší hodnotu faktoru stability jsem čekal i v případě vzorku kukuřice na zeleno. Dobrou rozložitelnost jsem předpokládal z důvodu vyššího obsahu volných sacharidů. Výsledný faktor stability byl ale ve srovnání s kukuřičnou siláží menší. Vzhledem k tomu, že jsem striktně dodržoval metodiku jedná se nejspíše o méně kvalitní materiál.

Domnívám se tak proto, že i jetel byl dle závěrů mých měření lépe rozložitelným než zmíněná zelená hmota kukuřice. U jetele jsem předpokládal rovněž dobrou rozložitelnost, ale ve srovnání s předchozími materiály nižší. V výsledku měření ale vyplývá, že faktor stability jetele byl 0,6671, zatímco faktor stability kukuřice byl 0,6225. Jetel tedy vykazuje o 6,7 % vyšší hodnotu. Výsledky mých měření vykazují vysokou biologickou rozložitelnost zvolených substátů. Čísla, ke kterým jsem došel, by znamenala vyšší podíl biologicky snadno rozložitelných organických látek, než uvedené materiály v praxi obsahují. Výsledky jsou nadhodnocené a bude třeba provést v této oblasti další měření.

4.5.2. Stanovení methanogenní aktivity

Tabulka 34: Souhrn výsledků stanovení methanogenní aktivity

substrát	výtěžnost methanu ($\text{dm}^3 \text{CH}_4 \times \text{kg}^{-1}$)
kukuřice – siláž	325,272
kukuřice – zelená hmota	279,709
řepka – pokrutiny	278,128
jetel sušený	264,013

Na základě hodnot zjištěných touto metodou lze považovat kukuřičnou siláž za materiál vhodný pro výrobu bioplynu metodou anaerobní digesce. Kukuřičná siláž je dobře biologicky rozložitelná a jako zdroj bioplynu vykazuje dobrou výtěžnost methanu.

Produkce bioplynu je na základě provedených měření možná i s využitím řepkových pokrutin, ovšem s nižší výtěžností bioplynu. Pro tento substrát by byla vhodnější kofermentace např. s kejdou. V praxi by bylo třeba posoudit i obsah bíklovin, které by mohly anaerobní digesci inhibovat z důvodu vyššího obsahu dusíkatých látek. V případě výtěžnosti methanu se jeví i kukuřice na zeleno jako dobrý zdroj methanu. Jisté problémy by zřejmě přineslo i použití jetele, který je mimo jiné přirozeným fixátorem atmosférického dusíku, ale v praxi je jeho negativní vlastností pro fermentaci, spíše skutečnost, že v čerstvém stavu způsobuje značné napěnění (obsah saponinů, glykosidů) a agrotechnické aspekty. Nižší výtěžnost bioplynu při testu methanogenní aktivity vykázal jetel i při provedených stanoveních.

4.5.2. Zhodnocení

Kukuřičná siláž obecně platí za výborný zdroj bioplynu a ke stejnému výsledku jsem dospěl po provedení práce. Siláž je výborně biologicky rozložitelná a vykazuje i dobré výsledky z hlediska výtěžnosti methanu. Bilance výtěžnosti bioplynu lze v praxi pozitivně ovlivnit např. kofermentací s kejdou prasat či kejdou skotu.

Podobně dobrým susbstátem je kukuřice na zeleno. Zde by se ale v praxi vyskytl problém se skladováním, neboť čerstvá hmota by bez nákladného usušení podlehla rychlé zkáze.

Provedená stanovení ukázala řepkové pokrutiny jako velmi dobře biologicky rozložitelný substrát a i přes vyšší obsah bílkovin jsme zaznamenali dobrou výtěžnost methanu, resp., bioplynu. Výnos řepkových pokrutit v přepočtu je ale pouze cca 2,2 t/ha.

Jetel dle mých měření vykazuje sice dobrou biologickou rozložitelnost, ale velmi nízkou methanogenní aktivitu. Jako susbstrát pro bioplynovou stanici bych nedoporučoval ani jeho případnou kofermentaci s výkaly hospodářských zvířat.

5. POUŽITÁ LITERATURA

Adani F., Habart J.: Biologická stabilita, dynamický respirační index a jeho uplatnění v odpadovém hospodářství. *Biom.cz* (online). 2003-09-01 (cit. 2008-03-21). Dostupné z WWW: <<http://biom.cz/index.shtml?x=144850>>. ISSN: 1801-2655, 2003

Adani F., Lozzi P. and Genevini P.L.: Determination of biological stability by oxygen uptake on municipal solid waste and derived products. *Compost Science & Utilization*, 9 (29), 163-178, 2001b

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, 1998

Ayalon, O., Avnimelech, Y., and Shechter, M.: Solid waste treatment as a high-priority and low cost alternative for greenhouse gas mitigation. *Environmental Management*, 27, 697 – 704, 2001

Badger, D.M., Bouge, J.M., Stewart, D.J.: Biogas production from crops and organic wastes I. Results of batch digestion. *New Zealand Journal of Science*, 22, s.11 - 20, 1979

Baere, L.A., De Verdonck, O., Verstraete, W.: High rate dry anaerobic composting process for the organic fraction of solid wastes. In: *Biotechnology and Bioengineering Symp. No. 15*. Wiley and Sons, s. 321 - 330, 1986

Bardiya, N., Somayaji, D., Khanna, S.: Biomethanation of banana peel and pineapple waste. *Bioresource Technology*, 58, s. 73-76, 1996

Baserga, U. - Egger, K.: Entwicklung der Gärkanalpilotanlage zum Vergären von strohhaltigem Mist. Bundesamt für Energiewirtschaft, Forschungsprogramm Biomasse, 30 s., 1995

Baserga, U. - Egger, K.: Vergärung von Energiegras zur Biogasgewinnung. InfoEnergie, c/o Eidgenössische Forschungsanstalt FAT, Tänikon, 40 s., 1997

Baserga, U. - Egger, K. - Welinger, A.: Entwicklung einer Pilotanlage (Anacom) zur Vergärung von Festmist. Bundesamt für Energiewirtschaft, Forschungsprogramm Biomasse, 42 s., 1994

Binner E. & Zach A.: Biological Reactivity of Residual Wastes in Dependence on the Duration of Pretreatment. In 3rd Swedish Landfill Symposia -Lulea (Sweden) 1998

Bioconversion of Waste Material, Noyes Data, Park Ride, N.J., 1977

Braun, R.: Biogas - Mehängärung organischer Abfallstoffe. Springer Verlag, 1982

Ciavatta C., Govi M.: Use of insoluble polyvinylpyrrolidone and isoelectric focusing in the study of humic substances in soils and organic wastes. J Chromatogr 643:261-270, 1993

Ciavatta C., Govi M., Vittori Antisari L., Sequi P.: Characterization of humified compounds by extraction and fractionation on solid polyvinylpyrrolidone. J Chromatogr 509:141-146, 1990

Coldberg, P.J.: Heat treatment of organics for increasing anaerobic biodegradability. Annual Progress Report, Solar Energy Research Institute, SERI/TR-9 8174-1, 1981

Cossu, R., Laraia, R., Adani, F. and Raga, R.: Test methods for the characterization of biological stability of pre-treated municipal solid waste in compliance with EU directives. In: Christen T.H, R. Cossu and R. Stegman (Eds), The sustainable landfill. Proceedings Sardinia,

Eight International Waste Management and Landfill Symposium S. Margherita di Pula, Cagliari, CISA, vol 1, 545-554, 2001

Dalemo, M., Edström, M., Thyselius. L., Brolin, L.: Biogas ur vallgrödor (Biogas from ley crops). Report 162, Swedish Institute of Agricultural Engineering, Uppsala, 1993

Dell'Abate M.T., Canali S., Trinchera A., Benedetti A., Sequi P.: Thermal analysis in evaluation of compost stability: A comparison with humification parameters. *Nutr Cycl Agroecosyst* 51:217-224, 1998

De Renzo, D.J.: Bioconversion of Solid Waste and Sewage Sludge in Energy from Bioconversion of Waste Material, Noyes Data, Park Ride, N.J., 1977.

Demirel, B., Yenigun, O.: Two-phase anaerobic digestion processes: A Review. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 743-755, 2002

Dohányos, M.: Anaerobní čistírenské technologie NOEL 2000, Brno, 343, 1998

Dohányos, M.: Principy anaerobního rozkladu biomasy ve vztahu k možným kolapsům technologie. In: Sborník přednášek z konference Použití bioplynu v podmínkách ČR, Říčany, 2003

Dubrovin, V. a kol.: Biopaliva – technologie, stroje a zařízení. Kijev 2004

Edelmann, W., Engeli, H.: Biogas aus festen Abfällen und Industrieabwässer, Eckdaten für PlanerInnen, Bundensamt für Konjunkturfragen, PACER, 147 s. 1996

Elefsiniotis, P., Oldham, W.K.: Substrate degradation patterns in acid-phase anaerobic digestion of municipal primary sludge. *Environmental Technology*, 15, 741-751, 1994a

Fannin K.F. - Biljetina, R.: Reactor designs. In: Chynoweth, D.P. and Isaacson, R. (eds.) Anaerobic digestion of biomass. London and New York, Elsevier Applied Science, s. 141 - 169, 1987

Firma CONSEILS, C.F.A.: Transpaille Process Multicellulaire, s. 13, CIRAD, 1995

Francese, A.P., Aboagye-Mathiesen, G., Olesen, T., Cordoba, P.R. and Sineriz, F.: Feeding approaches for biogas production from animal wastes and industrial effluents. World Journal of Biotechnology, 16, 147-150, 2000

Gallert, C., Winter, J.: Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of source-sorted organic wastes: effect of ammonia on glucose degradation and methane production. Appl. Microbiol. Biotechnol., 48, s. 405-410, 1997.

Godley, A. R., Graham, A., Lewin, K.: Estimating biodegradable municipal solid waste diversion from landfill: Screening exercise to evaluate the performance of biodegradable waste test methods, Environment Agency R&D Dissemination Centre, c/o WRc, Frankland Road, Swindon, Wilts SN5 8YF, 2005

Gosh, S. - Klass, D.L.: Two phase anaerobic digestion. Proc. Biochem. 15 s. 1978.

Gosch, A.: Grundlagen und Anwendungsbereiche der Anaerobtechnik. In: Biologische Abfallbehandlung, K. Wiemer, M. Kern (Hrsg.), M.I.C. Baeza-Verlag, Witzhausen, 1993.

Gujer, W., Zehnder, A.J.B.: Conversion process in anaerobic digestion. Water Sci. Technol. 15, s. 127 - 167., 1983

Hamelers, H.V.M.: A mathematical model for composting kinetics. Ph.D thesis Wageningen University, Wageningen, the Netherlands, p. 295, 2001

Hobson, P.N.; Bousfield, S. a Summers, R: Anaerobic digestion of organic matter. Critical Reviews in Environmental Control 4, s. 131-191, 1974

Chandler, J.A. - Jewell, W.J. - Gossett, J.M. - Van Soest, P.J. - Robertson J.B.: Predicting methane fermentation biodegradability. Biotechnology and Bioengineering Symposium No. 10, s. 93-107. 1980

Chandler. J. A. et al.: Predicting methane fermentation biodegradability. In: Second Sympisum on Biotechnology in Energy Production and Conservation, Gatlinburg USA, 1979

Chynoweth , D.P. - Jerger, D.E.: Energy production from metane fermentation of hardwoods. In: 5th International Symposium on Anaerobic Digestion, Bologna, Italy, 7 s., 1988

Chynoweth, D.P., Jerger, D.E. a Sraivastava, V.J. Biological gasification of woody biomass. IN: Proceedings of the 20th Intersociety Energy Conversion Engineering Conference, Vol. 1, s. 573-579, Society of Automotive Engineers, Inc., Warrendale, PA, USA, 1985

Chynoweth, D.P., Owens, J.M. and Legrand R.: Renewable methane from anaerobic Institute for the Environment. <http://www.cnie.org/nle/clim-2.html>, 2001

Iza, J. - Colleran E. - Paris, J.M. - Wu, W.M.: International workshop on anaerobic treatment technology for municipal and industrial wastewaters, summary paper. Water Sci. Technol., 24, s. 1 - 16, 1991

Jarvis, A. - Nordberg, A. - Jarlsvik T. - Mathisen, B. - Svensson, B.H. : Improvement of a grass-clover silage-fed biogas process by the addition of cobalt. Biomass & Bioenergy 12, s. 6 , 1997.

Jerger, D.E. - Razik, A. - Chynoweth, D.P: Biogasification of wood. Gas Research Institute, Chicago, Illinois, 1984

Jewell, W.J. - Dellorto, S. - Fanfoni, K.J. - Jackson, D. - Kabrick, R.M.: Dry anaerobic methane fermentation. *Biogas alcohol fuels prod.* Vol. II, 2, 159 - 178, 1981

Kalyuzhnyi, S., Veecken, A. and Hamelers, B.: Two-particle model of anaerobic solid-state fermentation. *Water Science Technology*, 41, 43 – 50, 2000

Kern, M., Sprick, W.: Neure Ergebnisse zur aeroben Abfallbehandlung. In: *Verwertung biologische Abfälle*, K. Wiemer, M. Kern (Hrsg.), M.I.C. Baeza - Verlag, Witzenhausen, 1994.

Kolář, L.: Possibilities of energetic using of plant biomass by anaerobic digestion to obtain gas fuel and organic fertilizers. In: *VUSTE-APIS (eds) Energetical using of biomass. The 5th conference Prague, CZ, 47-50, 1997*

Kolář, L., Klimeš, F., Gergel, J., Kužel, S., S., Kobes, M., Ledvina, R., Šindelářová, M.: Methods to evaluate Substrate Density in anaerobic Digestion and Biogas Production. *Plant Soil Environ.*, 51, 2005, (4), 173-178., 2005a

Kolář, L., Klimeš, F., Ledvina, R., Kužel, S.: A method to determine mineralization kinetics of a decomposable part of soil organic matter in the soil. *Plant Soil Environ.*, 49, (1): 8-11, 2003

Kolář, L., Kužel, S., Gergel, J.: Perspektivy čs. zemědělství v LFA oblastech a možnosti spolupráce s chemickým výzkumem a průmyslem. *Chemické listy*, 96, 7, 591-597, 2002

Kolář, L., Kužel, S., Hanušová, A., Gergel, J., Ledvina, R., Šindelářová, M., Silovská, Š., Štindl, P.: The use of Spectroquant Merck BOD photometric test to evaluate the stability of organic matters in soil. *Plant Soil Environ.*, 51, 2005 (1), 46-50, 2005b

Rosentrater, K. A., Hall, H. R., Hansen, C. L.: Anaerobic Digestion Potential for Ethanol Processing Residues, Paper number 066167, 2006 ASAE Annual Meeting 2006, 2006

Kužel, S. , Kolář, L., Peterka, J., Šindelářová, M.: Usage of energetic crops as alternative sources of energy in Czech Republic. *Agronomijas Vestis' (Latvian Journal of Agronomy)* v tisku, 2007

Kužel, S., Kolář, L.: Anaerobní digesce travní hmoty. Sborník z mezinárodní konference Odpady 21. "Odpadové hospodářství středoevropských zemí v období přípravy jejich vstupu do EU". FITE a.s. Ostrava, 2003, 80-83, 2003

Lalman, J.A., Bagley, D.M. Anaerobic degradation and methanogenic inhibitory effects of oleic and stearic acids. *Water Research*, 35, 2975-2983, 2001

Legrand, R. - Jewell, W.J.: Continuous anaerobic digestion of high solid biomass: modeling and experiments. In: *Energy from biomass and wastes*. Vol. X. Elsevier Applied Science Publisher and Institute of Gas Technology, Chicago, 1987

Lettinga, G. - Van Velsen, A.F.M. - Hobma, S.W. - De Zeeuw, W. - Klapwijk, A.: Use of the upflow sludge blanket (USB) reactor concept for biological wastewater treatment, especially for anaerobic treatment. *Biotechnol. Bioeng.* 22, s. 699 - 734, 1980

Lewin K., Young C., Sims P., Blakey N., Oakes., Reynolds P., Bradshaw K.: Longterm monitoring of non-contained landfills: Burnstump and Gorsethorpe on the Sherwood Sandstone. Final report to DoE. DoE report no. CWM 138/96, 1996

Liu, K. - Sun, G. - Wu, X. - Wu, J.: Research and application of technology for dry-wet biogas fermentation. *Biol. Wastes*, 20, s. 303 - 308, 1987

Long, G.: *Solar energy: Its Potential Contribution within the United Kingdom*, Her Majesty's Stationery Office, London, 1976.

Mackie, R.I. - Bryant, M.P.: Metabolic activity of fatty acid-oxidizing bacteria and the contribution of acetate, propionate, butyrate and CO₂ to methanogenesis in cattle waste at 40° and 60°C. *Applied and Environmental Microbiology*, 41, č. 6, s. 1363 -1373, 1981.

Membrez, Y. - Glauster M. - Strehler, C.: Digestion en discontinu d'herbes énergétiques. Rapport final (OFEN), 15 str., 1996.

Meynell, P.J.: *Methane: Planning a Digester*, Prism, Detroit, 1976.

Mitterleitner, H.: Vergärung von Gras, Silage und Heu in landwirtschaftlichen Biogasanlagen. *Landtechnik Weihenstephan*, 8 str., 1994.

Morrissey, W.A., Justus, J.R.: Global climate change. Committee for the National Institute for the Environment. <http://www.cnie.org/nle/clim-2.html>, 1999

Müller, W., Fricke, K., Vogtmann, H.: Biodegradation of organic matter during mechanical biological treatment of MSW. *Compost Science & Utilization*, 6 (3): 42-52, 1998

Nordberg, A.: One-and two-phase anaerobic digestion of ley crop silage with and without liquid recirculation. Dissertation, Swedish University of Agricultural Science, Rep. 64, 1996.

Oleszkiewicz, J.A.: High-solids anaerobic digestion of mixed municipal and industrial waste. *Journal of Environmental Eng.*, 11, str. 1087-1092, 1997.

Parawira, W.: *Anaerobic Treatment of Agricultural Residues and Wastewater*, Department of Biotechnology Lund University, Sweden, ISBN: 91-89627-28-8, 2004

Price E.C., Cheremisinoff P.N.: „Biogas Production & Utilization “ *Energy Technol. Ser. Ann Arbor Sci.*, Butterworth Gr. Ann Arbor MI, U.S.A, 1981

Richards, B.K. - Cummings, R.J. - Jewell, W.J.: High rate low solids methane fermentation of sorghum, corn and cellulose. *Biomass and Bioenergy*, 1, s.249-260, 1991a.

Riis, D. Miethé, W. Babel V.: Interferences by volatile substances in measuring the biological oxygen consumption using the Sapromat,. In: *Acta Hydrochemica et Hydrobiologica*. Ročník. 24, č. 1, s.31-35, 6 obr.,2 tab.,lit.8, 1996

Rodriguez C., Hilgsmann S., Lardinois M., Destain J. Radu J. P., Charlier R., Thionart P.: Cellulose enzymic availability in solid waste. *Proc. Sardinia 2001, 8th Int. Waste Man. And Landfill Sym. Vol.I*, p 69-77, 2001

Salminen, E., Rintala, J., Lokshima, L.Y. and Vavilin, V.A.: Anaerobic batch degradation of solid poultry slaughterhouse waste. *Water Science and Technology*, 41, 33-41, 2000

Scaglia B., Tambone F., Genevini P.L., Adani F.: Respiration Index determination: a dynamic and static approach. *Compost Science & Utilization*, 8 (2), 90-98, 2000

Sekiguchi, Y., Kamagata, Y. and Harada, H.: Recent advances in methane fermentation technology. *Current Opinion in Biotechnology*, 12, 277-282., 2001

Sequi P, Tittarelli F (1998) Outlook on perspectives for compost in Italy. In: Federal Ministry for the Environment, Youth and Family Affairs, (ed.) *EU Symposium Compost-Quality Approach in European Union*. Wien, 29-30 October 1998, pp 161-167

Shiralipour, C.J. - Smith, P.J.: Conversion of biomass into methane gas. *Biomass* 6, s. 85-92, 1984.

Schuchardt, F.: Methanertrag aus organischen Roh-und Abfallstoffen - Ergebnisse aus Gärtests. In: Dellweg, H. (Hrsg): *Energie durch Biotechnologie, Berichtsband zum 5. Symposium Technische Mikrobiologie in Berlin* s. 45 - 51, 1982.

Schulz, H., Eder, B.: Bioplyn v praxi, Ostrava, HELL 2004

Schulz, H., Mitterleiter, H.: Industrielle Verwertung und Nutzung zur Biogasgewinnung von Grünlandaufwucht. Studie des Verbandes Deutscher Natur - landstiftungen e.V., 22 str. 1995.

Slejška, A.: Výroba bioplynu z domovního bioodpadu. Odpady, 3, s. 17, 1998.

Solera, R., Romero, L.I. and Sales, D. 2002 The evolution of biomass in a two-phase anaerobic treatment process during start-up. Chemical and Biochemical Engineering Quarterly, 16, 25-29.

Stafford, D.A.; Hawkes, D.L. a Horton, R.: Metane production from waste organic matter. CRC Press, Florida, 285 s., 1981.

Steiner, A. - Kandler O.: Anaerobic digestion and methane production of grass and cabbage wastes. Third European Congress on Biotechnology, Vol. III, s. 3 - 8, 1984.

Steriner A. - Kandler O.: Anaerobic digestion and methane production of grass and cabbage wastes. Third European Congress on Biotechnology, Vol. III, s. 3 - 8, 1984.

Stewart , D.J. -Bouge, M.J. - Badger, D.M.: Biogas production from crops and organic wastes 2. Results of continuous digestion tests. New Zealand J. Sci., 27, s. 285- 294, 1984.

Stewart, D.J.: Energy biogas production from crops at the Invermay Energy Farm. agink, č. 3, s. 80, 1980.

Straka, F.: Bioplyn, GAS s.r.o. Říčany, 517., 2003

Stupperich, E. - Eisinger, H.J. - Schuff, S.: Corrinoids in anaerobic bacterie. FEMS Microbiol. Rev., č. 87, s. 355-360, 1990.

Sun, C. - Wu, Y. - Sha, S. - Liu, K.: Dry digestion of crop wastes: studies on dry anaerobic digestion with agricultural wastes. *Biol. Wastes*, č. 20. s. 291 - 302, 1987.

Süssmuth, R., Doser, Ch., Lueders, T.: Determination of the biological biodegradability of organic substances under anaerobic conditions using the Oxi Top Control measuring system. Appl. rep. 0600412 e, Universität Hohenheim, Inst. für Mikrobiologie, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH & Co., KG Weilheim, 20, 1999

Štindl, P., Hrušková-Silovská, Š., Kolář, L., Kužel, S.: Stanovení rozložitelnosti organické hmoty. Sborník z mezinárodního semináře „Nepotravinářské využití fytomasy“, SBU České Budějovice, 86-92., 2005

Tittarelli F., Trinchera A., Intrigliolo F., Benedetti A.: Evaluation of Organic Matter Stability During the Composting Process of Agroindustrial Wastes, Conference Microbiology of Composting, Innsbruck, 18-20 October, 2000.

Turick, C.E. - Peck, M.W. - Chynoweth, D.P. - Jerger, D.E. - White, E.H.- Aosuffa, L. - Kenney, W.A.: Methane fermentation of woody biomass. *Bioresource Technology*, 37, s.141-147, 1991.

Van Soest, P.J.: Nutritional Ecology of the Ruminant. O&B Books, Inc., Corvallis, Oregon, 374 s., 1983.

Váňa J.: Zpracování biomasy travních a rákosovitých porostů na bioplyn a organické hnojivo. Výroční zpráva, VÚRV, 1997.

Welingrer, A. - Wyder, K. - Metzler, A.E.: Kompogas - a new system for the anaerobic treatment of source separated waste. In: Checchi, F. - Mata-Alvarez, J. - Pohland F.G. (eds) *Anaerobic digestion of solid waste*. Venice Stamperia di Venezia, s. 207 - 214, 1992.

Wiemer, K. - Kern, M. - Mayer, M.: Leitfaden Bioabfallvergärung. Luft, Boden, Abfall 45, 1997.

Wichert, B. - Wittrup, L. - Robel R.: Biogas, compost and fuel cells. Biocycle. s. 34-36, 1994.

Wilkie, A. - Goto, M. - Bordeaux, F.M. - Smith, P.H.: Enhancement of Anaerobic Methanogenesis from Napiergrass by Addition of Micronutrients. Biomass, 11, s. 135 - 146, 1986.

Wong-Chong, G.M.: Dry anaerobic digestion. In: Energy Agriculture and Waste Management (B. Jewell, ed.). Ann. Arbor Science, s. 361 - 371, 1975.

Zauner, E.: Biogasgewinnung aus Pflanzenstoffen. Landbauforschung volkenrode, 35, Heft 2, s. 67 - 74, 1985.

Zeikus, J.G.: Microbial intermediary metabolism in anaerobic digestion. Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, New York, 1982.

Žilka, M.: Olomoucký způsob úpravy chlévské mrvy. Sborník "Využití energetických zdrojů pro resort zemědělství a výživy", Československá akademie zemědělská Praha, s.257-259, 1979.

6. PŘÍLOHY

Příloha 1: Vybrané parametry zjištěné ve vzorcích komunálního odpadu

Autor	Vzorek	DRI	BSK ₅	CHSK	BSK ₅ /CHSK
Adani et al., 1998	A1 i	-	1650	2182	0,76
	A1 f (37 d)	-	270	655	0,41
	A2 i	-	2400	3075	0,78
	A2 f (37 d)	-	280	635	0,44
Cossu et al., 2001	B1 i	4126	3875	4998	0,78
	B1 m	2529	500	1297	0,39
	B1 f (15 d)	780	650	1710	0,38
	B2 i	5148	3900	4864	0,80
	B2 m (15 d)	1300	1450	3094	0,47
	B2 f	985	1100	2296	0,48
	B3i	3255	2000	4470	0,57
	B3m	2394	2150	3269	0,58
Cossu et al., 2001	B3f (15 d)	918	1750	3798	0,46
	A3i	1808	2600	3783	0,69
	A3f (12 d)	692	1675	2935	0,57
	A4i	1746	3400	4305	0,79
	A4f (12 d)	595	750	1904	0,39
	A5i	1971	950	1730	0,55
	A5f (12 d)	582	640	1557	0,41
Adani et al., 2002	A3f (12 d)	692	1675	2935	0,57
	A6i	1838	1638	2255	0,72
	A6f (7 d)	955	958	2350	0,41
	A7i	2646	1034	1424	0,73
	A7f (17 d)	157	817	1733	0,47
	A8i	n.d.	3913	4082	0,96
	A8f (7 d)	414	989	2774	0,36
	A9i	2972	1641	2190	0,75
A9f (14 d)	296	1053	1816	0,58	

A: biologické vysoušení/biostabilizace - (netříděný KO);

B: mechanicko biologická úprava (organická frakce) n. číslo vzorku,

i = start, m = během procesu, f = po úpravě.

Příloha 2: Výsledky stanovení výtěžnosti bioplynu a obsahu methanu ve vybraných substrátech

(Biomass conversion for energy (Biochemical conversion), Proceeding of technical consultation – FAO, CNRE Bulletin 10a, 1986)

Substrát		Produkce bioplynu ($l \times kg^{-1}$)	Obsah methanu (%)	Doba zdržení ve fermentoru (dny)	Dávkování ¹⁾
tráva	čerstvá	640	52-55	7	d
tráva	čerstvá	516	63	20	d
tráva	seno	546	54	18	d
tráva	siláž	617	60	20	d
tráva	siláž	428	55	22	sk
tráva	siláž	551	69	31	sk
vojtěška	čerstvá	630	52-55	7	d
vojtěška	čerstvá	440	52-55	50	sk
vojtěška	seno	380	65	17	d
vojtěška	siláž	670	52-55	7	d
vojtěška	siláž	530	52-55	45	sk
jetel	čerstvý	441	59	20	d
směs jetel/tráva		580	52-55	90	sk
artyčoky	čerstvé	480 - 590	52-55	46	sk
artyčoky	siláž	510	52-56	7	d
artyčoky	siláž	510 - 560	52-57	43	sk
artyčoky	siláž	468	67	33	sk
kukuřice	čerstvá	526	64	33	d
kukuřice	čerstvá	750	61	8	d
kukuřice	siláž	557	61	20	d
kukuřice	siláž	335	51	20	sk
kukuřice	siláž	430	52	52	sk
zelí	čerstvé	750	52-55	7	d
zelí	čerstvé	425	60	20	d
zelí	čerstvé	493	60	36	d
zelí	čerstvé	651	63	31	sk

1) Dávkování: sk – semikontinuální; d - dávkové

Příloha 3: Chemická spotřeba kyslíku u zvolených substrátů, stanoveno pomocí spektrofotometru Spectroquant NOVA 60

Od každého substrátu jsem navážil 1 gram a rozmíchal ve 200 ml destilované vody pomocí magnet. míchadla. Za stálého míchání jsem ze středové hloubky odpipetoval 1 ml do kyvety s oxidačním činidlem. Oxidace probíhala po dobu 120 minut při 148°C. Po následném ochlazení jsem změřil CHSK.

Vzorek	substrát	navážka (g) ¹⁾	hmotnost ²⁾ substrátu (g) ²⁾	CHSK (mg×l ⁻¹) 1. měření	CHSK (mg×l ⁻¹) 2. měření	CHSK (mg×l ⁻¹) průměr	CHSK (g×g⁻¹) ³⁾
1.	cukrovarnické řízky	1,0018	0,0050090	5265	5225	5245,0	1047,12
2.	hnůj	1,0025	0,0050125	6350	5935	6142,5	1225,44
3.	jetel - výlisky	1,0025	0,0050125	6980	6840	6910,0	1378,55
4.	listí	1,0036	0,0050180	4495	4680	4587,5	914,21
5.	odpadní brambory	1,0071	0,0050355	5200	5240	5220,0	1036,64
6.	pivovar. mláto	1,0060	0,0050300	4675	4725	4700,0	934,39
7.	senáž – slunečnice	1,0043	0,0050215	6140	5740	5940,0	1182,91
8.	senáž - vojtěška	0,9981	0,0049905	5600	5615	5607,5	1123,63
9.	siláž – kukuřice	1,0012	0,0050060	4520	4640	4580,0	914,90
10.	sláma – ječmen	1,0021	0,0050105	2175	2270	2222,5	443,57
11.	sláma – pšenice	1,0035	0,0050175	3150	3290	3220,0	641,75
12.	sláma – řepka	1,0094	0,0050470	4645	4630	4637,5	918,86

- 1) přesná navážka použitá k přípravě základní suspenze (celk. objem 200 ml), ze které se pipetovalo
- 2) hmotnost substrátu v kyvetě
- 3) vypočtená chemická spotřeba kyslíku v substrátu v g O₂ na 1 g substrátu

Příloha 4: WTW OxiTop® (souprava v termostatu)



**Příloha 5: Spektrofotometr MERCK Spectroquant NOVA 60
(fotometr + termoreaktor)**

