

**JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH  
ZEMĚDĚLSKÁ FAKULTA**

**DOKTORSKÁ DISERTAČNÍ PRÁCE**

**Zpracování a využití kuchyňských odpadů.**

Ing. Jana Batt

2012

**Školitel: Prof. Ing. Ladislav Kolář, DrSc.**

**Školitel specialista: Prof. Ing. Stanislav Kužel, CSc.**

Poděkování:

Děkuji za účinnou a všestrannou pomoc mateřskému pracovišti katedře aplikovaných rostlinných biotechnologií a všem jejím pracovníkům. Zvláště děkuji za četné rady, pomoc a zařazení do jejich výzkumného kolektivu svým školitelem panem prof. Ing. Ladislavem Kolářem, DrSc. Dík patří i mým kolegům z laboratoří, kteří mi nezištně pomáhali a v neposlední řadě i mé rodině, za podporu a toleranci.

Ing. Jana Batt

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem svoji práci vypracovala samostatně a s využitím literatury, kterou v práci cituji.

Ing. Jana Batt

České Budějovice, 12.4. 2012.

## Abstrakt

Byla prozkoumána průměrná hodnota kuchyňských odpadů a bylo zjištěno, že proti údajům v literatuře jsou české odpady spíše škrobnatukové, méně celulózové. Jsou proto velmi dobře rozložitelné. Byl navržen způsob jejich optimálního zpracování klasicky na bioplyn anaerobní digescí s předúpravou suroviny metodou steam – explosion a enzymatickou hydrolyzou. Kromě tohoto postupu byla sledována možnost transformace těchto odpadů na ionex, suplující funkci humusu v půdě. K tomu byla navržena nová metoda stanovení kvantity a kvality iontovýmenné aktivní hmoty včetně humusu. Byly učiněny pokusy zvýšit iontovýmennou kapacitu tohoto ionexu sulfonací a pokusy inkorporovat do něj sulfidickou síru s cílem vytvořit z něj chemisorpční sorbent k imobilizaci půdního kadmia.

**Klíčová slova:** kuchyňské odpady – zpracování – bioplyn – půdní ionex – chemisorpční sorbent – metoda k stanovení kvantity a kvality humusu

## Abstract:

After evaluation of Czech kitchen waste it was realised that Czech waste contains more starch and fat in comparison with kitchen waste in the world literature, which is characterised by its higher cellulose content. Czech kitchen waste, because of its composition, is very easily decomposable. The optimum method of its utilisation has been suggested based on classical biogas production by anaerobic digestion with pretreatment of the material by the steam explosion method and enzyme hydrolysis. The possibility of the transformation of the waste to an ion exchanger has been followed which would act to replace the function of humus in the soil. For that reason a new method for the assesment of the quantity and quality of an ion exchange active material, including humus, has been proposed. The experiments have been carried out with the purpose of increasing the ion exchange capacity of this ion exchanger by sulfonation, and other experiments, to incorporate in an ion exchanger sulphur by sulfidation with the purpose of creating chemisorptive sorbent to immobilise cadmium in the soil.

**Keywords:** kitchen waste – utilisation – biogas – soil ion exchanger - chemisorptive sorbent – the method for evaluation of quantity and quality of humus

Obsah:

<b>A. Úvod</b> .....	<b>7</b>
1. Proč jsou kuchyňské odpady významným technickým i vědeckým problémem?.....	7
2. Literární přehled o zpracování kuchyňských odpadů ( 1.část).....	9
3. Zhodnocení první části literární rešerše.....	12
4. Původní cíl disertační práce a jemu odpovídající rámcový postup řešení.....	13
5. Původní ověřovací práce a návrh užitečného vzoru.....	15
6. Změna směru řešení (rámcová).....	18
<b>B. Literární přehled</b> .....	<b>23</b>
1. Půdní organická hmota.....	23
2. Iontová výměna v půdě.....	28
3. Ionexy k zlepšení sorpční schopnosti půd.....	47
4. Sulfonace a sulfochlorace k úpravě ionexů z odpadních hmot.....	51
<b>C. Cíl disertační práce</b> .....	<b>56</b>
<b>D. Materiály a metody</b> .....	<b>56</b>
1. Charakteristika kuchyňských odpadů.....	56
2. Hydrolýza kuchyňského odpadu.....	57
3. Klasická anaerobní digesce.....	59
4. Výběr metody k transformaci kuchyňského odpadu na ionex.....	63
5. Výběr metody k hodnocení kvality a kvantity iontovýměnně aktivního materiálu: ionexu, ale i půdního humusu a také ionexu v půdě v přítomnosti humusu.....	67
6. Pokus o zvýšení iontovýměnné kapacity ionexu z kuchyňského odpadu sulfonací.....	74
7. Hodnocení dvou vlastních produktů přeměny kuchyňského odpadu na ionex.....	78
8. Pokus o inkorporaci sulfidické síry do ionexu z kuchyňského odpadu a zjištění jeho účinnosti při imobilizaci kadmia v půdě.....	80
<b>E. Výsledky a diskuse</b> .....	<b>82</b>
<b>F. Závěry</b> .....	<b>109</b>
<b>G. Přehled literatury</b> .....	<b>115</b>
<b>H. Seznam vědeckých prací, ve kterých jako člen výzkumného kolektivu svých školitelů působím jako spoluautor</b> .....	<b>134</b>

## A. Úvod

### 1. Proč jsou kuchyňské odpady významným technickým i vědeckým problémem?

Kuchyňské odpady začaly být vážným ekologickým problémem v okamžiku, kdy bylo zakázáno je zkrmovat. Správnost a logika tohoto zákonného opatření je jasná: snadno se rozkládající a mikrobiologicky značně aktivní hmota, kontaminovaná navíc patogenními mikroorganismy strážníků jistě není bezpečným krmivem. Viz. §58/ Vyhlášky MZČR č. 299/2003 Sb. a nařízení č. 1774/2002 (ES).

Kuchyňské odpady patří mezi biologicky rozložitelné odpady (BRO), podléhají aerobnímu i anaerobnímu rozkladu. Patří mezi biologicky rozložitelné komunální odpady (BRKO). Podíl BRKO v komunálním odpadu ČR podle Situační zprávy ČEÚ z r. 2000 byl na základě analýz z r. 1995 odhadnut na 41% hmotnosti. Směrnice Rady 1999/31/ES o skladování odpadů ukládá členským státům EU omezovat množství BRO ukládaných na skládky a proto už zákon o odpadech č. 185/2001 a jím stanovená vyhláška č. 383/2001 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady byly základem pro plán odpadového hospodářství ČR, který stanovil, že BRKO ukládané na skládky budou do roku 2010 sníženy na 75% do r. 2013 na 50% a do roku 2020 na 35% hmotnosti BRKO množství produkovaného v roce 1995. Je to plán obtížný, ale není převratný; v zemích EU jsme v úrovni využití a zpracování odpadů spíše na posledních místech.

Kuchyňský odpad podle nařízení 1774/2002 (ES) dle hygienických rizik patří mezi organické materiály 2 kategorií: Kategorie 1 (kuchyňský odpad z dopravních prostředků v mezinárodní dopravě), která musí být likvidována pod úředním dohledem a nejsou pro ni povoleny žádné technologie pro využití.

Kategorie 3 (ostatní kuchyňský odpad, vedlejší živočišné produkty vznikající při výrobě potravin, zmetkové potraviny živočišného původu a řada dalších), která se může zpracovávat a využívat aerobně (kompostováním) anaerobně (anaerobní digescí). Samozřejmě bylo by možno tuto kategorii i spalovat, ale obsah sušiny by měl být vyšší než 70% a spalování by mělo probíhat v teplotní oblasti mimo 300-600°C k vyloučení možnosti vzniku polychlorovaných dioxinů a dibenzofuranů. Splnění těchto podmínek je dosti problematické.

Je tedy zřejmé, že pro kuchyňský odpad v 3. kategorii lze uvažovat jen s anaerobní digescí a kompostováním. To je však podle úředních předpisů možné jen za těchto předpokladů: (příloha IV, kap. II, část C-1774/2002(ES))

1. Pro kompostování i anaerobní digesce je nutné odpad před zpracováním rozdrtit na částice s max. průměrem 12 mm.

2. Odpad musí být hygienizován teplotou minimálně 70°C po dobu nejméně 60 minut.

3. Teplota musí být kontinuálně zaznamenávána a záznamy archivovány pro kontrolu.

4. Kompost či vyhnílý kal z anaerobní digesce musí být analyzován mimo jiné i na obsah patogenních mikroorganismů.

Z toho vyplývá, že kuchyňské odpady je možné zpracovávat jen v bioreaktorových kompostárnách (v ČR většinou nejsou k dispozici) nebo v bioplynových stanicích s hygienizačním stupněm.

Zdánlivě by bylo tedy nejjednodušší použít na kuchyňské odpady drtič kuchyňského odpadu a rozdrčený odpad likvidovat v městské kanalizační čistírně jako součást městských stokových vod. To však není možné vzhledem k Vyhlášce č. 428/ 2001 Sb k zákonu o vodovodech a kanalizacích, která v příloze č. 15 stanovuje maximální obsah nerozpuštěných látek v odpadních vodách vypouštěných do kanalizace 500 mg/l. Bylo zjištěno, že po instalaci drtiče kuchyňského odpadu má odpadní voda 4000-5000 mg/l nerozpuštěných látek (SOVAK 2005).

Vraťme se tedy k anaerobní digesce jako perspektivnímu využití a zpracování kuchyňského odpadu a sledujme jaká je kvalita tohoto odpadu z hlediska technologie: Jistě nutno kladně hodnotit i fakt, že organická hmota kuchyňských odpadů je snadno rozložitelná. Kladem je i to, že obsažené tuky jsou většinou emulgovány a proto významně mohou zvýšit produkci bioplynu. Ale rozhodujícím nedostatkem je nestabilní kvalita a kvantita tohoto odpadu. Tato charakteristika komplikuje jakýkoliv technologický proces, anaerobní digesce nevyjímaje. Laická veřejnost i vedoucí ve firmách si často představují anaerobní fermentor jako hladový jícen, který zpracuje na bioplyn prakticky všechno, při stejném stupni rozložení organické hmoty, při stejné výtěžnosti bioplynu a jeho kvalitě, při stejné době fermentace. A navíc s tím, že vznikne výborné organické hnojivo. Těmto pseudoodborníkům lze doporučit jen alespoň prolistovat komplexní českou pilířovou práci o bioplynu Straky (2003), aby si uvědomili, že anaerobní digesce je jako každá jiná biotechnologie proces složitý a citlivý a že předpokladem úspěchu je definovatelné stálé složení substrátu, na které se provoz bioplynové stanice vyladí. Jiná situace platí pro čínskou rodinu s domácí vyhnívací jednotkou za 200-500 amerických dolarů a jiná pro velkou bioplynovou stanici, jejíž ekonomická návratnost vložené investice závisí na stupni rozložení výchozí organické hmoty, výtěžnosti bioplynu a jeho složení. To vše mohou nepravdělné a větší přísady kuchyňských odpadů s kolísavým složením nepříznivě ovlivnit.

## 2. Literární přehled o zpracování kuchyňských odpadů (1. část).

V literatuře lze nalézt mnoho odkazů, názorů, patentů a užitečných vzorů, které se zabývají zpracováním a využitím kuchyňských odpadů či jejich předpřípravou. Zajímavá je kodigesce kuchyňských odpadů s kejdou skotu, při které se upravuje alkalita odpadů přidávkem NaOH a kejdá se naopak acidifikuje  $H_2SO_4$  (Li et al. 2009), diskutuje se přece jen výhodné použití drtičů kuchyňského odpadu (Pospíchal 2008), jsou sledovány technologické kvality těchto odpadů (Beňo et al. 2008), zkouší se hypertermofilní anaerobní digesce při  $70^\circ C$  a srovnává se s výsledky při teplotách  $55^\circ C$  a  $65^\circ C$  a mesofilních podmínkách při  $35^\circ C$  (Lee et al. 2009) sleduje se anaerobní degradabilita kuchyňských odpadů (Scaglione et al. 2008). Vysoký obsah bílkovin a tuků v kuchyňských odpadech je důvodem obav z akumulace aromatických sloučenin v odpadech po anaerobní digesci (Hecht et al. 2009). Někteří autoři vidí problém ve zvýšené produkci amoniaku při anaerobní digesci kuchyňských odpadů s vyšším obsahem bílkovinného dusíku (Weichgrebe et al. 2008), zajímavá je i společná anaerobní digesce 75% kuchyňských odpadů a 25% aktivovaného kalu z aktivací čistírny v ABR reaktoru (Anaerobic Baffled Reaktor) (Malakahmad et al. 2008), jiní autoři termofilně fermentují kuchyňské odpady při  $pH=6$  a době zdržení ve fermentoru pouze 2 dny (Park et al. 2008). Mohan et al. (2008) dosáhli u kuchyňských odpadů anaerobní degradabilitu v hodnotě 83,5% a to je jistě dobrý výsledek. Velmi mnoho autorů zpracovává kuchyňské odpady po předúpravě buď se surovou městskou odpadní vodou či fugátem ze zpracování kalu (Luostarinen et al. 2006, Feng et al. 2006, Luostarinen et al. 2007, Kujawa-Roeleveld et al. 2006, Elmitwalli et al. 2006).

Hlavním problémem našich i zahraničních pramenů je skutečnost, že většina autorů považuje odpad (digestát či fugát) z anaerobní digescce za výborné organické hnojivo. To je však naprostý omyl, vzniklý tím, že po aplikaci digestátu do půdy se na vegetaci projeví typické vlastnosti dusíku jako základní živiny - bujný vzrůst, tmavší zeleň vegetace, zvodnění pletiv a snad i vyšší výnos - to jsou však vlastnosti rostlinám přístupného minerálního dusíku (Vaněk 1999). Typickým znakem organického hnojiva je schopnost rychlého mineralizačního rozkladu, při kterém se nejen uvolní minerální živiny, ale hlavně energie pro půdní mikroedafon. Odpady z anaerobní digescce nemají podstatně vyšší labilitu při tomto mineralizačním procesu, proto nejsou organickým hnojivem, jak se mylně tvrdí. Jsou jen velmi zředěným hnojivem minerálním, což je z hlediska agrochemie propastný rozdíl (Kolář et al. 2008)

To ovšem neznamená, že digestát nemůže působit na půdu a vegetaci příznivě. Nikoliv však jako organické hnojivo, ale jako půdní zlepšovač, podobně jako syntetické půdní zlepšovače polystyrenové, polyurethanové



a jiné. Zlehčuje půdu, provzdušňuje ji a celkově zlepšuje půdní fyzikální vlastnosti. Může proto i zvýšit mikrobiální aktivitu půdy, ale nikoliv tím, že dodá energii, ale tím, že půdním aerobům dodá kyslík. Musí však být přítomný jiný zdroj lehce rozložitelné organické hmoty, dodávající energii.

Pro praxi to znamená, že efekt hnojení digestátem můžeme očekávat tím vyšší, čím je půda těžší a čím hůře (s čím menším podílem rozložené organické hmoty) anaerobní digesce probíhala. To je snad také důvodem, proč vznikla pověst o výborné hnojivé hodnotě digestátu jako organického hnojiva. U psychrofilních anaerobních digescí s nízkým stupněm rozložené organické hmoty na začátku minulého století tomu tak skutečně mohlo být.

Kuchyňské odpady značně zatěžují zařízení anaerobní digesce a proto mnozí autoři jsou toho názoru, že by bylo vhodnější i z ekonomického hlediska shromažďovat je odděleně a zpracovávat je aerobně: tedy kompostováním spolu se zeminou, která by rozloženou organickou hmotu stabilizovala humifikací a tvorbou organo-minerálních asociátů (Weichgrebe et al. 2008). Jiní autoři se domnívají, že pro kuchyňské odpady je přece jen optimálním řešením anaerobní digesce s produkcí bioplynu, ale nikoliv v běžných bioplynových stanicích, ale v anaerobních reaktorech ABR. (Malakahmad et al. 2008) Reaktor ABR (Anaerobic Baffled Reactor) je přepážkový reaktor, který Straka (2003) zařazuje mezi modifikace reaktoru s kalovým mrakem. Postupný vertikální průtok kapaliny jednotlivými sekcemi umožňuje vytvoření několika za sebou následujících kalových mraků. Přepážkový reaktor byl vyvinut v USA, využívá systém přepážek k rozdělení reaktoru na několik komor. Přepážky zajišťují střídavý vzestupný a sestupný průtok čištěné kapaliny jednotlivými komorami. Horizontální pohyb biomasy v reaktoru je minimální a proto není nutné zařazení zvláštního separačního zařízení. Výhoda přepážkového reaktoru je hlavně v tom, že může zpracovávat vysoce koncentrované odpadní vody i velmi zředěné odpady. Podrobně popisuje práci ABR reaktoru práce Bachmana et al. (1985).

V literatuře je často diskutována otázka optimálního teplotního režimu pro anaerobní digesci kuchyňských odpadů. Jednoznačně jsou odmítnuty psychrofilní systémy, mezi mesofilními a termofilními není výrazný rozdíl, ale k maximálnímu rozkladu rozložitelné organické hmoty odpadů dochází u mesofilních systémů (Banks et al. 2008). Jiní autoři naopak dávají přednost termofilnímu režimu, především kvůli vyšší rychlosti fermentace. (Park et al. 2008)

Anaerobní biodegradabilita kuchyňských odpadů v hodnotě 83,5% byla sledována v jednofázové a dvoufázové digesci. Lepší se projevila dvoufázová digesce, při které bylo dosaženo 92-94% využití rozložitelné organické hmoty za 10 dnů při zatížení 8 kg využitelné sušiny/m<sup>3</sup> za den (Mohan et al. 2008). Stejný problém řeší Park et. al (2008) v termofilních

podmínkách, v nichž dosahují nejlepší výsledky a jednoznačně dávají přednost dvou-stupňovému systému anaerobní digesce.

Zajímavé jsou i způsoby předúpravy materiálu před anaerobní digescí, které mají uvolnit větší množství využitelné organické hmoty hydrolyzními procesy. Tak např. Japonští autoři doporučují hydrolyzní předúpravu alkalickou v dávce 4 g NaOH na 100g sušiny odpadu při 170°C po dobu 1 hodiny. Kuchyňským odpadům však postačila teplota už 130°C během 1 hodiny při uvedené koncentraci NaOH ke kompletnímu ztekucení a výtěžek metanu byl 276 ml/g využitelné sušiny. (Hao et al. 2008) Čínští autoři hlavně z důvodů ekonomických doporučují předúpravu kuchyňských odpadů jemným rozetřením (desintegrací) a následující kofermentací s městskými čistírenskými kaly v jednostupňové anaerobní digesci, při čemž sledují rozdíly na výtěžek bioplynu při použití aktivovaného či surového kalu z čistíren městských odpadních vod (Fee et al. 2006). Zajímavou předúpravou kuchyňských odpadů před anaerobní digescí je zahřívání na 60°C po dobu 300 hodin. Po té následuje termofilní anaerobní digesce při 55°C. Systém se adaptuje na hydrolyzáty během 3 dnů a po fermentaci při době zdržení 10 hodin bylo dosaženo destrukce využitelné organické hmoty v množství 79,2%. (Kuo et al., 2007)

Ačkoliv je obecně známo, že dobře fungující anaerobní digesce musí snížit obsah labilních organických látek v kuchyňských odpadech, doporučuje Meissel et. al. (2007) využít digestát k výrobě kompostů nejvyšší kvality, tedy dokončit proces aerobně. Své experimenty autoři dokládají výrazným vzestupem obsahu huminových kyselin, takže energie v kuchyňských odpadech stačí ještě pro endothermní proces humifikace, což se zdá velmi nepravděpodobné.

Jiní autoři upozorňují na inhibiční účinek některých látek při anaerobní digesci, u kuchyňských odpadů jde především o vysoké koncentrace kyseliny mléčné. Je pak třeba dražší dvoustupňový systém. (Zhang et al. 2007)

Produkcí organických kyselin při anaerobní digesci kuchyňských odpadů jako zdroje intermediátů pro výrobu biodegradabilních plastů (kyselina mléčná) se zabývá řada autorů, např. Loh et al.(1999), thermochemickým ztekucením kuchyňských odpadů při 175°C a tlaku 4 MPa za 1 hodinu Sawayama et al. (1999), vlivem pH na jejich hydrolýzu a acidogenesi Zhang et al. (2005) produkcí vodíku z kuchyňských odpadů anaerobní digescí Shi et al. (2008) k jejich využití k výrobě ethanolu (Tang 2008) Ma et al. (2009) a Ma et al. (2008), využitím kuchyňských odpadů k výrobě biodieslu z jejich pyrolyzního oleje Chen et al. (2009), produkcí aromatických uhlovodíků Hecht et al. (2009). Zkouší se i využití ve vermikompostech (Adi et al. 2009).

### 3. Zhodnocení první části literární rešerše.

Všechny zahraniční prameny vychází ze základní myšlenky, že kuchyňské odpady mají určitý a to někdy dosti značný obsah celulózy, jako složky svého složení. Na tomto předpokladu, o kterém nikdo nepochyboval, (ani moji školitelé) byl postaven plán mé doktorské disertační práce (viz. Cíl disertační práce a rámcový postup řešení). Na stejném teoretickém předpokladu jsem zahájila základní výzkumné experimentální práce, jejichž prvním výsledkem, podpořeným výsledky výzkumu mých školitelů, byl návrh užitého vzoru "Bezodpadové zpracování kuchyňských odpadů na zahradnický substrát, k zlepšení anaerobní digesce běžných bioplynových stanic a na elektrickou energii kogenerací vlastního bioplynu", který byl podán Státnímu úřadu pro patenty a vynálezy prostřednictvím patentní kanceláře Sedlák a spol., České Budějovice. Autorským kolektivem podávající tento užitný vzor je kolektiv Kolář-Kužel-Peterka-Batt-Pezlarová-Hřebečková a Čechová, tedy vesměs pracovníci mé školící katedry aplikovaných rostlinných biotechnologií zemědělské fakulty JČU v Českých Budějovicích. Užitný vzor byl Úřadem průmyslového vlastnictví přijat v Praze dne 3. 5. 2010 s číslem UV – 20855.

V dalším pokračování výzkumu dle mé schválené metodiky doktorské disertační práce se však ukázalo, že rozložitelnost anaerobní ale i aerobní modelových i skutečných kuchyňských odpadů je mnohem větší než jsme já i moji školitelé předpokládali na základě studia světové literatury.

Tento poznatek je pro konečné řešení cíle mého doktorského tématu sice mimořádně příznivý, protože umožňuje degradaci hmoty kuchyňských odpadů velmi podstatně urychlit a hlavně zlevnit, protože už není třeba drahých anaerobních reaktorů a aerobních technik, ale jen jednoduchou hydrolýzu ve vsádkovém hydrolyzáru, buď kyselou nebo enzymatickou.

Příčinou tohoto základního rozporu je jediný fakt: Zatímco kuchyňské odpady Evropy, ale hlavně Asie a USA mají vyšší obsah celulózy, v kuchyňských odpadech ČR bohatě převládá škrob. A škrob lze chemicky i enzymaticky hydrolyzovat neobyčejně snadno levně a rychle. Kuchyňské odpady ČR se liší od těchto odpadů tím, že je v nich stále velmi málo zbytků zeleniny a ovoce a naopak se v nich projevuje naše obliba knedlíků, moukou zahuštěných omáček, zbytků těstovin, přebytek brambor v relaci k masu.

Z tohoto důvodu je nutná úprava metodiky mé disertační práce, ke které ve spolupráci s mými školiteli přistupuji. Drahé anaerobní reaktory budou nahrazeny kyselými či enzymatickými hydrolyzáry, velmi levným provozem, s jednoduchou obsluhou. Malý hydrolyzátor může mít i

neodbornou obsluhu. Kvalita a cena výsledných produktů těchto procesů se po jejich dalších úsporách může dokonce pronikavě zvýšit, chápeme-li ji z hlediska ryze odborného.

#### **4. Původní cíl disertační práce a jemu odpovídající rámcový postup řešení.**

Cílem metodiky práce bylo ověřit způsob zpracování a využití kuchyňských odpadů tak, aby produktem byl bioplyn a materiál, který lze využít jako opravdu kvalitní organické hnojivo, tedy materiál s odpovídající úrovní stability, snesitelnou ještě pro organická hnojiva. V případě, že zemědělství nebude mít o toto organické hnojivo zájem z důvodu nedostatku finančních zdrojů (situace obdobná dnešnímu zájmu o komposty), musí být zde možnost zpracovat odpad peletováním na pevné biopalivo. To znamená, že musí být zbaven především všech forem chlóru a z hlediska environmentální i části dusíku a síry.

K získání látek schopných anaerobní digesce jako suroviny k výrobě bioplynu měla sloužit termofilní hydrolýza surovou fekální vodou, kejdou či fugátem z bioplynové stanice (3 varianty) v anaerobních a aerobních podmínkách (2 varianty) při 55°C.

Sledováním stupně lability dle Roviry, Vallejo (2002) měl být postup procesu hydrolýzy sledován a zastaven v době, ve které hydrolýza neznemožní využití pevné fáze odpadu jako kvalitního organického hnojiva (nebo organické složky organominerálního hnojiva). Proces hydrolýzy měl být prováděn postupem, který splní i požadavky procesu extrakce sloučením Cl, N a S podle technologie IFBB (Integrated generation of Solid Fuel and Biogas from Biomass) (Wachendorf et al. 2009). V podstatě jde o separaci kapalné a pevné fáze na šnekovém lisu po hydrolýze. Na závěr hydrolýzy měla být provedena předepsaná hygienizace při 70°C a době 60 minut.

Kapalná fáze z procesu IFBB měla být zpracována anaerobní digescí v průtokovém bioreaktoru s permanentní cirkulací procesní kapaliny a technologií stálého přídávku čerstvého substrátu řízeného sledováním organického zatížení fermentoru. Podle výsledků orientačních experimentů půjde o reaktor UASB (Uplow Anaerobic Sludge Blanket) s externím separátorem biomasy (jde o reaktor s agregovanou biomasou) nebo o reaktor s volně loženou náplní s průtokem shora, což je obdoba UAF (Uplow Anaerobic Filter) reaktoru, patřící do skupiny reaktorů biofilmových.

Pevná fáze z IFBB měla být zpracována spolu s vápencem, digestátem z běžné bioplynové stanice s vysokou mineralizační stabilitou, zeminou, živinami, zdrojem hořčíku a mikroživinami na minerální

organominerální hnojivo a vykalkulována jeho pravděpodobná cena. Pochopitelně hnojivo mělo být agrochemicky otestováno.

Ve spolupráci s firmou Tůma, Pořešín měla být provedena pokusná peletizace pevné fáze z IFBB s řepkovou slámou a stanoveny palivářské charakteristiky tohoto pevného biopaliva ve spolupráci s Ústavem procesního a ekologického inženýrství VUT v Brně.

Budou použity metodické postupy používané a ověřené na pracovišti katedry aplikovaných biotechnologií zemědělské fakulty JČU v Českých Budějovicích (Kolář et al. 2009a, Kolář et al. 2009).

Měla jsem nejprve zjistit stupeň lability organických látek modelového kuchyňského odpadu hydrolýzou kyselinou dle Roviry a Vallejo a provést jeho termofilní enzymatickou hydrolýzu 3 zdroji enzymů v přirozené formě – fekální vodou, kejdou a fugátem z bioplynové stanice a sledovat změny stupně lability.

Pracovala jsem s modelem odpadu, se kterým na katedře pracuje také paní Ing. Čechová. Proti očekávání mě samotné i mých školitelů byl odpad tak vysoce labilní, že k jeho rozkladu stačilo pouhé zahřátí s 3-5% minerální kyselinou. V autoklavu při tlaku 10 atm, stačí pouze 0,5% roztok HCl. Enzymatická hydrolýza není třeba, protože odpad byl hlavně škrobový, jen zcela minimálně celulózo-*v*ý. Proto jsem v modelovém odpadu zvýšila značně podíl zeleniny, labilita byla sice mírně nižší, ale stále velmi vysoká. V zahraniční literatuře je to zvláštnost, pravděpodobně vlivem typické české kuchyně - knedlíky atd.

Co z toho vyplývá?

- a. Že reaktor UASB je pro tento odpad příliš silná zbraň, zbytečný luxus. Bohatě postačí starý levný UAF reaktor.
- b. Že bude možno uplatnit jednoduchou beztlakovou hydrolýzu, aktivovanou  $H^+$  -ionty velmi zředěných minerálních kyselin. Zbytku pro vymývání chloru systémem IFBB bude tak málo, že by se tato technologie nemohla zaplatit, stejně jako obtížná enzymatická hydrolýza (nutno odstraňovat vzniklé cukry z reakčního systému).
- c. Vypuštění IFBB ovšem také znamená, že v celém systému nám zbývá málo hmoty pro pevná, peletovaná biopaliva a že se budeme orientovat pouze na organominerální hnojiva. Rozhodně to je dobrý výsledek, přispěje to k radikálnímu zlevnění celého postupu, nehledě už na diskutabilní problematiku pevných biopaliv.
- d. Produktem z UAF reaktoru tedy bude bioplyn a biomasa středně lehce rozložitelného odpadu – tedy ideální materiál pro aerobní fermentaci organominerálního hnojiva, ve kterém  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cl^-$  naprosto nevdí.

## 5. Původní ověřovací práce a návrh užitého vzoru.

Kuchyňské odpady se drtí v turbovrtulovém desintegrátoru na suspenzi s vysokým podílem sušiny, pak se upravují v tlakovém reaktoru jedním ze způsobů rychlé dekomprese buď „parní explozí“ (Steam Explosion), nebo expanzí vlákniny amoniakem (systém AFEX), případně jednou z variant úpravy bez rychlé dekomprese a to buď alkalickou předúpravou čpavkem při 90 °C nebo při 150-170 °C.

Upravený materiál lze využít třemi způsoby:

1. K výrobě organominerálního substrátu pro krajinné úpravy, zahradnictví a zahrádkáře speciálně upraveným kompostovacím procesem.
2. Jako přídavek substrátu k použití v běžných bioplynových stanicích ke zvýšení produkce metanu a ke snížení množství odpadního digestátu, tedy ke zvýšení stupně využití organické hmoty substrátu bioplynových stanic.
3. K výrobě elektřiny využitím vlastní výroby bioplynu a jeho spalováním v kogenerační jednotce. Bioplyn je vyráběn jen z kapalné fáze po hydrolýze upravené suroviny kejdou, fugátem či odpadní procesní kapalinou z vlastního UASB reaktoru, který je producentem bioplynu při zatížení 20–25 kg CHSK/m<sup>3</sup> denně a době zdržení 30 – 40 hodin. Pevná fáze z hydrolyzéry je využita po separaci vakuovým filtrem rovněž k výrobě organominerálního substrátu.

Podle ceny zařízení se použije jeden ze 4 způsobů úpravy:

- a) Systém „parní exploze“ (Masonův patent US – 1578609 z roku 1926) – materiál s více než 20 % sušiny se saturuje vodní párou při teplotě 150-200 °C po dobu 20 minut a pak se provede rychlá dekomprese při atm. tlaku do sběrné nádoby.
- b) Expanze vlákniny amoniakem (systém AFEX). Materiál s 40 % sušiny se sytí plynným čpavkem (1 g NH<sub>3</sub> na 1 g sušiny materiálu) nebo se mísí s konc. NH<sub>4</sub>OH (má-li dostatečně vysokou sušinu). Zahřeje se na 100 °C po dobu 5 – 10 minut a následuje rychlá dekomprese do prostoru s atmosférickým tlakem. U tohoto způsobu je nutno expanzní nádrž opatřit odsávacím zařízením k odsátí uvolněného plynného NH<sub>3</sub>, který je veden do vodní pračky, ve které se rozpouští na NH<sub>4</sub>OH. Ten se vede do tlakového reaktoru a mísí

se s další částí materiálu určeného pro zpracování způsobem AFEX. Čpavek tedy recirkuluje a doplňují se pouze jeho ztráty.

- c) V případě, že práce tímto způsobem AFEX by z nejrůznějších důvodů nevyhovovala, je možno použít tuto modifikaci:

Materiál se sušinou v intervalu 10 – 50 % se po dobu několika hodin až 1 dne ponechá při 90 °C v roztoku, který je 29 % NH<sub>4</sub>OH. V tomto případě se už rychlá dekomprese neprovádí.

- d) Další modifikací tohoto způsobu je působení zředěného NH<sub>4</sub>OH (<15 % NH<sub>3</sub>) při 150 – 170 °C po dobu nejméně 20 minut. Opět je zde rychlá dekomprese zbytečná.

Upravený materiál z dekompresní nádrže (či ze shromažďovací nádrže v případě použití způsobu úpravy materiálu dle způsobu c) či d) lze využít 3 různými způsoby.

Způsob 1 (Výroba organominerálního substrátu pro krajinné úpravy a zahrádkáře)

Obsah nádrže 4 se vede na vakuový filtr. Pevná fáze se shromažďuje na homogenizační ploše. Vhodným zařízením se míchá s ostatními složkami v poměru:

2 díly sušiny hmoty z vakuového filtru, případně pevné fáze po hydrolýze  
1 díl rašeliny nebo drcené stromové kůry, případně drceného biodegradabilního odpadu  
1 díl říčního písku  
1 díl mletého vápence  
1 díl řezanky z pšeničné či řepkové slámy

Ve směsi se stanoví obsah C<sub>hws</sub> a N<sub>hws</sub> v sušině a vypočítá se dávka kejdy skotu k udržování vlhkosti směsi v intervalu 40 – 80 % její retenční vodní kapacity tak, aby C<sub>hws</sub> : N<sub>hws</sub> = 10 : 1.

Ze směsi se staví kompostová hromada lichoběžníkového průměru na roštu z balíků slámy a vzduchovými otvory, které komunikují se svislými větracími otvory z děrovaných odvodňovacích trubek ø 100 mm z PE.

Vlhkost směsi v uvedeném rozmezí se udržuje závlahou kejdou skotu ve vypočítané dávce a vodou. V kapalinách v zálivce musí být rozmícháno celkem 1 % mrtvého jílu z výkopů či cihlářského jílu vztaženo na organickou sušinu směsi ve stavební betonářské míchačce a současně se přidává do míchačky superfosfát (jednoduchý, dvojitého poloviční dávka) v množství 0,2 g P/1 kg sušiny směsi a draselná sůl v množství 0,4 g K/1

kg sušiny směsi. K zvýšení fermentace se přidává do zálivkové kapaliny alginát v dávce, určené výrobcem preparátu.

Kompost se nepřehazuje, teprve po fermentaci se znovu homogenizuje a upraví se obsah vody. Provede se kontrola na obsah patogenů, při výšce kompostové hromady nad 1,2 m a začátku kompostování na konci jara by teplota v hromadě měla dosáhnout rychle 60 – 65 °C a udržet se 7 – 9 dnů. Pak následuje pokles teploty. Doba aktinomycetového stádia fermentace je ukončena asi 3-4 měsíce po poklesu nejvyšších teplot. Produkt se analyzuje podle agrochemických zvyklostí a balí se do 10 kg pytlů.

### Způsob 2 (Obohacení substrátu blízké stanice na výrobu bioplynu)

Většina rakouských a německých bioplynových stanic v ČR předpokládá 70 – 80 % rozklad organické hmoty substrátu a podle této představy se počítá návratnost investice.

Zkušenosti s provozem běžných bioplynových stanic v celém světě však ukazují, že průměr 40 % využití organické hmoty substrátu je úspěch proto, že podmínky anaerobní digesce v praxi jsou horší, než v pokusných výzkumných zařízeních.

Aplikací hmoty z vakuového filtru, která prošla jedním ze 4 možných způsobů předpravy, je celulózová podstata materiálu tak narušena, že stabilita organické hmoty je silně omezena díky vyšší přístupnosti celulázám mikroorganismů anaerobní digesce.

Procentický podíl využití organické hmoty substrátu se tedy zvýší, tím se zvýší produkce bioplynu na 1 t substrátu, a tím se také sníží množství digestátu – odpadu z bioplynové stanice, o kterém firmy zatím tvrdí, že je výborným organickým hnojivem. To ale není pravda, je odpadem, i když Ministerstvo zemědělství ČR tento nesmysl zatím přijalo také.

### Způsob 3 (Vlastní výroba bioplynu termofilní anaerobní digescí v reaktoru UASB (Uplow Anaerobic Sludge Blanket) s externím separátorem biomasy)

V tomto případě materiál z expanzní nádrže č. 4 po termotlakové úpravě či zpracování roztoky čpavku nejde na vakuový filtr, ale přes neutralizační jednotku (neutralizuje se technickou HCl) do hydrolyzéry 11. Je to nádoba s možností vyhřívání na teplotu optimální pro činnost celuláz. Hydrolyzuje se po dobu 2-5 dnů surovou kejdou skotu nebo fugátem z bioplynové stanice při pH = 5,8 a t = 55 °C, aby byly využity přirozené celulózy zaživacího traktu přežvýkavců. K rozkladu tuků se dávkuje technická lipáza nebo ovesná mouka.

Teprve po této hydrolýze se vede obsah hydrolyzéry na vakuový filtr, separát se zpracuje výše uvedeným způsobem 1 či 2 a kapalná fáze se



využije k výrobě bioplynu v termofilním UASB fermentoru s externím separátorem biomasy. (Je to výsledek výzkumu prof. Lettingy z univerzity ve Wageningenu, princip nebyl patentován. Reaktor vyrábí řada firem, nejznámější je Pacques a Biothane).

Přítok kapalné fáze zdola 1 otvorem na 1 – 2 m<sup>3</sup> pro kapalinu pod 10 g/l CHSK, pro kapalinu nad 10 g/l CHSK 1 otvor na 7 – 10 m<sup>3</sup>. Zatížení: 15 – 20 kg CHSK/1 m<sup>3</sup> den, vzestupná rychlost 1,2 – 1,5 m/hod. Nejvhodnější výška reaktoru je 6 m. (Limitujícím kritériem je zatížení, výšku lze k průřezu zvyšovat).

Bude-li správně fungovat hydrolyzér, bude procesní kapalina acidifikována, tj. hlavní část pro CHSK tvoří nižší mastné kyseliny. Při práci s teplotou 40 °C je pak možno objemové zatížení zvýšit až na 25 – 32 kg CHSK/m<sup>3</sup> d. Doba zadržení v reaktoru je 30 – 40 hodin, účinnost zhruba 75 % CHSK.

Procesní kapalina z UASB fermentoru po uvolnění bioplynu se čerpá do hydrolyzéro 11 a nahrazuje zde část nebo celé množství kejdy skotu či fugátu z běžné bioplynové stanice, protože má vysokou koncentraci methanogenních bakterií a urychluje tak zapracování, resp. činnost UASB reaktoru.

## 6. Změna směru řešení (rámcová)

Protože škrobová podstata kuchyňských odpadů je příčinou snadné hydrolyzovatelnosti až do skupiny jednoduchých sacharidů, vytvořila se nová možnost – využít jejich snadné přeměny při zvýšených teplotách v prostředí neoxidujících minerálních kyselin na huminové látky.

Jestliže jsem ztratila možnost získávat pevná peletovaná biopaliva, získala bych jiný a zřejmě cennější výrobek – nikoliv jen organominerální, ale také humusové hnojivo. Reakce je známá už 150 let (popisuje ji už Votoček ve své velké chemii organické z roku 1912) a za druhé světové války vyráběly tyto huminové látky firmy I.G. Farben a Permutit Inc. a sice z rašelin, škrobu, organických odpadů a uhelných jako levné iontoměniče.

Princip nově navržených úprav odpadové suroviny na ionexy, které by jako součást organominerálních hnojiv z odpadů nahrazovaly nedostatek humusu (huminů, humusových kyselin, t.j. huminových kyselin a fulvokyselin) v půdách a tak přispěly k nižším ztrátám drahých rotlinných živin elucí z půd díky vyšší iontovýměně kapacitě, je shodný se snahou po levné výrobě průmyslových ionexů z odpadních organických materiálů, za druhé světové války. Jde o zvýšení –COOH a –OH skupin s iontovýměným vodíkem procesy oxidace a dehydratace ve shodě s prošlými německými patenty IG. Farbenindustrie A.G. (něm. patent č. 54697 z 2.4. 1942, angl. patent č. 492316 z 19.3.1937, francouzský patent

SI 7881 z 16.2.1937 a německý patent 62950 z 19.11. 1944 a německé firmy Permutit A.G. (kanadský) patent 373694 z 15.4.1937 s německou prioritou ze 7.5. 1936, US patenty č. U 91060 z 20.2. 1940 a č. 2206007 z 25.6. 1940 a č. 2069564 z 31.7. 1935.

Špatné fyzikální vlastnosti těchto produktů, které byly příčinou rychlého zvýšení hydraulického odporu v iontoměničových kolonách, se v agrochemických aplikacích nemohou uplatnit, naopak jsou žádoucí!

Uvažujeme tedy možnost, že kyselou či enzymatickou hydrolyzou transformujeme polysacharid škrob na jednoduché cukry, které podle Votočkem popsané reakce lze snadno přeměnit zvýšenou teplotou v kyselém prostředí na huminové látky. Současně je však v systému ještě relativně značně vysoký obsah tuků a samozřejmě polysacharidu celulózy, která se v podmínkách technologicky příznivých, tedy v málo drastickém prostředí, vůbec nerozloží. Právě tato celulózová část, ve vodě nerozpustná, je hlavní surovinou pro reakce, které mohou vést ke vzniku látek s ionexovým charakterem.

Jsou tu však k řešení tyto základní problémy:

- a) Jaký je charakter tzv. "huminových látek" z dehydratace cukrů na černé huminové látky, jsou to huminové kyseliny či fulvokyseliny s tmavými nehuminovými látkami, jaká je jejich iontovýměnná kapacita, jsou schopny vytvářet s jílovou koloidní frakcí adsorpční komplexy a tak se stabilizovat, či nikoliv?
- b) Vedlejším produktem rozkladu glykós, t.j. redukcí cukrů je heterocyklický aldehyd fural. Bude stát za to tuto látku izolovat jako chemickou surovinu?
- c) Podaří-li se podle starých německých patentů připravit vyhovující ionex, nebude mít typický nedostatek syntetických ionexů, totiž příliš silnou afinitu k výšemocným kationtům ve srovnání k jednomocným? Na tento problém upozornili už před léty Podlešáková a Bouchal z VÚMOP Zbraslav při snaze použít odpadní ionexy k zlepšení iontovýměnných vlastností půd. (Podlešáková, Bouchal 1973, Podlešáková 1974)
- d) Ionexy by měly do jisté míry posílit složku pravého humusu v půdě. Musíme se rozloučit se stále u nás i v cizině vžitým anachronismem, že humus je zkrátka všechna neživá organická hmota v půdě a že jí můžeme vyjádřit jako nějakou ideální jednu huminovou kyselinu přepočtem z celkového uhlíku  $C_t \times 1,724$ . To je úplný nesmysl z chemického hlediska a je zajímavé, jak se stále i ve vědecké literatuře tvrdošijně udržuje. Proč je to nesmysl?
- 1) Humusové kyseliny, t.j. huminové kyseliny a fulvokyseliny (označujeme je HK a FK nebo HA a FA) nejsou nikdy jediné, ale vždy jsou tvořeny velkými množinami sobě velmi podobných jedinců, kteří se liší konfigurací postraních řetězců, substituentů, ale hlavně stupněm polymerace a polykondenzace a proto relativní

molekulovou hmotností – a tím samozřejmě i vlastnostmi. Množiny humusových kyselin jsou tak velké a jedinci v nich tak podobné, že analytika zatím není schopna izolovat z nich chemická individua. Zatím se musíme spokojit s dělením obou základních skupin humusových kyselin HK a FK do podskupin:

- a. podle relativní molekulové hmotnosti
- b. podle nenasycenosti vazeb
- c. podle převažujících substituentů

2) Humusové kyseliny t.j. huminové kyseliny, fulvokyseliny a huminy tvoří vlastní pravý humus. Liší se od primární půdní organické hmoty, která může být původní, nerozložená, ale i úplně rozložená, zcela zásadně:

a. Humus mineralizuje velmi pomalu (HK na polovinu za 5000 – 6000 let, FK na polovinu za 40 let, huminy jsou ještě stabilnější než HK. Typickou vlastností humusu je iontová výměna.

b. Primární organická hmota může mít celkem velkou schopnost sorpce, ale iontová výměna je vždy velmi slabá či žádná. Rozdíl mezi sorpcí a desorpcí na jedné straně a iontovou výměnou na straně druhé je prostý: sorpčně-desorpční děj probíhá se změnou elektrického náboje, iontová výměna probíhá bez změny náboje. Na rozdíl od humusu primární organická hmota půdní je schopna poměrně rychlé mineralizace, je tedy zdrojem živin pro rostliny a zdrojem energie pro půdní mikroedafon – na rozdíl od humusu. Např. dusík huminových kyselin je pro rostliny zcela nepotřebný, jestliže se z huminových kyselin uvolní až v jednotkách tisíců let. Této představě organických látek v půdě je nejbližší třídění podle Vally (Ledvina, Horáček, Šindelářová 1999), který skupinu HK + FK + huminy, tedy pravý humus označuje jako “humus vlastní”, ale bohužel humusotvorný materiál, t.j. primární organickou hmotu a meziprodukty jejího rozkladu a syntézy označuje jako “humus veškerý”. A s tím nelze souhlasit, protože tento tzv. “humus veškerý” nemá vyhraněnou iontovýměnou schopnost. Tou je jedině sorbční děj fyzikálně-chemický, bez změny náboje, zatímco i meziprodukty rozkladu a syntézy primární organické hmoty jsou schopny pouze sorbčního děje fyzikálního, se změnou náboje. Tyto skutečnosti mají velký praktický význam, jak vyplývá z tohoto příkladu:

Na půdě pozemku byl zaznamenán za posledních 10 let celkem významný pokles  $C_{ox}$ . Hospodaření na půdě bylo špatné nebo dobré? Novináři a laici budou tvrdit, že špatné, protože uhlíku v půdě je méně. Ale je možné i toto: hospodář dobře hnojl a vápnil

staral se o rovnováhu vzduchu a vody v půdě, dělal dobře agrotechniku, staral se o přísun lehce rozložitelné organické hmoty do půdy. Tedy půdu zúrodnil, dosahuje vysoké výnosy, biologická aktivita takto ošetřené půdy je vysoká. Proto půdní uhlík rychle transformuje a tím rychle ubývá. Transformuje mineralizací (uvolňují se nejen minerální živiny, ale také hlavní hnojivo – CO<sub>2</sub> a energie), ale je také velká pravděpodobnost, že více transformuje syntetickými procesy – humifikací! A při té vzniká “vlastní” či “pravý” humus, t.j. HK, FK a huminy. Je tedy úbytek C<sub>ox</sub> v půdě známkou nikoliv špatného, ale naopak dobrého hospodaření na půdě. Které vysvětlení tedy platí? Odpověď je zcela zřejmá. Z pouhého zjištění pohybu C<sub>ox</sub> v půdě nemůžeme tvrdit vůbec nic. Je nutno současně stanovit stupeň humifikace, t.j.

$$s = \frac{C_{HK} + C_{FK}}{C_{tot}} \times 100$$

A pak je odpověď jednoduchá!

- c. Problematiku půdní organické hmoty rozvíjíme tak lapidárně a široce proto, že jinak funkci ionexů v půdě nelze dobře pochopit. Laskavý čtenář mé disertační práce tak snad souhlasí se mnou, že půdní organická hmota se v podstatě skládá ze dvou ve vlastnostech zcela rozdílných (dokonce i opačných) složek: primární organické hmoty a humusu. Primární organická hmota se dále dělí na mnoho frakcí podle lability, tj. rozložitelností, která není ničím jiným než větší či menší odolností k hydrolýze – ať chemické nebo enzymatické (Kolář et al. 2009). Dělení těchto frakcí se dnes zabývá stovky badatelů – viz. literární přehled na dalších stránkách tohoto textu.
- d. Podstatně méně je badatelů, kteří se pokouší hodnotit kvalitu humusu (Horáček 1995). Obecně se dnes kvalita humusu hodnotí podle poměru HK : FK a protože stanovení C<sub>ox</sub> v izolovaných HK a FK je pracné, nahrazuje se stanovením tzv. “barevného kvocientu”, což je extinkce alkalického výluhu dekalcinovaných huminových kyselin v poměru dvou vlnových délek, nejčastěji 465 a 619 μm (různí autoři si vlnové délky různě upravují) a platí, že barevný kvocient

$$Q = E_{465} / E_{619}.$$

Pro kvalitní půdy je nízký (u černozemí 2,5 – 3) u humusu horší kvality je vyšší (u hnědozemí asi 4 a samostatné fulvokyseliny mají  $Q = 8$  (Hraško 1962).

Stanovení kvality humusu v půdě podle poměru HK : FK či  $Q_{4/6}$  je sice proti hodnocení "humusu" jen hodnotou  $C_{tot}$  a to ještě ve formě  $C_{ox}$  jistě obrovským pokrokem, který se objevuje jen v dobrých vědeckých pracích. Ale i k tomuto poměru HK : FK lze mít vážné výhrady:

Víme, že skupiny HK i FK jsou obrovské množiny. Ve skupině HK mohou být huminové kyseliny, jejichž relativní molekulová hmotnost je do 100 000, ale i takové jejichž relativní molekulová hmotnost je přes 350000. Relativní molekulová hmotnost nesmírně ovlivňuje vlastnosti huminových kyselin. Nízkomolekulární HK tvoří s těžkými kovy velmi mobilní komplexy a jsou tak velmi podobné fulvokyselinám. Vysokomolekulární HK naopak tvoří s těžkými kovy ve vodě málo rozpustné komplexy a tak těžké kovy imobilizují. Stejně významná, snad ještě významnější je rozdílná reaktivita při tvorbě adsorpčních komplexů s jíly, minerální koloidní frakcí. Organominerální komplexy určují pak četné mechanické, fyzikální, fyzikálně – chemické a dokonce i biologické vlastnosti půd. Je možno za těchto známých skutečností považovat poměr HK : FK za významný pro posouzení kvality humusu?

Po tomto dlouhém, ale snad potřebném promyšlení problému, který jsem označila v textu písmenem "d" jej mohu konečně definovat:

Musím se pokusit o nový způsob hodnocení kvality humusu, založený pouze na jeho rozdílné funkci a významu, t.j. na iontové výměně.

Teprve potom mohu hodnotit přínos či zbytečnost mého produktu – ionexu vyrobeného z kuchyňských odpadů.

- e) Dalším problémem je otázka, zda bude pro zpracování odpadů významově i ekonomicky výhodnější zpracování škrobové a celulózové složky kuchyňských odpadů:
1. Společně na ionex.
  2. Škrobové a celulózové na ionex odděleně.
  3. Škrobové na sacharidy pro jiné účely (krmiva, bioplyn, výroba ethanolu atd.) a celulózové na ionex.
  4. Škrobové na ionex a celulózové na organické hnojivo (kompost).
- f) Ionex vyrobený z kuchyňských odpadů může mít tak nízkou iontovýměnou kapacitu nebo tak malou iontovýměnou rychlost, že jeho praktický dopad v zemědělské praxi bude slabý a proto ekonomika jeho výroby problematická.

Je zde tedy problém, zda by bylo možné u ionexu vyrobeného z kuchyňských odpadů zvýšit obsah jeho silně kyselých výměnných míst zavedením skupiny sulfonových kyselin –  $\text{SO}_3\text{H}$  a to technologicky nejlevnějším způsobem, sulfochlorací a následující hydrolýzou.

Z těchto základních problémů vychází teoretické studium, metodika i vlastní experimentální práce mé doktorské disertační práce.

## **B. Literární přehled (2. část)**

### **1. Půdní organická hmota**

Půdní organická hmota je neobyčejně složitá heterogenní směs organického materiálu převážně rostlinných a mikrobiálních zbytků a obsahuje mono- až polymerní molekuly organických látek, ligninu, různých proteinů, různých polysacharidů (celulózy, hemicelulózy, chitinu, peptidoglykanů), lipidů a dalšího alifatického materiálu (vosků, mastných kyselin, kutinu, suberinu, terpenoidů) o jejíž třídění se pokusil Kögel-Knabcher (2002). Z této základní směsi primární organické hmoty v půdě vzniká řada poloproduktů v exothermickém rozkladném procesu mineralizace i endothermickém syntetickém procesu humifikace, včetně samotných produktů humifikace fulvokyselin, huminových kyselin, huminů a jejich dalších reakčních produktů, solí a adsorpčních komplexů.

Snaha po rychlé, relativně levné informaci o vlastnostech SOM v původním, isolačním postupu neovlivněném stavu v poslední době spoléhá na možnosti moderní instrumentální analýzy, např. difusní reflexní spektroskopie v infračervené (DRIFT) a blízké infračervené oblasti (NIRS) a  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopie (Capriel 1997, Šimon 2005, 2007, Barančíková 2008) k praktickému určení kvality půdní organické hmoty. Výsledky jsou zatím málo přesvědčivé, stejně jako klasická kritéria. Poměr huminových kyselin a fulvokyselin nebo poměr extinkcí dekalcinovaných humusových látek v alkalickém roztoku při vlnových délkách 400 a 600 m $\mu$ , tzv. barevný kvocient  $Q_{4/6}$ . To proto, že kromě pestrosti nezhumifikované primární organické půdní hmoty v kategorii huminových kyselin i fulvokyselin je značný počet idividuů, které se ve vlastnostech silně liší podle své struktury i podle své relativní molekulové hmotnosti. Proto např. v sorpčních procesech se nižší huminové kyseliny svými vlastnostmi blíží spíše fulvokyselinám, než vyšším huminovým kyselinám.

DRIFT, NIRS i  $^{13}\text{C}$  NMR spektroskopie je ovšem nenahraditelná při vědeckém studiu chemické struktury frakcí SOM (Baldock et al.1992).

Je zřejmé, že snaha pokusit se o analytickou charakteristiku tak složité směsi je z chemického hlediska zcela nesmyslná, i když lákavá. Nedělená směs je v přirozeném stavu a proto její eventuelní charakteristika slibuje věrný obraz skutečnosti. Žel, jediným společným znakem ve směsi je obsah uhlíku, ale důležité, pro praxi významné vlastnosti SOM stanovení  $\text{C}_{\text{ox}}$  zachytit nemůže. To proto, že soubor organických látek SOM, který zatím neprošel humifikací, tj. primární, rozložená nebo nerozložená hmota, má zcela jiné vlastnosti, než soubor produktů humifikace SOM.

Abstrahujeme-li všechny vedlejší funkce SOM v půdě, zbydou jen dvě základní: schopnost k mineralizaci s uvolněním energie pro půdní mikroedafon,  $\text{CO}_2$  a minerálních živin. To je vlastnost primární části SOM, která může být více či méně rozložitelná. Většinou má sorpční vlastnosti, má však jen nepatrnou nebo žádnou iontovýměnnou kapacitu. Může být ale i téměř nerozložitelná, inertní, samozřejmě v daných půdních podmínkách.

Iontovými kapacita je druhá základní funkce SOM. Je charakteristická pro produkty humifikace, které jsou mineralizaci tím více odolné, čím větší je jejich relativní molekulová hmotnost a čím více jsou schopny tvořit organominerální komplexy, jinými slovy: čím jsou pro praxi kvalitnější.

Tak lze rozdělit pestrá směs SOM alespoň na dvě velké skupiny dle rozdílného chování v mineralizaci a iontové výměně.

Z charakteru první základní funkce SOM, podléhat mineralizaci, je zřejmé, že nejcennější jsou tyto frakce SOM, které jsou nejméně stabilní, tedy snadno rozložitelné. Tyto frakce jsou dnes považovány za významný indikátor půdní kvality (Haynes 2005, Ghani et al. 2003, Maia et al. 2007). Labilní frakce je charakterizována velmi různě. Jsou za ni považovány uhlíkaté látky rozpustné v horké vodě, ve studené vodě, látky extrahovatelné roztoky různých solí, obsah různých proteinů, hemicelulóz a cukru a mineralizovatelné organické látky. Na labilitu organických látek se usuzuje z uhlíku bazální respirace, z obsahu uhlíku aminocukrů, uhlíku mikrobiální biomasy, obsahu uhlíku particulate organic matter, z frakcí postupné oxidace  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  v 6 M, 9 M a 12 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , z obsahu uhlíku oxidovatelného 15,6 + 33 + 333 mM  $\text{KMnO}_4$  (Blair et al. 1995, Chan et al. 2001, Rovira, Vallejo 2002, 2007, Zhang et al. 2006, Soon et al. 2007, Marriot et al. 2006, Jiang et al. 2006).

Podobně se hodnotí i stupeň stability rostlinného či jiného organického materiálu jako případného rozložitelného substrátu i pro organické hnojení. Doporučuje se rozdělení na 3 frakce dle stability při kyselé hydrolýze 1M a 2,5M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  při  $105^\circ\text{C}$  a 0,5 – 12 hodin reakční doby (Rovira, Vallejo 2000, 2002, Shirato, Yokozawa 2006). Jiní autoři používají

k odhadu stability oxidovatelný uhlík materiálu v neutrálním 33 mM  $\text{KMnO}_4$  (Tirol-Padre, Ladha 2004) nebo rozdělení do frakcí podle oxidovatelnosti C-látek  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  v 6 M, 9 M a 12 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Chan et al. 2001).

Obecně lze říci, že chemická frakcionace SOM se nyní vzdaluje snaze kvantifikovat jednotlivé typy organických sloučenin (proteinů, aminocukrů, aminokyselin, lipidů atd. (Appuhn et al. 2004, martens, Loeffelmann 2003) a orientuje se na hydrolyzu polysacharidických struktur (Martens, Loeffelmann 2002, Rovira, Vallejo 2000) a rozdělení SOM do frakcí dle různé stability při kyselé hydrolyze a permanganátové oxidaci (Leavith et al. 1996, Paul et al. 2001, Blair et al. 1995).

Problematiku stability SOM však řeší řada autorů, kteří se zabývají fyzikální frakcionací SOM (Christensen 2001, Skjemstad et al. 2004, Baldock, Smernik 2002, John et al. 2005, Rethemeyer et al. 2005), biologickou stabilitu rostlinných zbytků a mírou změny O/N-alkylového C na alkylový C a jeho hydrofóbní charakter jako příčinu biologické stability složek SOM (Kögel-Knabcher et al. 1992 a,b), vlivem biologické kapacity a kapacity na rozložitelnost organického materiálu (Baldock 2007) a ochranným účinkem řady faktorů na mineralizační rozklad SOM (Baldock et al. 2004).

Zabývala jsem se proto první skupinou SOM, tedy látkami, které jsou schopny rychlé mineralizace (v časovém období jednotek let), mohou být schopné sorbce, ale jejich iontovýměnná kapacita je slabá nebo žádná (do 50 mmol chem. ekv./1000g). Je to tzv. "primární organická hmota", může být rozložená, polorozložená či původní, může být i tmavá a s patrnými počátky humifikace. Mohou to být tedy i produkty rozkladu a syntézy, čili mezistupně přeměn humusotvorného materiálu, které Valla (Kozák 2008) označuje jako látky nespecifické a zařazuje je spolu s půdními zbytky rostlin, mikroorganismů a živočichů (humusotvorný materiál) do třídy "humus veškerý". Humus to však není.

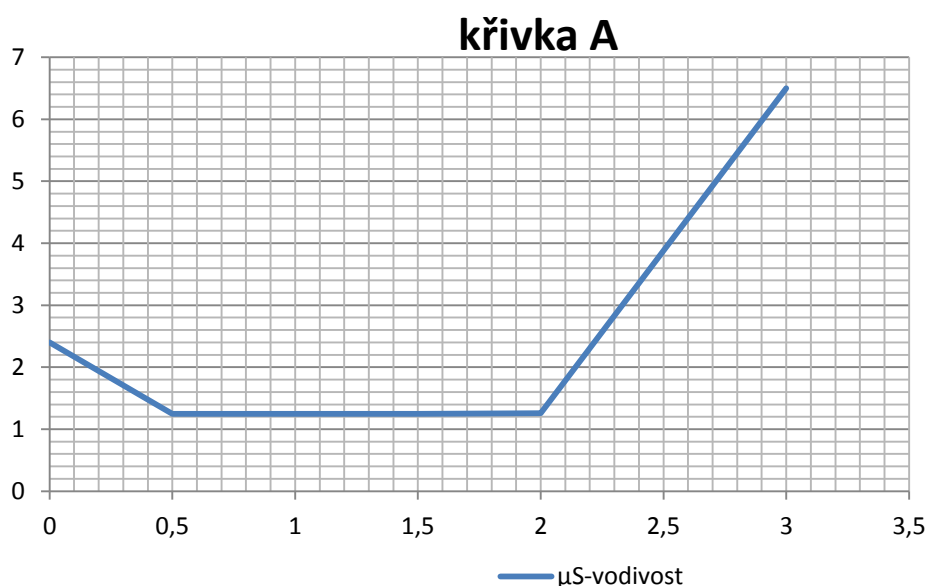
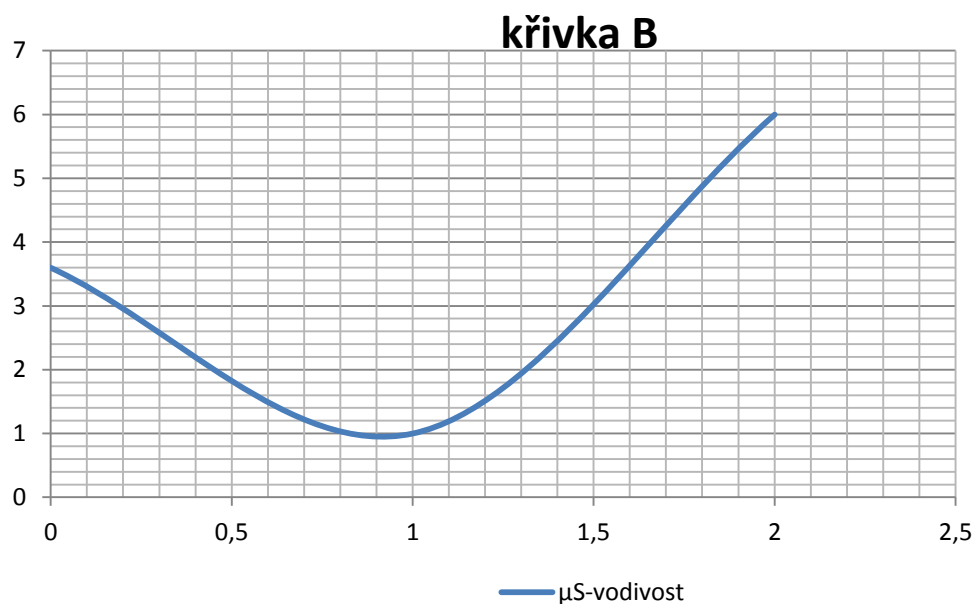
Za humus považuji jen transformovanou půdní organickou hmotu v takovém stadiu humifikace, že má zcela vyhraněnou iontovýměnnou kapacitu.

Lze ho poznat velmi jednoduše na titračních konduktometrických křivkách, např. při metodě podle Sandhoffa (1954).

Křivka iontovýměnně nevyhraněné hmoty nemá charakteristický trojprůmkový průběh, viz. obr.1 ( křivka A) a obr. 2 (křivka B)

Obr. 1: osa X – ml  $\text{Ba(OH)}_2$ , osa Y-  $\mu\text{S}$ -vodivost





Obr. 2: osa X – ml Ba(OH)<sub>2</sub>, osa Y- μS-vodivost

Dělení primární organické hmoty je dnes poměrně dobře propracované a hodnocení se provádí podle stupně její lability čili schopnosti k hydrolýze, která určuje její biodegradabilitu.

Mnohem větší problém je určit množství a především kvalitu druhé části půdní organické hmoty (SOM), humusu, t.j. huminových kyselin, fulvokyselin a huminů. Za huminy zde považujeme především adsorpční komplexy huminových kyselin s jíly, tedy minerální koloidní frakcí, ale i komplexně-heteropolární soli humusových kyselin.

Hodnocení kvality humusu a hlavně jeho kritické posouzení zpracoval přehledně s logickými závěry ve svých pracech Horáček (1981, 1989, 1995) a tyto závěry na rozdíl od starších prací (Sotáková 1982)

korespondují i s novějšími pracemi o humusu (Marschner, Rengel 2007, Chesworth 2008). Vycházejí z představ, které formuloval už dříve, ale tehdy spíše jen v námětech k zamyšlení, Stenmson (1982).

Hlavní problémy jsou v tom, že vlastnosti huminových kyselin ovlivňuje více stupeň její disperzity, než elementární složení a jejich struktura. Proto jakákoliv extrakce HK z půdy znamená jejich velmi významnou změnu. Stejně mění vlastnosti HK jakákoliv čistící operace. Pak už nepřekvapuje, že uváděná lineární závislost poměru HK: FK na  $\log Q_{4/6}$  platí jen vyjímečně, jak zjistil Horáček (1995). Proto obecně uznávaný znak kvality humusu, poměr HK : FK lze považovat za dostatečně spolehlivý jen v oblasti zkoumání jednoho genetického půdního typu, nikoliv obecně, napříč různými genetickými typy – jak je bohužel i ve vědecké literatuře stále běžné. Dostí používané kritérium pro hodnocení kvality humusu, barevný kvocient  $Q_{4/6}$ , je ještě méně spolehlivý ukazatel než poměr HK : FK. Ovlivňuje jeho hodnotu pH, doba mezi přípravou rozborů a měřením, druh a koncentrace výluhu, způsob ředění a samozřejmě různé vlnové délky při měření absorbance. Především však nekorresponduje s ostatními indikátory kvality humusu, jak potvrdil i Horáček (1995).

Kromě poměru HK: FK a  $Q_{4/6}$  se k posuzování kvality humusu používají údaje o elementárním složení, o poměru C : N, o hodnotě iontovýmenné kapacity izolovaných HK, snaha měřit kvalitu humusu přímo v půdním prostředí vedla k snahám využít různé formy IČ – spektrometrie, zajímavý je i koeficient stability humusu, což je poměr absorbance v 1% roztoku NaF a absorbance v 0,5% roztoku NaOH při 465 nm, který se násobí reciprokou hodnotou celkového obsahu humusu H:

$$K = \frac{A_{\text{NaF}}}{A_{\text{NaOH}}} \times \frac{1}{H}$$

Čím je honota K vyšší, tím je kvalita humusu lepší.

Starou metodou, ale dnes znova restaurovanou je stanovení stupně rozkladu SOM v acetyl bromidu (40°C, 4dny rozpouštění). Acetyl bromid rozpouští nezhumifikovanou organickou hmotu:

$$S = \frac{\%C \text{ v nerozpuštěném zbytku}}{\%C \text{ Celkový}} \times 100 \quad (\text{Němec 1928})$$

Srovnáme-li tyto všechny metody k hodnocení kvality humusu, musíme bohužel konstatovat, že ani jediná metoda plně nevyhovuje a že tedy vlastně zhodnocení zhumifikované části půdní organické hmoty žádnou univerzální a spolehlivou metodu nemáme. Navíc, velmi problematický je sám pojem “kvality” humusu. Jinou kvalitu potřebujeme

pro rychlou iontovou výměnu s vysokou kapacitou, abychom uchránili v půdě živiny před elucí. Ale úplně jinou kvalitu HK potřebujeme pro tvorbu organominerálních komplexů, aby půda měla příznivé fyzikálně-mechanické vlastnosti, byla pružná, odolávala zhutnění.

## 2. Iontová výměna v půdě

Doba rozvoje poznání iontové výměny obecně a vzápětí na to i iontová výměna v půdě byla v první polovině minulého století a prakticky v této době vznikly i pilířové práce v této oblasti vědeckého rozvoje. Další léta už přinášela jen spoustu nových poznatků na stále výkonější ionexy a také na další možnosti jejich aplikací.

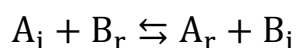
Mám-li se iontovou výměnou na ionexech vyrobených z odpadní organické hmoty a navíc využitelných v půdě zabývat, je nutno se těmito základními pracemi o iontové výměně zabývat bez ohledu na to, že jsou to práce už historického data. Především je třeba si ujasnit základní pojmy:

### a) Obecně o sorpci a výměně iontů: (Brdička 1952)

Proces pohlcování jedné látky jinou látkou, ať už jde o jev chemický nebo fyzikální, se obecně nazývá sorpce. Tento obecný jev rozdělujeme podle povahy procesu na adsorpci, což je hromadění rozpuštěné látky na povrchu látky přidané k roztoku (např. odstranění barevných látek z roztoku adsorpcí na povrchu aktivního uhlí), dále na absorpci, což znamená vstřebávání, nasávání do sebe, v chemickém slova smyslu rozpouštění a konečně chemisorpci, kdy proces sorpce probíhá za vzniku chemické nebo iontové vazby. Přesto, že se adsorpci a výměna iontů sobě dosti podobají, jde v podstatě o dva zcela rozdílné pochody. Adsorpcí jsou poutány látky adsorbujícím materiálem na svém povrchu, aniž současně uvolňují do roztoku za sebe jiné látky, a proces neprobíhá v žádném vzájemném poměru (stechiometrickém). Adsorbují se celé nedisociované molekuly. Při výměně iontů uvolní ionex za pohlcený ion vždy ion jiný, stejného znaménka a v ekvivalentním poměru.

### b) Rovnováha při výměně iontů (Griessbach 1957,1963, Juračka 1965)

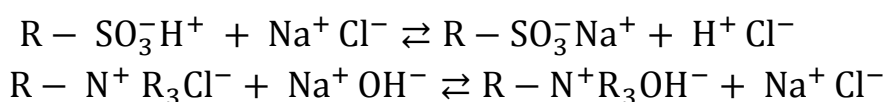
Při styku ionexu s vodným roztokem elektrolytu proběhne iontová výměna. Vneseme-li určité množství ionexu obsazeného ionty A do roztoku elektrolytu obsahující ionty B, nahradí určitý díl iontů A v ionexu ionty B a stejná část i iontů B v roztoku se nahradí ionty A



(písmeno i značí ionex a písmeno r roztok).

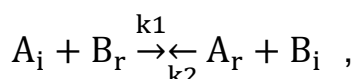
Analyzujeme-li roztok po určitých dobách složení roztoku, zjistíme, že všechny ionty B nejsou vyměněny za ionty A a že celý systém – ionex a roztok- dospěje do tzv. rovnovážného stavu. Poloha výměnné rovnováhy a znalost podmínek, na nichž závisí, je velmi důležitá.

Proces iontové výměny lze znázornit např. těmito rovnicemi:



Obr. č. 3

To znamená, že reakce probíhá nejen zprava doleva, ale také – jak naznačují šipky - zleva doprava. Obě reakce – vpravo i vlevo – mají svou reakční rychlost. U první uvedené rovnice



závisí rychlost reakce probíhající zleva doprava na rychlostní konstantě  $k_1$  a na koncentraci reagujících látek:

$$v_1 = k_1 [A_i][B_r]$$

stejně je tomu u reakce probíhající zprava doleva:

$$v_2 = k_2 [B_i][A_r]$$

do rovnováhy dospěje systém tehdy, když se obě reakční rychlosti sobě vyrovnají, tedy kdy  $v_1 = v_2$ ; pak

$$k_1 [A_i][B_r] = k_2 [B_i][A_r]$$

Rovnovážný stav je v tomto případě charakterizován rovnovážnou konstantou K, která je poměrem obou rychlostních konstant:

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[B_i][A_r]}{[A_i][B_r]}$$

Rovnovážná konstanta charakterizuje daný výměnný proces a podle ní můžeme pro určitou koncentraci iontů v roztoku vypočítat rovnovážnou koncentraci v ionexu a obráceně.

Při výměně iontů je tedy množství iontů v ionexu v rovnovážném stavu při stejné teplotě vždy úměrné množství iontů v okolním roztoku. Tuto závislost můžeme dobře vyjádřit křivkou zvanou rovnovážná izoterma. Obrázek č. 4 a 5.

Iontová výměna je pochod přísně stechiometrický, to znamená, že kolik ekvivalentů iontů B ionex z roztoku zachytí, tolik iontů A do roztoku uvolní. Není tedy iontovou výměnou koncentrace (v ekvivalentech) změna ani v roztoku, ani v ionexu. Ovšem současně s iontovou výměnou probíhá absorpce nebo desorpce vody (bobtnání nebo odbobtnávání ionexu), takže se celková koncentrace v měniči i roztoku mění.

V rovnovážném stavu není zpravidla poměr mezi ionty A a ionty B v ionexu a v okolním roztoku stejný a ionex tedy přednostně pohlcuje jeden ion před druhým a obohacuje se jím. Tento proces se nazývá selektivita ionexu. Rozlišovací schopnost ionexu pro dva ionty udává tzv. koeficient selektivity, který je dán vztahem

$$K_A^B = \frac{[A_i]/[B_i]}{[A_r]/[B_r]}$$

a jehož význam vyplývá z obrázku č. 6

Rovnovážná izoterma výměny udává podíl jednoho z obou vzájemně si konkurujících iontů jako funkci podílu ekvivalentu tohoto iontu v roztoku. Uhlopříčka by byla izotermou ionexu selektivity. Dělicí faktor je potom pro zvolený stav poměrem obou pravouhlých ploch, I a II, které se stýkají v příslušném bodě izotermy.

Další veličinou, kterou můžeme popsat rovnovážný stav iontové výměny, je rozdělovací koeficient. Je to poměr koncentrace určitého iontu v ionexu a v okolním roztoku:

$$R_A = \frac{[A_i]}{[A_r]}$$

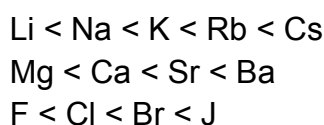
Rozdělovací koeficient je závislý na koncentraci roztoku a s jeho zředěním vzrůstá.

Výměnná rovnováha je dále ovlivňována pH roztoku. To se projevuje zejména u polyfunkčních měničů, obsahujících různě disociované funkční skupiny. Tak výměnná kapacita katexu obsahujícího jak sulfoskupiny, tak i fenolické hydroxyskupiny, popř. karboxylové skupiny, se stupňovitě zvyšuje, se vzrůstající hodnotou pH a naopak výměnná kapacita anexu,

obsahujícího současně několik typů aktivních skupin různě disociovaných, se stupňovitě zmenšuje.

Dalším významným faktorem ovlivňujícím výměnnou rovnováhu je koncentrace roztoku a druh vyměňovaného iontu, totiž jeho velikost náboje a průměr iontu. Je zřejmé, že čím vyšší elektrický náboj ion nese, tím více bude přitahován opačně nabitými aktivními skupinami ionexu a tím spíše bude přednostně sorbován.

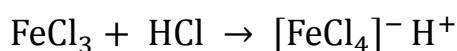
Ačkoliv proces ovládají elektrostatické síly, závisí výměna iontů také na jejich velikosti. Ve vodných roztocích se ionty obalují molekulami vody – hydratují se – a stupeň hydratace vzrůstá s velikostí náboje iontu a se zmenšujícím se poloměrem nehydratovaného iontu. Při stejném mocenství mají pak největší objem ty z hydratovaných iontů, které jsou nejmenší, protože nesou největší hydratační obal. Hydratované ionty můžeme seřadit podle zvětšujícího se iontového průměru. Podle této řady pak přibližně klesá jejich sorbovatelnost ionexem:



Na obrázku č. 7 vidíme, jak závisí hodnota rovnovážné výměnné kapacity ionexu na velikosti hydratovaného iontu.

Měníč sorbuje přednostně ion s menším objemem v hydratovaném stavu (síťový efekt). Přednostní sorpce vzrůstá s rozdílem objemu, se vzrůstající výměnnou kapacitou ionexu a se stupněm jeho zesíťování, s klesající koncentrací roztoku a se zmenšujícím se podílem menšího iontu v roztoku.

Některé ionty jsou schopny vytvářet tzv. komplexy, např.



To znamená, že ion  $\text{Fe}^{3+}$  nemůže být potom zachycen jako kation katexem, protože v tomto případě je železo ve formě komplexního aniontu a může být v této formě zachyceno silně bazickým anexem. Takové komplexy jsou však stále jen za určitých podmínek, přičemž hlavně záleží na pH prostředí. Při změně pH se snadno mohou rozložit ve své složky. Tohoto jevu lze dobře využít k rozdělování prvků na ionexech.

Jestliže samotný ionex má schopnost vytvářet s ionty komplexy, stává se proces ještě složitějším. Tak např. výměnná kapacita polyaminových slabě bazických anexů do značné míry závisí na pH při sorpci těžkých kovů, mědi, železa, olova, niklu, zinku nebo kadmia. Tuto schopnost tvořit komplexy s těžkými kovy mají anexy, které obsahují primární, sekundární

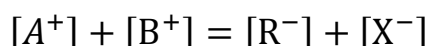
a terciární aminoskupiny, kdežto silně bazické anxy s kvartérní amoniovou skupinou tuto schopnost nemají. Ionxy, které tvoří s ionty nedisociované nebo málo disociované soli nebo komplexy (asociáty), jsou pro tyto ionty selektivní.

Platí tato obecná pravidla:

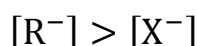
1. Ionex přednostně sorbuje ion:
  - a. s vyšším mocenstvím pro jeho vyšší elektrostatický náboj,
  - b. v hydratovaném stavu ion menšího průměru na základě čistě mechanického síťového efektu,
  - c. který ve větší míře tvoří s aktivními skupinami ionexu málo disociované soli nebo komplexy,
  - d. který tvoří s ionty v roztoku v menší míře komplexy
2. V mnoha případech vzrůstá selektivita ionexu se vzrůstem výměnné kapacity a zesíťení a klesá s rostoucí koncentrací roztoku.

c) Termodynamické odvozování rovnováh ( Griessbach 1957, Helfferich 1959)

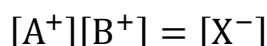
Ustabilování rozdílných výměnných rovnováh na ionexech vysvětlují termodynamické úvahy vycházející z Donnanovy teorie membránových rovnováh. Aplikaci na ionexový systém představuje Gregorův model znázorněný na obr. 8. Nádoba rozdělená polopropustnou membránou je např. na počátku naplněna v první polovině roztokem soli AR a v druhé polovině roztokem soli BX. Ionxy  $A^+$ ,  $B^+$ ,  $X^-$  membrána propouští, kdežto ion  $R^-$  vzhledem ke své velikosti membránou neprochází. Po dosažení rovnováhy platí v první polovině vztah



a vztah



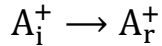
a ve druhé polovině vztah



U ionexu je funkce polopropustné membrány, omezující pohyb iontu  $R^-$ , nahrazena chemickou vazbou iontu  $R^-$  - výměnné skupiny k nosnému skeletu. Upevnění membránové přepážky na spirálových

pružinách představuje přizpůsobivost ionexového skeletu osmotickým silám.

Podle Gregorova modelu je k výměně iontů zapotřebí jednak osmotické, jednak mechanické práce. Pro převod

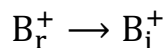


nutno vynaložit osmotickou práci

$$O_1 = R T \ln \frac{a_{A_i^+}}{a_{A_r^+}},$$

kde  $a$  jsou aktivity iontů.

Podobně pro převod



platí vztah

$$O_2 = -R T \ln \frac{a_{B_r^+}}{a_{B_i^+}}.$$

Se změnou ionexu, způsobenou přechodem z jedné iontové formy do druhé, souvisí potřeba mechanických prací vztahy

$$A_1 = p \times V_{A_i^+}; A_2 = p \times V_{B_i^+},$$

přičemž  $p$  je zde boptnací tlak,  $V$ - molární objem hydratovaného iontu.

Termodynamická podmínka rovnováhy je dána rovností prací potřebných k převodu obou druhů iontů:

$$O_1 + A_1 = O_2 + A_2$$

Dosazením vztahů posledních do tohoto vztahu a zavedením selektivního koeficientu a aktivních koeficientů pro ionty v roztoku a v ionexu se získá vztah, popisující např. rovnováhu při výměně kationtů stejného mocenství:



$$\ln K_{A^+}^{B^+} \downarrow = \overset{\text{1. člen}}{\boxed{\frac{1}{RT} \cdot p (V_{A^+} - V_{B^+})_i}} + \overset{\text{2. člen}}{\boxed{\left[ -\ln \left( \frac{\gamma_{B^+}}{\gamma_{A^+}} \right)_i \right]}} + \overset{\text{3. člen}}{\boxed{\ln \left( \frac{\gamma_{B^+}}{\gamma_{A^+}} \right)_r}}$$

Zde je  $\gamma$  aktivní koeficient. Podle něho je hodnota selektivního koeficientu pro určitou výměnu kationtů nebo aniontů stejného mocenství určena třemi členy.

**Prvý člen** zahrnuje vliv bobtnacího tlaku a objemu vyměňovaných iontů. Rozdílnost síly vazby jednotlivých iontů k ionexu vzrůstá se stupněm prostorového zesílení základního skeletu (vzrůst potřebného bobtnacího tlaku) a s rozdílem v objemech iontů, přičemž lépe se zachycují méně objemné ionty. V tomto případě se uvažuje objem hydratovaných iontů, i když je známo, že hydratační obal se při difúzi ionexovým skeletem částečně odbourává.

**Druhý člen** vyjadřuje vliv aktivních koeficientů v ionexové fázi, přičemž selektivita pro určitý ion vzrůstá s klesající hodnotou aktivního koeficientu. Vyměňované ionty jsou v ionexové fázi "rozpuštěny" v bobtnací vodě podobně jako v koncentrovaných roztocích elektrolytů. Je známo, že aktivní koeficienty jsou rozdílnější při vyšších koncentracích, což se projevuje i závislostí selektivity na koncentraci vyměňovaných iontů v ionexu, tj. na kapacitě ionexu.

**Ve třetím členu** se projevuje vliv aktivních koeficientů v roztoku, přičemž selektivita naopak vzrůstá se zvětšující se hodnotou aktivního koeficientu. Ionexy se často upravují zředěnými roztoky, kde hodnota aktivních koeficientů se blíží jedné. V takových případech není třeba k vlivu třetího členu přihlížet.

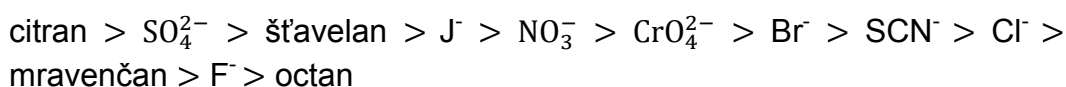
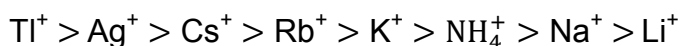
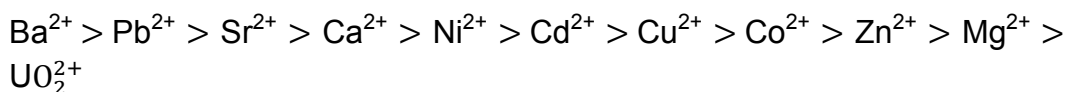
Při výměně jednomocných iontů s vícemocnými platí podobný vztah pro selektivní koeficient, v němž se nad to uplatňuje ještě čtvrtý člen, upozorňující na samostatný vliv koncentrací jednomocného iontu. Pro výměnu kationtů je např. vyjádřen vztahem:

$$(n - 1) \cdot \ln \frac{[A_i^+]}{[A_r^+]},$$

kde  $n$  je mocenství.

Z výrazu vyplývá, že selektivita systému vzrůstá se stoupajícím mocenstvím a že je ovlivňována poměrem koncentrací jednomocného iontu v obou fázích. Vysoká selektivita ionexu k vícemocným iontům se může uplatnit při malé koncentraci jednomocného iontu v roztoku a s jejím vrůstem klesá.

Pro stručnou informaci lze závěrem uvést selektivní řady nejdůležitějších iontů zjištěné u silně disociovaných ionexů:



Prakticky použil termodynamiku iontové výměny v půdě Kolář (1978);(jednotky tepla jsou ještě uvedeny v cal.).

U půdních vzorků byly zjištěny koeficienty selektivity  $K_A^B$  pro výměnu  $\text{ME}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+$  a  $\text{ME}^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-}$  po předchozím vymytí výměnných iontů 0,1 N HCl a uvedením do příslušných cyklů. U síranového cyklu byl použit desetiprocentní roztok síranu sodného. Experimenty byly provedeny při teplotách 15°C, 60°C, a 80°C a ze zjištěných hodnot byla vypočítána změna volné energie  $\Delta F$ , změna enthalpie  $\Delta H$  a změna entropie  $\Delta S$ .

Studium iontovýměnných procesů bylo provedeno v katexových cyklech a roztoky chloridů mikroelementů a HCl při iontové síle 0,04. Na 10g bylo použito 200ml výchozích směsných roztoků. Doba ustavení rovnováhy byla 3 dny při každodenním 8-hodinovém třepání.

Koeficient selektivity  $K_A^B$  vyjadřuje podíl sorbovatelnosti iontu A k iontu B, jehož sorbovatelnost na daný půdní vzorek je rovna jedné.

Koeficient selektivity  $K_A^B$  vyjadřuje rovnovážný stav při iontové výměně a je dán rovnicí Nikolského pro ionty stejné valence:

$$\frac{g_A}{g_B} = K_A^B \frac{c_A}{c_B}$$

$g_A$ ,  $g_B$  je množství poutaných kationtů v mval na 100g zeminy,  $c_A$ ,  $c_B$  je koncentrace iontů stejné valence v rovnovážném roztoku v mval/l nebo pro ionty různé valence:

$$\frac{g_N}{\sqrt{g_P}} = K_N^P \frac{c_N}{\sqrt{c_P}}$$

N je jednovalentní kationt a P je dvouvalentní kationt.

Prakticky se koeficient selektivity stanoví graficky ze závislosti poměru koncentrací rovnovážných roztoků  $\frac{c_A}{c_B}$  na ose x a hodnot  $\frac{1}{g_B}$  na ose y jako směrnice přímky. Ta odpovídá  $K_A^B$ . Na ose y vytne přímka úsek  $\frac{1}{g}$ , a protože  $g = (g_A + g_B)$ , lze graficky zjistit iontovýmennou kapacitu 100g zeminy pro sledovanou dvojici kationtů i koeficient selektivity  $K_A^B$  (Vozbuckaja, 1974).

Z koeficientu selektivity  $K_A^B$  je možné vypočítat změnu volné energie podle rovnice:

$$-\Delta F = RT \ln K_A^B \quad (\text{cal/mol})$$

$$R=1,98$$

$$T= 273 + t^\circ\text{C} \quad (^\circ\text{K})$$

a z teplotní závislosti hodnot koeficientů selektivity  $K_A^B$  lze podle van't Hoffovy rovnice vypočítat změnu entalpie  $\Delta H$ .

$$\log K_p = - \frac{\Delta H}{2,303 RT} + \textit{konst.}$$

Z grafické závislosti  $\log K_A^B$  na hodnotách  $1/T$  ( $^\circ\text{K}$ ) lze z nalezených směrnic přímek vypočítat hodnotu  $\Delta H$  (cal). Protože iontová výměna probíhá bez objemových a tlakových změn, lze psát  $\Delta F = \Delta G$  a použít vztahu  $\Delta G = \Delta H - T \Delta S$  k výpočtu změn entropie  $\Delta S$ . Vysoká záporná hodnota změny entropie  $\Delta S$  prozrazuje vysokou adhezi vyměňovaného iontu k sorpčnímu komplexu a je příčinou malého obsahu tohoto iontu v půdním roztoku, i když celková zásoba uvažovaného iontu v půdě je značná (Griessbach, 1963). Samotná změna volné energie  $\Delta F$  je mírou vzájemného vztahu iontů aktivních skupin a z hlediska iontové výměny a vyměňujících iontů. Zvyšuje se tím více, čím se zmenšuje vzdálenost největšího možného přiblížení vyměňovaného vyměňujícího iontu.

Lze říct, že čím je  $K_A^B$  vyšší, tím snáze dojde k výměně iontů, tím menší je selektivita zeminy k sytícímu iontu A, naopak vyšší k vyměňujícímu iontu B. Vysoká selektivita k sytícímu iontu znamená odpor při jeho uvolňování do půdního roztoku, je však zárukou jeho nepatrných ztrát elucí do spodních vrstev půdy.

Totéž co platí o vyšším  $K_A^B$ , platí o vyšší záporné hodnotě změny volné energie iontovýmenného procesu,  $\Delta F$ . Vysoká záporná hodnota  $\Delta F$  znamená vyšší selektivitu k vyměňujícímu iontu B než k sytícímu iontu A, při vysokých kladných hodnotách  $\Delta F$  je tomu naopak.

Snadnost výměny a vyšší selektivitu k vyměňujícímu iontu B a menší k sytícímu iontu A prozrazuje také vysoká hodnota změny volné entropie

iontovýměnného procesu,  $\Delta S$ . Zpravidla je tím menší, čím  $+ \Delta F$  je větší a tím větší, čím  $- \Delta F$  je větší.

d) Anomálie při ustalování rovnováh (Štanberg, Rádl 1962)

Zákonitosti ustalování výměnných rovnováh odvozené z Gregorova modelu mají obecnou platnost, nepopisují však podrobně všechny faktory.

V rámci druhého členu se mohou např. projevit různé vedlejší vazebné síly provázející výměnu iontů a znamenající snížení aktivity daného iontu. Mohou to být disperzní síly, jestliže s výměnou iontů probíhá i adsorpce (výměna organických iontů). Při výměně iontů může docházet ke vzniku nedisociovaných seskupení na vyměnné skupině, a tím opět ke zmenšování aktivity příslušných iontů. Tak se vysvětluje značná selektivnost slabě kyselých katexů k vodíkovým kationtům a slabě zásaditých anexů k hydroxylovým aniontům. Sníženou disociací na výměnných skupinách se vysvětluje i selektivita katexu na bázi sulfonových kyselin ke kationtům alkalických zemin a jiným vícemocným kationtům. Ke snížení aktivity sorbovaného iontu může dojít také v případě, že ion tvoří s výměnnou skupinou komplexní a jiné vazby. Komplexy vznikají např. při sorpci vícemocných kationtů na fenolsulfonových, fenolkarboxylových, popř. karboxylových katexech. U slabě kyselých katexů s karboxylovými nebo fosfonovými skupinami bylo zjištěno u kationtů alkalických kovů obrácení selektivní řady. Při vysvětlování tohoto jevu se přihlíželo ke vzniku vodíkových můstků mezi výměnnou skupinou a hydratačním obalem kationtů, který převládá nad vlivem velikosti hydratovaných objemů. Vznik komplexních vazeb na výměnných skupinách může zcela změnit povahu sorpčního pochodu. Na anexech na bázi aromatických nebo alifatických aminů se mohou např. zachycovat kationty mědi za tvorby amokomplexů.

Uvedené příklady ovlivňování rovnováh v rámci druhého členu naznačují možnost syntézy speciálních pryskyřičných sorbentů, u nichž by bylo možno záměrně využívat různých vazebných sil. Příkladem mohou být zatím selektivní ionexy a adsorpční pryskyřice. V prvním případě se do základního skeletu uvádějí skupiny známé u analytických organických činidel, které tvoří se zachycovanými ionty komplexní zvláště chelátové vazby. Ve druhém případě se využívá fyzikální adsorpce, k níž mají předpoklady velké organické ionty.

Výměnné rovnováhy mohou ovlivnit i různé anomální faktory uplatňující se v rámci třetího členu. Selektivní vazba vodíkového iontu katexem se např. sníží přítomností aniontů slabých kyselin a podobně ovlivňují sorpci hydroxylových iontů na anexech kationty slabých zásad. Selektivitu ovlivní významným způsobem přítomnost látek, které komplexně vážou daný ion a podstatně zmenšují jeho aktivitu.

e) Kinetika výměny iontů ( Becker, Boost 1956)

Rychlost ustalování rovnovážného stavu je u jednotlivých ionexů různá. Minerální ionexy se vyznačovaly poměrně pomalou výměnnou rychlostí a k ustálení rovnováhy docházelo teprve po několika hodinách až dnech. Naproti tomu u novodobých silně disociovaných organických ionexů proběhne výměna z větší části za několik desítek vteřiny a rovnováhy se dosáhne obvykle během několika minut.

Převod iontů z roztoku ionexu se řídí zákonitostmi difúze. Přičemž celkový pochod lze rozdělit na difúzi roztokem, kapalinovým filmem na rozhraní obou fází a difúzi ionexem. Viz. obr. č. 9

Výslednou výměnnou rychlost určuje vždy nejpomalejší dílčí pochod. Difúze iontů roztokem je většinou dostatečně rychlá, aby se k ní nemuselo přihlížet. Při výměně z velmi zředěných roztoků zcela převažuje difúze kapalinovým filmem a v koncentrovaných roztocích difúze ionexem. Mezi oběma stavy není ovšem jasná hranice a přechod je zcela plynulý. (Hranice mezi difúzí ve filmu a v ionexové fázi závisí např. na stupni zesílení ionexu, na disociaci výměnných skupin a dalších faktorech.) Ze zkušenosti je známo, že u běžných silně disociovaných katexů zcela převládá difúze filmem při koncentracích pod 0,005 N a difúze ionexem při koncentracích vyšších než 0,1 N.

Základním předpokladem difúze je existence koncentračního gradientu uvádějícího v činnost osmotické síly. Rychlost difúze v roztocích popisuje první Fickův zákon:

$$\frac{dn}{dt} = -qD \frac{dc}{dx},$$

kde  $n$  je počet molů rozpuštěné látky,  $t$  – čas,  $q$  – plocha, kterou probíhá difúze,  $D$  – difúzní koeficient,  $c$  – koncentrace,  $x$  – dráha pohybu částic.

Ze vztahu vyplývá, že rychlost difúze je přímo úměrná ploše, na níž probíhá, a příslušnému koncentračnímu gradientu. Při zjednodušené aplikaci na ionexový systém se místo koncentračního gradientu dosazuje rozdíl okamžité a rovnovážné koncentrace (tzv. hnací síla výměny), vztažený na zvolenou dráhu pohybu iontu při převodu. Rychlost výměny iontů se obvykle vyjadřuje časovým přírůstkem koncentrace v ionexové fázi.

Rychlost výměny určenou difúzí ve filmu lze vyjádřit vztahem:

rychlostní      hnací síla  
koeficient      výměny

$$\frac{dc_i}{dt} = \left[ \frac{3D_t}{r\delta} \theta \right] \cdot \left[ (c_r - c_{R_r}) \right]$$

kde  $D_t$  je difúzní koeficient pro kapalinový film,  $c$  – koncentrace vyměňovaného iontu:  $i$  – v ionexu,  $r$  – v roztoku,  $R$  – rovnovážná;  $\theta$  – zlomek užitečné plochy pro difúzi (Korekční faktor  $\theta$  představuje zlomek plochy, která je k dispozici pro výměnu iontů. Ve vrstvě ionexu je např určitý podíl plochy blokován na místech přímého dotyku částic.),  $\delta$  - síla kapalinového filmu,  $r$  – poloměr zrn ionexu.

Viz. obr. č. 10

Za difúzní koeficient iontu v kapalinovém filmu je možno dosazovat hodnoty platné pro vodné roztoky. Obtížné je určení zbývajících konstant, které se proto obyčejně spolu s difúzním koeficientem spojují do jediného rychlostního koeficientu. Jeho hodnotu je možno stanovit grafickou derivací experimentálně proměřené časové křivky výměny. Zjištěné časové přírůstky koncentrace jsou lineární funkcí hnací síly výměny a ze směrnice příslušné přímky se může odvodit rychlostní koeficient.

Pro difúzi v ionexu platí podobný vztah:

rychlostní      hnací síla  
koeficient      výměny

$$\frac{dc_i}{dt} = \left[ \frac{D_i}{0,071 \cdot r^2} \right] \cdot \left[ (c_{R_i} - c_i) \right]$$

Zde  $D_i$  je difúzní koeficient v ionexu.

Z obdobných důvodů jako v předcházejícím případě je opět výraz ve zlomku na pravé straně rovnice stahován do jediného rychlostního koeficientu. Lze jej stanovit také grafickou metodou.

Nyní lze přistoupit k vlastnímu tématu této kapitoly:

## Sorpce a iontová výměna v půdě

Schopnost zemin poutat soli byla známa již Aristotelovi, který doporučoval přípravu pitné vody z mořské filtrací přes zemitý filtr. Avšak teprve před 120 lety položil angličan Thomson základ teorii iontové výměny a rovnováhy v systému půda – půdní roztok (Thomson 1850). Je znám jeho klasický pokus s poutáním amonných iontů v půdě, který podle jeho návodu provedl Spence v roce 1852 (Derel 1950). Práce těchto badatelů umožnila Wayovi vyslovit teorii, publikovanou pod názvem “O schopnosti půd poutat živiny”, která po četných zpřesněních a úpravách platí prakticky dodnes (Way 1850, 1852). Sestavil ionty do řad podle pořadí sorbovatelnosti v zemině a zjistil, že iontová výměna existuje i na uměle srážených křemičitanech. Přešel od studia zákonitostí sorpčních a iontovýměnných procesů v půdách k řešení této problematiky na povrchu a ve hmotě přirozených a syntetických křemičitanů a dal tak základ učení o ionexech, bez nichž si dnes nelze představit výrobu farmaceutickou, potravinářskou, chemickou analytiku, výrobu nejčistších preparátů i čištění odpadních vod – zvláště radioaktivních.

V současné době chápeme sorpční a iontovýměnné procesy v půdě jako naprosto nutný předpoklad pro vytvoření dostatečné zásoby živin v půdě, které potom mohou rostliny čerpat v okamžiku, kdy je potřebují. Formy poutání a uvolňování iontů jsou dány různou etiologií a proto se rozlišuje půdní sorpce mechanická, fyzikální, fyzikálně-chemická (výměnná), chemická (chemisorpce) a biologická. Mezi jednotlivými formami existují přechody, např. chemisorpce fosforečnanových aniontů se také uskutečňuje prostřednictvím výměny vázaného vápníku apod. Zastírá se tedy potom jasné rozhraní mezi sorpcí a iontovou výměnou.

Obecně lze říci, že schopnost půd sorpčně a iontovýměnně poutat ionty živin je dána především velikostí částic (velikostí specifického povrchu vnějšího i vnitřního) a chemismem materiálu částic. Ten určuje průběh sorpčních procesů podle Paneth – Fajansova pravidla a tím jistou míru selektivity sorpce.

Značný význam mají i ostatní faktory, ovlivňující buď elektrický náboj půdních částic (pH, redox systémy) či koncentrační poměry v půdě (půdní vláha a její pohyb) nebo adhezní povrchové síly (sorbce aniontů na záporně nabitých půdních částicích v přítomnosti  $Al^{3+}$  v důsledku tvorby komplexu dvou elektrických dvojsoustav) a také děje, které vedou k blokování aktivních center pro sorpci a iontovou výměnu. (Sorbce vysokovalentních iontů, shluknutí koloidních částic ve větší celek s uzavřením vnitřního povrchu – nastává u čistě minerálních jílovitých půd bez dostatečného množství humusu, takže je znemožněno vytvoření organominerálního sorpčního komplexu.)

Problematika sorbce a iontové výměny byla již dříve dobře zpracována (Alexandrova 1958, Antipov-Karatajev 1951, 1933, Gapon 1937,

Gorbunov 1948, 1957, Gedrojc 1955, Kelly 1936, Matson 1938, Nikolskij 1948, Peterburgskij 1959, Remezov 1957, Schachtschabel 1940, Serdobolskij 1953, Toth 1937, Vozbuckaja 1964), přesto výzkum přinášel stále nové poznatky. Byl sledován vliv hliníku na sorpční a iontovýměnné procesy (Bhumbla, Lean 1965), vliv oxidace organického podílu půdy (Davis 1965, Schnitzer 1965), vliv pH vzhledem k sorpční kapacitě organických minerálních částic (Helling 1964), sleduje se reakční rovnováha a rychlost jejího ustanovení v závislosti na přídávku syntetických ionexů do půdy. Reakční rovnováhy iontové výměny jsou sledovány z hlediska pH, obsahu extrahovatelných organických látek (Lefebre-Drouet 1966, Pratt 1961, Ulrich 1966). Sledují se desorbce perkolační půdních vzorků (Raney 1960). Sorpční a iontovýměnné procesy jsou sledovány novými metodami-roentgenoskopicky (Schnitzer 1966) a jsou hledány rychlé provozní metody k stanovení iontovýměnné kapacity (Hoffman 1966). Přehledně zpracovali půdní koloidiku se sorpčními a iontovýměnnými procesy Kelley (1948), Di Gleria (1962).

Bylo zjištěno, že půdní katexy v půdním prostředí nejen umožňují dosažení potřebné zásoby přijatelných živin v půdě, ale projevují se také v lepším zásobení rostlinné hmoty hlavními živinami, hlavně N, P, K, obsah Ca, Mg a Fe mírně klesá. Zvýšení výnosu je v korelaci s obsahem N a P v celkové produkci sušiny. Katexy se projevují příznivě především při vysoké hladině hnojení průmyslovými hnojivy a při závlahách vyšší intenzity. Nejsou dořešeny podmínky efektivnosti působení katexů především vzhledem k poměrně velmi vysoké ceně materiálu. Je nutno dále sledovat formu syčení katexu, poměr katexu a hnojiv, druh hnojiv atd. Rovněž anexy stimulují růst rostlin při vysoké intenzitě hnojení. S rostoucí dávkou anexu stoupá u všech úrovní hnojení obsah N, Ca a Mg v rostlinách. U variant s nejvyššími výnosy byl zjištěn i nejvyšší obsah N a P v rostlinné hmotě (Podlešáková, Bouchal 1972).

Jiní autoři zjistili, že v přítomnosti ionexů vzhledem k živným roztokům dochází k snížení čerpání živin rostlinami, což je pochopitelné (Peterburgskij 1964). Za nejlepší ionexy k těmto účelům se považují ionexy organo-minerální (Gáti, Láng, Mikes 1965), jiní považují za nejvhodnější zpeňené lieární polymery, zvláště polyuretany (Pruitt 1961). Je doporučeno a patentováno vyrábět zeminu pro okrasné rostliny v květináčích ze směsi lehké zeminy a ionexů (Handley 1963). Některé syntetické ionexy mohou vzhledem k svému složení způsobit poškození rostlin (Sýkora, Matouš, Dubský, Soukup 1963). Ionexy se používají jako nosiče stopových prvků (Skogley 1963, Iřáková, Litvinova, Rizajev, Jakubov 1966). V půdách bohatých vápníkem sloužil přídavek anexů k zvýšení příjmu P rostlinami i k zvýšení využitelnosti fosforu v půdě (Scharpenssel 1965). Maďarští autoři zkoušeli na lehkých písčitých půdách syntetický močovino-formaldehydový polykondenzát v tekuté

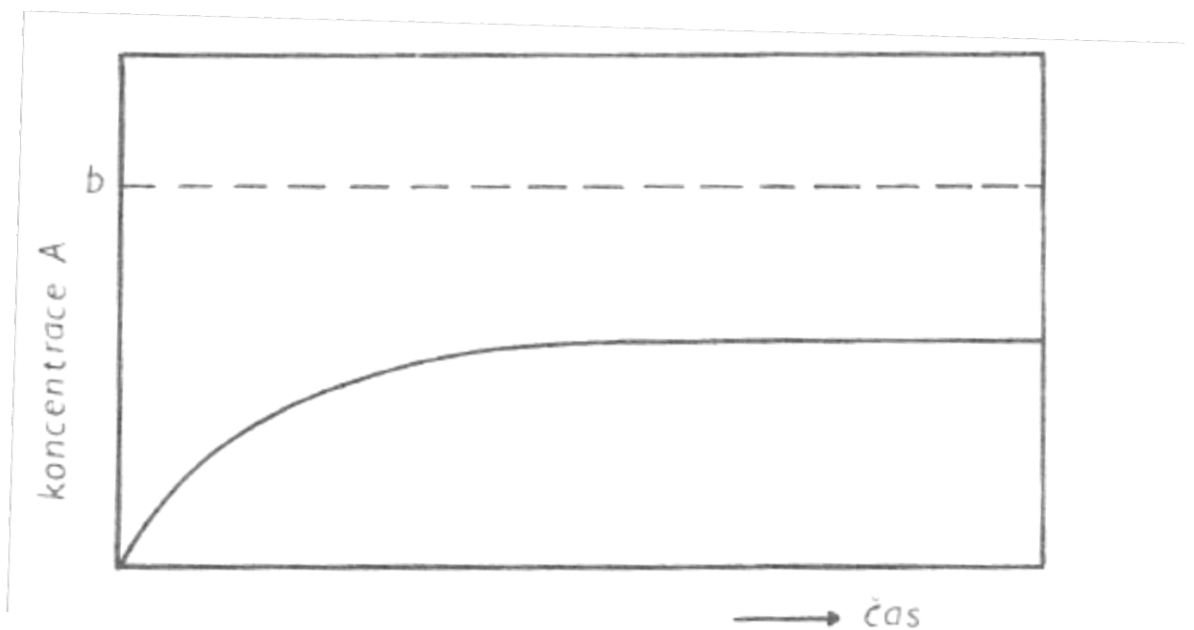


formě, sražený 5-10% přidavkem hnojiv. Pokusy byly úspěšné (Egerszegi, Gáti, Láng, Mikes 1963).

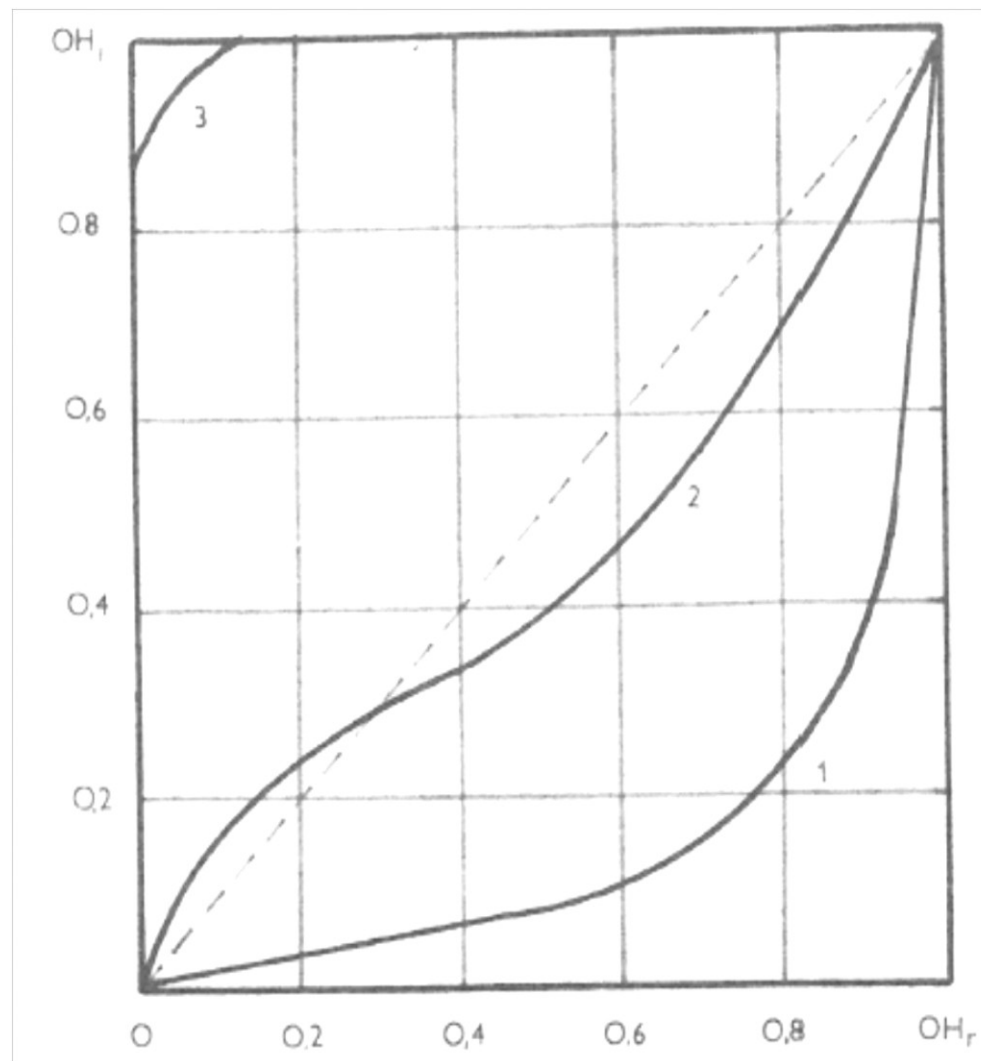
Velkým problémem při aplikaci syntetických ionexů do půdy je jejich cena, a proto se pozornost stále vrací k přirozeným koloidním zdrojům (Janeček 1972, Lhotský 1972, Stejskal 1961, Skokan 1972). Jsou sledovány syntetické meliorační hmoty (Kremer 1972) a pozornosti zasluhují i některé průmyslové odpady s iontovýměnnými vlastnostmi (Kolář 1972).

Obrázky:

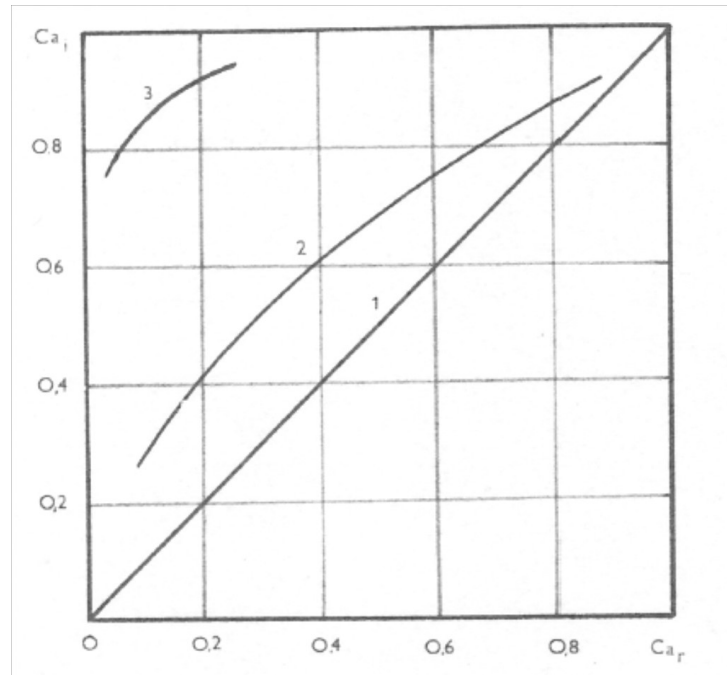
Obr. č. 3 Časová závislost výměny iontů ve statických podmínkách (b - původní koncentrace iontů v B roztoku)



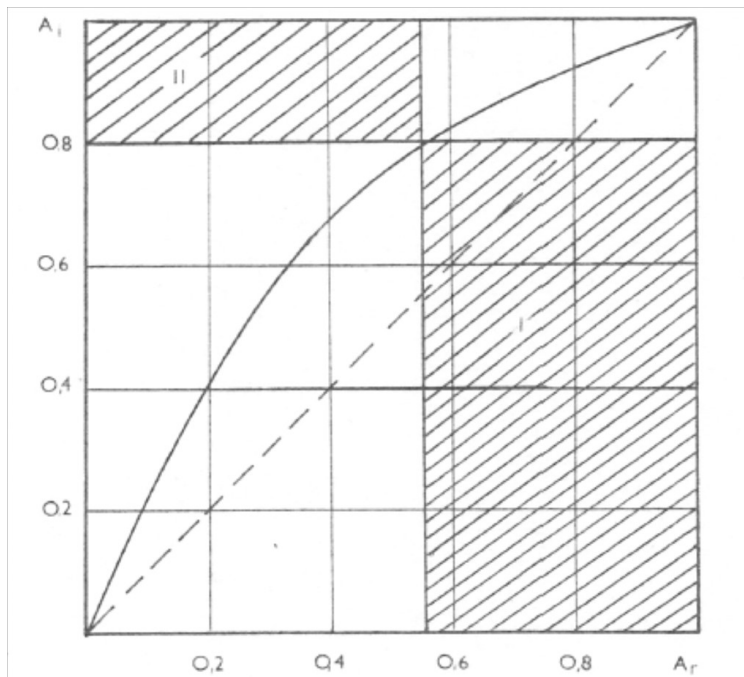
Obr. 4. Rovnovážné izotermy



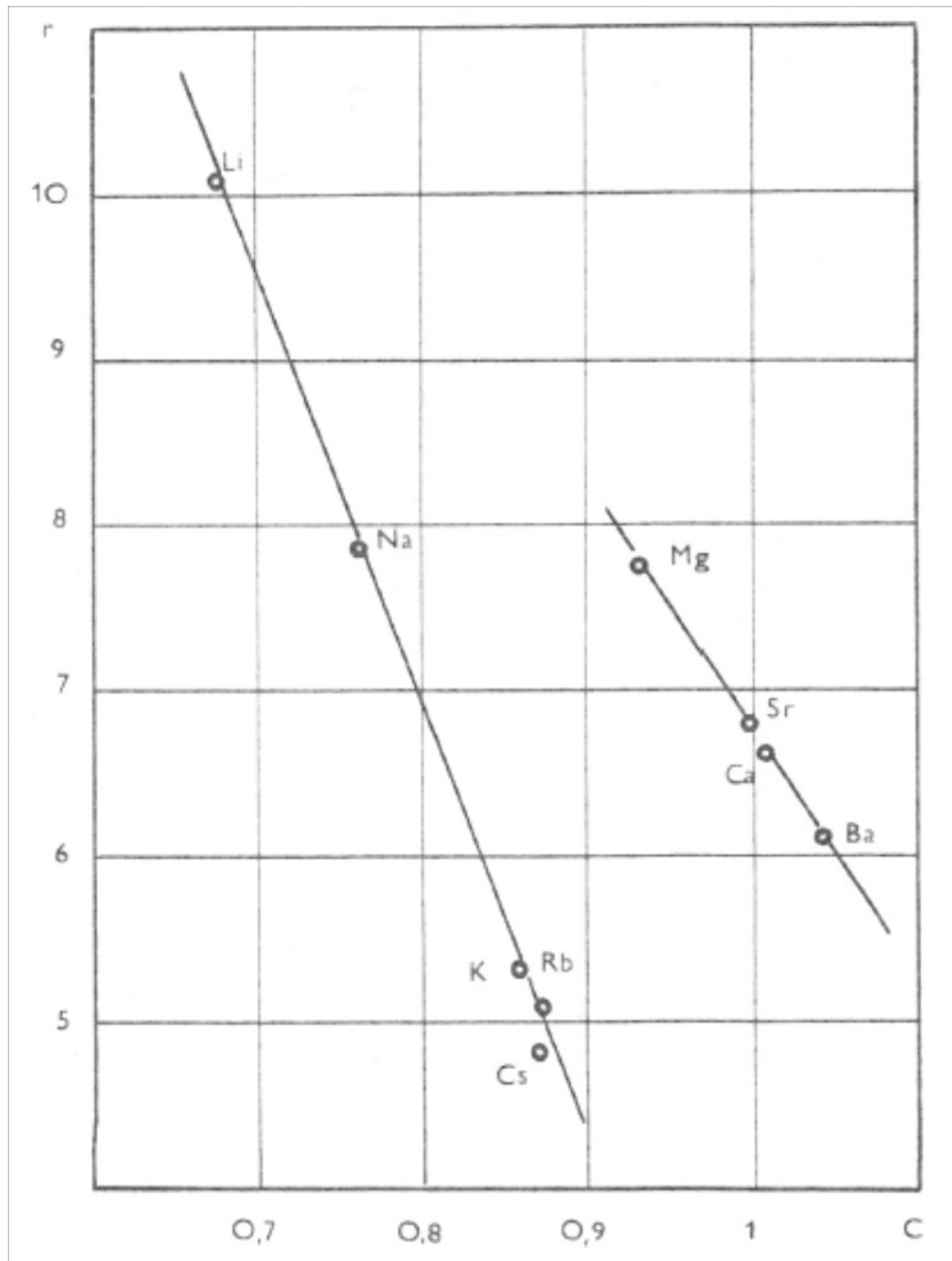
Obr. 5 Rovnovážné izotermy



Obr. 6 . Výměnná izoterma a rozdělovací faktor

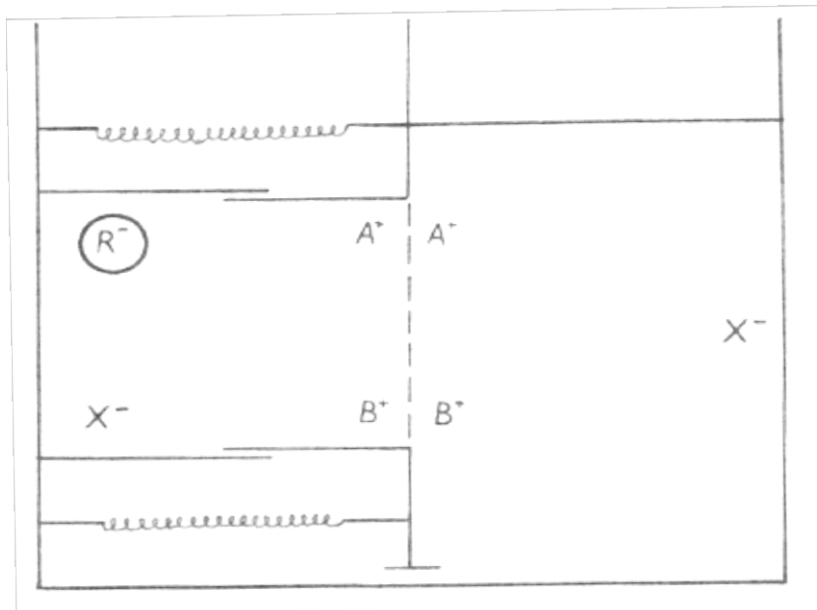


Obr. 7. Vliv velikosti hydratovaných iontů na jejich výměnu na sulfonovém uhlí (r je poloměr hydratovaných iontů v Å, C je výměnná kapacita v mekv/g)

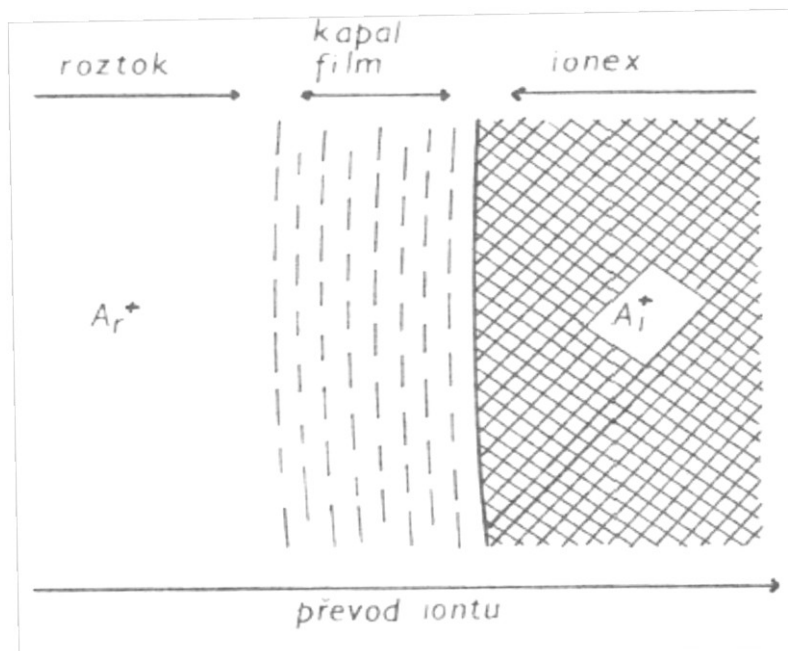


Obr. 8. Gregorův model ionexového systému

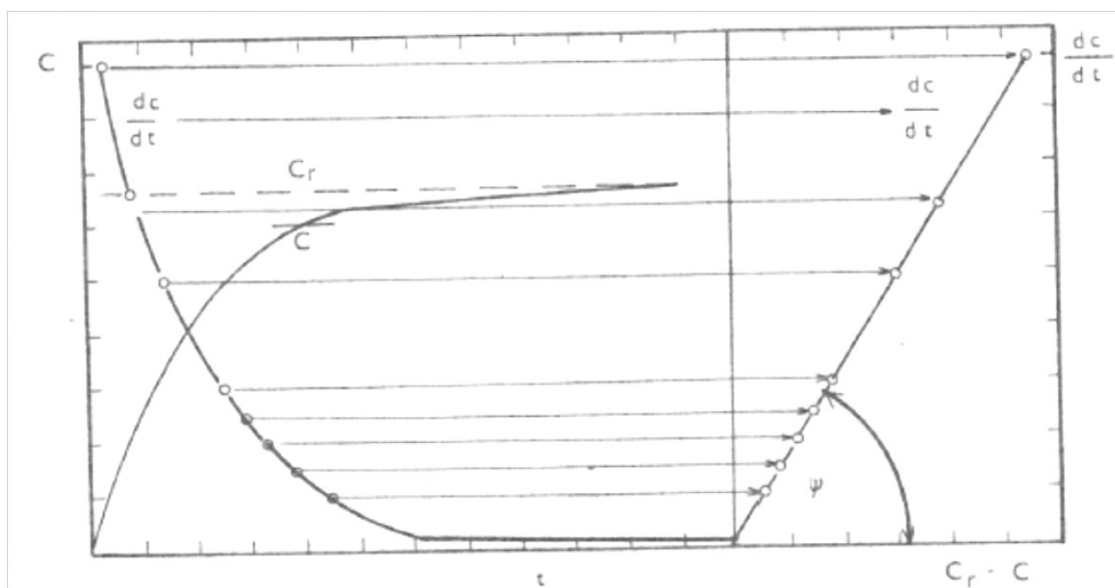
Polopropustná membrána rozdělující nádobu na dvě poloviny propouští malé ionty  $A^+$ ,  $B^+$ ,  $X^-$  a pohyb velkého iontu  $R^-$  omezuje na levou polovinu



Obr. 9. Schéma difúze iontu  $A^+$  z roztoku do ionexu



Obr. 10. Výpočet rychlostních koeficientů ( $c$  je koncentrace zachycovaného iontu v ionexu,  $c_r$  je rovnovážná koncentrace a  $t$  je čas) Experimentálně zjištěná hodnota  $c = f(t)$  se graficky derivuje,  $dc/dt = f'(t)$ , a graficky se vyjádří ve tvaru  $dc/dt = f(c_r - c)$ . Směrnice přímký udává rychlostní koeficient.



### 3. Ionexy k zlepšení sorpční schopnosti půd

Ionexy nacházejí uplatnění v celé řadě vědních oborů. Za posledních třicet let dosáhlo jejich použití ohromného rozvoje. Ionexy se využívají především při čištění vod, v energetice, v metalurgii, v průmyslu potravinářském, farmaceutickém, v organické chemii a radiochemii. Základními vlastnostmi ionexů, jejich přípravou, teorií výměny iontů na ionexech, laboratorní technikou práce s ionexy a jejich uplatněním v praxi se zabývá řada monografií, z nichž cituji alespoň tyto: Kelley (1948), Griesbach (1957), Appelein a kol. (1949), Kunin (1958), Helfferich (1959), Amphlet (1964), Marinsky (1966, 1969) a z domácích monografií Šmíd a kol. (1954), Štramberk a Rádl (1962) a Juračka (1965). Širokého uplatnění dosáhly ionexy v analytické chemii Samuelson (1966) a agrochemii při sledování přístupnosti živin pro rostliny např. Cook a Hislop (1963), Amer a kol. (1965), Moser a kol. (1959), Karnačevskij a Kisleva (1969), Bhella a Dawson (1972). Ionexy se staly též účinným pomocníkem při studiu mechanismu odběru živin kořeny rostlin (Elgabaly (1962), Elgabaly a

Handley (1962), Elgabaly a Wiklander (1962), Werkhoven a Ohlerogge (1963)), při studiu vlivu mikroprvků (Fe, Zn, B) na růst rostlin a jejich metabolismus (Skogley, 1966) .

S využitím ionexů jako nositelů (sorbens) živin pro rostliny se jako první začali zabývat Petěrbursky (1942, 1948, 1954, 1956, 1964) a Arnon a Grossenbacher (1947). Nádobovými vegetačními pokusy ověřili vhodnost použití ionexů jako živného média pro pěstování rostlin. Problematika použití ionexů v zemědělství vzbudila zájem celé řady pracovníků z nichž jmenuji alespoň Bergmanna (1959, 1962) a Bergmanna, Wahla a Fausta (1961, 1961b), Kicka (1956), Poulsena (1959, 1962), Skogleye (1969) a Skogleye a Dawsona (1963) a z domácích pracovníků koektiv autorů z Výzkumného ústavu okrasného zahradnictví v Průhonících a z Vysoké školy chemicko technologické v Praze (Soukup a kol. 1962, 1968, Matouš a kol. 1965, Dubský a kol. 1965 a Sýkora a kol. 1972).

Výsledky prací uvedených autorů lze shrnout do následujících bodů:

- Ionexy velmi dobře plní úlohu živného media pro pěstování rostlin. Zvláště vhodná je jejich aplikace do půd s nízkými sorpčními schopnosti v oblastech s vysokými vodními srážkami,
- syntetické sorbenty vykazují proti přirozeným sorbentům četné výhody, jako mechanickou a chemickou stálost, zrnitost, vyšší výměnnou kapacitu a nízkou objemovou hmotnost,
- pozitivní účinek ionexů v půdním prostředí se projevuje u většiny plodin vyšším výnosem,
- ionexy umožňují lepší klíčení a dřívější uzrávání plodin,
- ionexy ve funkci nosičů živin jsou schopny plynule a v dostatečné míře zásobovat rostliny živinami v průběhu celého vegetačního období. Ve srovnání s minerálními hnojivy je příjem živin z ionexů pomalejší,
- ionexy v živném médiu snižují přístupnost vápníku a hořčíku a zvyšují přístupnost draslíku pro rostliny,
- dusičnanové ionty napoutané na anexech působí oproti amonným iontům velmi příznivě na vzcházení a růst rostlin. Účinkem anexu stoupá procentický obsah dusíku v rostlinné hmotě na úkor fosforu. Přístupnost fosforu vlivem anexu klesá,
- předností ionexů je jejich tlumící schopnost. Ionexy snižují škodlivé působení vysokých koncentrací hnojiv a vyrovnávají nepříznivé vlivy kolísání koncentrace živin, ke kterým dochází v průběhu vegetačního období,
- ionexy snižují vymývání živin z vegetačního profilu a umožňují tak jejich lepší využití rostlinami,
- vzhledem k rozličným druhům ionexů a technologiím výroby je doporučováno jejich ověření vegetačním nebo mikrobiologickým testem.

(Podlešáková, 1970, Podlešáková a kol. 1971 a Podlešáková 1974). Výsledky Podlešákové a jejího kolektivu korespondují s těmito závěry takto:

Srovnáme-li výsledky a výsledky jiných autorů zjišťujeme v řadě případů shodné poznatky:

- ionexy podporují vzcházení rostlin a jejich dřívější uzrávání,
- při dostatečné dávce a skladbě hnojiv zvyšují výnosy,
- snižují škodlivé působení vysokých koncentrací živin,
- mění koncentrační zastoupení živin v rostlinné hmotě (katexy výrazně snižují přístup vápníku a hořčíku pro rostliny),
- zvyšují svoji účinnost se stoupající záhlavkou,
- snižují vyluhování živin z vegetační vrstvy
- v půdě jsou poměrně stabilní.

V některých případech se výsledky Podlešákové s publikovanými údaji rozcházejí, tak např. nebyla ověřena tato zjištění:

- tlumící schopnost ionexů,
- pomalejší zásobování rostlin živinami napoutanými na ionexech,
- schopnost anexu jednoznačně snižovat přístupnost fosforu.

V předložené práci Podlešáková a kol. 1971 oproti dosud uváděným poznatkům v oboru ionexů odlišili rozdílné působení katexů a anexů a to jak na tvorbu výnosu a skladbu rostlinné hmoty, tak i na některé fyzikálně-chemické, agrochemické a biologické vlastnosti zeminy do které byly aplikovány. Z hlediska zvyšování úrodnosti chudých písčitých půd je významné zjištění, že v přítomnosti ionexů dochází ke zvýšení mikrobiální činnosti a ke vzrůstu obsahu kvalitního humusu. Dle možností daných nádobovými vegetačními pokusy určili rozdílnou délku účinnosti katexů a anexů a stanovili jejich optimální dávky na hektar a formu jejich aplikace. Vyloučili vhodnost současné aplikace katexu a anexu ve směsi.

Dále stanovili kvantitativní a kvalitativní rozdílnost v zadržování živin v případě katexů a anexů a jejich různě se měnící efektivní účinnost s časem. Ověřili mechanickou stabilitu ionexů v písčité zemině. Vyzdvihli přednost anexů před katexy a to hlavně z hlediska zadržování živin před vymýváním.

Závěr:

Jedním z perspektivních melioračních opatření směřujících k dlouhodobému zvýšení úrodnosti písčitých půd je aplikace syntetických organických měničů, ionexů, vyznačujících se vysokou sorpční kapacitou, mechanickou a chemickou stálostí a odolností proti mrazu.



Mechanismus působení ionexů a rozsah jejich působnosti v písčité zemině je odvislý od charakteru jejich funkčních skupin. Katexy aplikované do písčité zeminy posilují její acidoidní složku a jsou tudíž stejného charakteru jako přirozený jílovitohumusový sorpční komplex. Naproti tomu při aplikaci anexu dochází ke vzniku bazoidní složky a tím k vytvoření nových fyzikálně-chemických vztahů, běžně se v půdách nevyskytujících. Poutáním aniontových živin ve vegetačním profilu umožňují anexy dlouhodobě zvýšit produkční schopnost písčitých půd a snižují nebezpečí znečištění podzemních vod, zvláště dusičnanovými ionty. Tato vlastnost anexů z nich činí perspektivní meliorační hmotu, pro tento způsob použití výhodnější než katexy. Celkově působí anexy výrazněji než katexy a to jak na tvorbu výnosu, tak na některé fyzikálně-chemické, agrochemické a mikrobiologické vlastnosti půdy, do které byly aplikovány.

Aplikace směsi katexu a anexu se neosvědčila neboť vyvolává výnosovou depresi. (Podlešáková 1974b).

Pro provozní nebo poloprovozní aplikaci ionexů vyplývá z výsledků dosažených v této zprávě následující metodické zásady:

1. Ionexy jsou vhodná meliorační opatření do extrémně lehkých písčitých půd s nízkou sorpční kapacitou.
2. Jsou použitelné v bezzávlahovém i závlahovém hospodářství, přičemž závlaha jejich účinnost stupňuje.
3. Technologické parametry aplikace jsou:
  - a. pro katex (silně kyselý katex Ostion KS)
    - aplikovat v draselné formě
    - zapravit do orniční vrstvy
    - optimální dávka: 9,4 q/ha
    - optimální úroveň hnojení: 370kg čistých živin na hektar
    - použít vyšší stupeň závlahy, optimum 80% PVK
    - v následných letech dusík dávat v amoniakální formě
  - b. pro anex (silně zásaditý anex Ostion AT)
    - aplikovat v dusičnanové formě
    - zapravit do orniční vrstvy
    - optimální dávka: 15,3 q/ha
    - optimální úroveň hnojení: 200 až 300 kg čistých živin na hektar
    - použít vyšší stupeň závlahy
    - v následných letech aplikovat dusík v dusičnanové formě
4. Očekávané zvýšení produkce
  - při aplikaci katexu o 8-15%
  - při aplikaci anexu o 25-59%

Praktickému využití ionexů v nejširším měřítku brání jejich současná vysoká výrobní cena: u katexu Ostionu KS přibližně 13,75 Kč, u anexu Ostionu AT přibližně 48 Kč za kilogram. Podmínku ekonomické rentability splňují v přítomnosti pouze odpadní ionexy z průmyslové výroby nebo po použití v jiných odvětvích. Na tyto odpadní ionexy by se měla zaměřit další pozornost zemědělského výzkumu. Po vytypování závodů, kde odpadní ionexy vznikají, by mělo být hodnoceno, zda roční produkce tohoto materiálu dává reálný předpoklad k dalšímu sledování.

Při ověřování odpadních ionexů je třeba vycházet z předložené zprávy. Je však nutné počítat s tím, že odpadní ionexy, které prošly různými technologickými procesy se budou lišit svojí sorpční kapacitou, charakterem svých funkčních skupin a i iontovým obsazením. Bude třeba rozhodnout, zda forma sycení odpadních ionexů bude vyhovovat pro zemědělské účely nebo zda bude nutné jejich převedení do doporučené draselné a dusičnanové formy. Dále je třeba brát v úvahu i obsah mikroprvků, které by ve větším množství mohly působit toxicky na vegetaci. Proto před ověřením účinnosti odpadních ionexů a stanovením jejich optimálních dávek v polních podmínkách bude vhodné provést orientační chemický a mikrobiologický nebo vegetační test.

Vysoká účinnost ionexů v písčité půdě na jedné straně a snaha o recyklaci odpadů na straně druhé dává předpoklad pro další rozpracování této problematiky a řadí ionexy do skupiny perspektivních melioračních hmot.

#### **4. Sulfonace a sulfochlorace k úpravě ionexu z odpadních hmot**

Odpadní organické i minerální hmoty a odpady kaustobiolitické (uhlí, hořlavé lupky, břidlice, rostliny, mladá uhlí) byly používány k přípravě různých hnojiv dávno předtím, než začaly být oceňovány jejich sorpční a iontovýměnné vlastnosti. To proto, že svými fyzikálními a chemickými vlastnostmi i svým fyziologickým vlivem na růst rostlin většina výživářských pokusů a jejich přidáváním do půdy přinesla kladný efekt. Tyto odpady mají samy svůj vliv na zlepšení vlastností půdy předešlým svým obsahem organických látek, humusových kyselin, změnou vodní jímavosti, iontovýměnných vlastností, změnami provzdušněnosti půdy, technologických konstant, tmavým zabarvením a tím větší absorbcí tepla, není zanedbatelný ani vlastní obsah některých živin a hlavně stopových prvků (Bunt, 1966, Ferda, Havelka 1972, Haken 1972, Jonáš 1972) Odpady byly proto zušlechťovány neutralizací, přidávkem hnojiv, stopových prvků (Atkins 1966, Ferda, Havelka 1972, Gorbutovič 1963, Sborník Minsk 1963), nebo aktivovány provzdušněním či hydrolyzou (Majewski 1962, Sergejev 1963) či peptizací humusových látek a následující přeměnou fermenty – proteázami, peptidázami a dalšími fermenty (Perin 1963).

Kaustobiolity se mísí s minerálními jílovitými materiály, s makromolekulárními syntetickými látkami, s živinami a podrobují se biologickému zrání (Gáti 1960, Kašpar, Koudelík 1965, Stejskal 1960). Podklad k těmto postupům dala skutečnost, že chlévský hnůj kompostovaný s 5% lignitovaného prachu má vyšší obsah huminových kyselin a menší ztáty sušiny, organických látek a dusíku během zrání (Szabolcs 1962).

Je popisován fermentační způsob výroby hnojiva z lignitu a NPK hnojiv (Echivard 1963), a sledována možnost výroby "lignofosů" a humátů amonných z této suroviny (Dokic 1970).

Mnoho pozornosti bylo věnováno amonizaci rašelin (Aleksejeva 1963, Schallinger 1968) i uhlí (Bhatnagar 1965, Broun 1968) za současného působení kyslíku a vyšší teploty. Byla tak připravena hnojiva s obsahem 15-20% N.

Ve výzkumu bylo použito i iontovýměnných vlastností těchto hmot k přípravě iontovýměnných hnojiv (Winkler 1959). Používá se směs montmorillonitického jílu s huminovými kyselinami, extrahovanými z kaustobiolitů  $\text{NH}_4 \text{OH}$ . Iontovýměnná kapacita produktů je ale nízká – kolem 100 chem.ekv./100g. Iontovýměnnou kapacitu "kapucínů" hnědých zemitých uhlí z nadložních vrstev studovaly autorky (Hrbková, Benešová, Havlíková 1965).

Významným přínosem ve vývoji kaustobiolitických hnojiv jsou známá Duchoňova karbohnojiva (Patejdl, Fiedler 1972).

Je známo, že mnoho přirozených organických látek (škrob, celulóza atd.) má určitou schopnost vyměňovat kationty. První iontovýměnné reakce provedl už Berzelius s humusovými látkami (Griessbach 1963). Základem skutečně vědeckých prací, ve kterých byla studována schopnost iontové výměny organických materiálů, jsou publikace Hoffmana a spolupracovníků (1932, 1937, 1939) a Thieleho (1937). Vysvětlili, že iontovýměnná schopnost přirozených organických materiálů je umožněna reakcemi fenolických (-OH) a karboxylových (-COOH) skupin těchto materiálů.

Byla sledována výměnná kapacita různých rašelin (Bugubajev 1968), zjištěna platnost Nikolského a Gaponovy rovnice pro iontovou výměnu na rašelině – tedy tento materiál reaguje nejen jako sorbent, ale i jako ionex (Belkevič 1957).

Výměnná kapacita rašelin se pohybuje v mezích 77 až 178 mgekv.  $\text{Ba}^{2+}$ / 100g organické hmoty při pH = 6,5. Účastní se jí huminové kyseliny (>50%), hemicelulózy (30-40%), celulóza s ligninnem (5-10%). (Belkevič 1960)

Katexové vlastnosti organických materiálů byly brzy průmyslově využity, nevýhodou však byla malá odolnost v alkalickém prostředí a špatné mechanicko-fyzikální vlastnosti. Přesto však, např. při čištění průmyslových odpadních vod, se přirozené organické ionexy (zvláště

hnědá uhlí určité zrnitostní frakce) poměrně dlouho udržely. Někde se organické materiály prudce sušily nebo zpracovávaly s látkami dehydratačními (Hepburn 1920, Morawe 1924, Borrowmann 1932). Výsledky však byly málo uspokojivé (Ubal dini 1938). Proto se materiály nejprve adsorbovaly HCl (převedení do  $H^+$  -cyklu !) a potom se promývaly v alkalických roztocích (Stach 1942, 1944, 1953, firma PERMUTIT 1935). Později se materiály promývaly organickými rozpouštědly před těmito operacemi. Došlo k jistému uvolnění vnitřní struktury organických materiálů, které mělo za následek podstatné zvětšení vnitřního povrchu jejich částic. Navíc takto upravené přirozené ionexy získaly stabilitu vzhledem k alkalickým roztokům i kyselinám a fungovaly jako iontoměniče v  $H^+$  cyklu. Daly se však převést i do cyklů jiných a mohly nalézt uplatnění i v tzv. "neutrální" výměně, tj. v pružné fyzikálně chemické sorpci (fa PERMUTIT 1940, 1942). Tím bylo sice dosaženo stability organických iontovýměnných materiálů, ale jejich iontovýměnná kapacita byla poměrně nízká. Proto byly různé organické látky, dřevo, rašlina, hnědá a černá uhlí zpracovávány s oxidačními a dehydratačními látkami, které měly uskutečnit nebo prohloubit uměle jejich humifikaci a zvětšit počet  $-COOH$  a  $-OH$  skupin v těchto materiálech (fa IG Farbenindustrie 1937, 1944).

Ukázalo se, že nejlepším prostředkem je  $H_2SO_4$ , která kromě umělé humifikace působila i částečnou sulfonaci organického materiálu. Protože skupiny  $-SO_3H$  jsou disociovány podstatně silněji než skupiny  $-COOH$  a  $-OH$ , vznikající při humifikaci, měly solfonované přirozené organické materiály podstatně vyšší iontovýměnnou kapacitu, než původní suroviny. První solfonované uhlí, bez vysvětlení účinku, bylo připraveno však už mnohem dříve (Kligehrhoef er 1902).

K sulfonacím přirozených organických látek bylo použito kyseliny sírové, olea, kyseliny pyrosírové, kyselého síranu draselného, kyseliny chlorsulfonové, amidosulfonové (fa IG Farbenindustrie 1942, 1944) i plynný  $SO_3$  (fa Aktivkohle-Union 1943).

Tímto způsobem bylo možno získat z přirozených materiálů ionexy, které měly dobrou iontovýměnnou kapacitu. Jejich podstatnou nevýhodou byl fakt, že vlivem chemického působení činidel došlo vždy k rozpadu větších částic a že tedy bylo možno vyrobit jen ionexy velmi jemnozrné (Griessbach 1963). Ty byly pro průmysl velmi nevýhodné (velký hydraulický odpor filtrů, ucpávání apod.) a proto po vypracování technologií organických ionexů na bázi syntetických pryskyřic (polykondenzační a polymerní měniče fenolické, akrylové, styrenové, polyalkylenaminové aj.) byla jejich výroba prakticky zastavena (Štamberg, Rádl 1962). Přesto na světovém trhu lze i dnes získat solfonovaná uhlí jako ionexy pro změkčování vody, kde se oceňuje hlavně jejich láce (Juračka 1965). Přehled těchto výrobků je v následující tabulce:

Obchodní značka	Výrobce	Výměnná kapacita (mval/100g)
Zeocarb Na	Permutit Co, Anglie	180
Sulfongol	Rusko	250-300
Dusarit S	Ind. Mij. Act., Holandsko	160
Imac C-19	Ind. Mij. Act., Holandsko	180
Permutite C4 ON	Phil. Pain Ver., Francie	200
Ionac C-150	Ionic Co Ltd., USA	160
Permutit H-53	Permutit A.G., Německo	170
Permutit S-53	Permutit A.G., Německo	180
Suocol	J. Crosfield, Anglie	180
Cochranex -CCA	Cochrane Corp., USA	150
Catex 55	Infilco Inc. P. O., USA	160

Průmyslově byly při sulfonacích použity oxidační látky a katalyzátory sulfonace – soli chromu a rtuti (Higgins 1936, Tiger 1937, 1938). Bylo tím sice dosaženo mírného zvýšení stability v slabě alkalických prostředích, většinou však za cenu mírného snížení iontovýměnné kapacity. (Paknet SSSR, 1969)

Kromě  $H_2SO_4$  byly použity k aktivaci přirozených organických látek také jiné minerální kyseliny – dusičná (firma Carbonorit Union 1938) a hlavně fosforečná (Phillips +Pain 1940).

Zmínky zasluhují i alkalické aktivace iontovýměnných vlastností přirozených organických materiálů. První byl chemik Liebknicht z firmy Permutit (1937), který působil na uhlí ve směsi s alkaliemi vodní parou. Jiní autoři zahřívali materiál s alkalií za sucha (Rossi 1939) v proudu inertního plynu. Vznikly humátové ionexy, sice náchylné k peptizaci, ale velmi vhodné pro zemědělství k zlepšení sorpční kapacity půd. K tomuto účelu byly navrženy už v roce 1914 (Schroeder 1914).

To, co bylo řečeno o přípravě ionexů a sorbentů z organických materiálů (roslinné zbytky, dřevěné piliny, rašeliny a mladá uhlí), platí prakticky o kaustobiolitech, které se staly vlastně jedinou levnou surovinou pro tyto účely. Pro rostlinné zbytky se našlo ekonomičtější využití při výrobě cukerných látek hydrolýzou, ve farmaceutickém průmyslu, atd., pro piliny využití jako plnidla termoplastických hmot.

Velmi mnoho pozornosti bylo věnováno aktivaci rašelinových polokoksů vodní parou,  $CO_2$  a směsí pára-vzduch (Droželina 1969) a aktivaci teplotou  $900^\circ C$  během 30 minut u uhlí, vznikajícího z mladších

kaustobiolitů pyrolýzou. Specifický povrch se tepelnou aktivací zvětšil z 58,7 m<sup>2</sup>/g na 563 m<sup>2</sup>/g (Křivčik 1959).

Později vykristalovaly způsoby aktivace přirozených sorpčních a iontovýměnných vlastností organických odpadů a kaustobiolitů do dvou základních větví: způsoby oxidační a způsoby sulfonační.

Oxidační aktivací se zabývá Straško (1968) a mnoho dalších autorů. K oxidaci se používá vzdušný kyslík při 400°C nebo 66% HNO<sub>3</sub>. Získají se tak vysoce selektivní iontoměniče pro NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, které umožňují oddělit Ca<sup>2+</sup> z roztoků NH<sub>4</sub><sup>+</sup> a Na<sup>+</sup> - solí při výchozím poměru Ca<sup>2+</sup> : Me<sup>+</sup> = 1:175000 (Tarkovskaja 1963). Alkalickou oxidací uhlí studuje skupina amerických odborníků (Montgomery 1964). Jsou zkoumány teploty, reakční doby a koncentrace HNO<sub>3</sub> při výrobě oxidovaného uhlí (Kuzin, Straško 1966), rumunští autoři vyzkoušeli kombinovanou aktivaci oxidací uhlí při 150-200°C a následnou sulfonací – oleem či kyselinou chlorsulfonovou (Diaconescu 1967). Bylo zjištěno, že uhlí odpopelněné HF a HCl se oxiduje HNO<sub>3</sub> při 80°C. Zvýšením teploty iontovýměnná aktivita uhlí klesala. Tvrdí se, že oxidované uhlí obsahuje iontovýměnné skupiny (-COOH a fenolické -OH) stabilní při teplotě nižší než 300°C (Straško, Kuzin, Loskutov 1966). Větší význam však mají způsoby aktivace, založené na sulfonaci.

Sulfonace, běžná průmyslová metoda v chemickém průmyslu, byla vzhledem ke své důležitosti v posledních letech dále propracována z hlediska ekonomického, technologického i metodického (Gilbert 1969, Chatiro 1969), přehled a podrobné literární prameny uvádí kromě zahraničních pramenů také významná česká publikace (Gilbert, Jones, Kovář, Novák 1956). Pozornost se věnuje sulfochloraci (Fúzi 1960, Jurjev 1964), zvláště ligninu a hnědého uhlí (Komjakov 1970). Iontoměnič lze vyrobit při modulu (médiu) 1: 20 a dávkou Cl<sub>2</sub> a SO<sub>2</sub> 2g /hod/g materiálu během 120 minut. V jiných pracích se studuje aplikace SO<sub>3</sub> s NaCl nebo kyseliny chlorsulfonové s NaCl jako urychlovače sulfonace (Cordienki 1960). Průmyslově velmi významná je sulfonace směsí SO<sub>3</sub> s inertním plynem (Baumann, Stein 1971, Edwin 1963, Marshall 1962), či samotným SO<sub>3</sub> (Lohr 1965). Sulfonace ionexů se provádí nejprve plynem s 2,5% SO<sub>3</sub>, potom 4 hodiny při 110°C 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Wolf 1961).

Studiu těchto moderních ionexů bylo věnováno velké úsilí. (Alagova 1969, Dima 1962, Furnica 1967, Hamprecht 1960, Jamabe 1960, Karpov 1968, Nikolajev 1967, Sherril 1971, Sigodina 1964, Šiškov 1960, Rizajev 1968, Vasiljev 1971, Znamenskij 1969).

K řešení problematiky přispěl v tehdejší době i můj školitel (Kolář 1966, 1967, 1972). V pozdější době se však ukázalo, že z kaustobiolitů a z organických odpadů, které jsou v přirozených či umělých procesech transformovány alespoň z malé části až do stádia humusových kyselin, lze vyrobit i korporací sulfidické síry sorbent, který je schopen v neutrálním či slabě alkalickém prostředí imobilizovat chemisorpčně kadmium. (Kolář et.

al. 1995, 1996, 1998, Ledvina, Kolář 1996, Cégler et al. 1997, Kolář, Ledvina, Tichý 1998) Ukázaly se však dva velké nevyřešené problémy:

1. Okyselení půdy vede k destrukci sorbentu a uvolnění zachyceného kadmia. Sorbent ničí i pozvolná oxidace sulfidové síry půdním mikroedafonem. (Tichý 1994)
2. Sorbent je schopen Cd v půdě přechodně blokovat, ale není známá spolehlivá cesta, jak imobilizované kadmium z půdy odstranit. Fytoremediační pokusy se neosvědčily. (Tichý 1996)

### **C. Cíl disertační práce**

Provést charakterizaci českých kuchyňských odpadů, jejich hydrolyzu a anaerobní digescí.

Navrhnout vhodnou metodu k měření iontovýměnné schopnosti ionexu, půdního humusu či jejich směsi z hlediska kvality a kvantity.

Pokusit se o transformaci kuchyňského odpadu na ionex, o možnost zvýšit jeho iontovýměnnou kapacitu sulfonací a o jeho úpravu na chemisorpční sorbent inkorporací sulfidické síry, aby mohl imobilizovat půdní kadmium.

### **D. Materiály a metody**

#### **1) Charakteristika kuchyňských odpadů**

Bylo shromážděno pro jedno období 18 vzorků kuchyňských odpadů, které se lišily svojí úrovní (cenovou skupinou jídel) a charakterem velikosti provozu (malá a velká provozovna), bez ohledu na lokalitu. Přehled vzorků je uveden v tabulce č.1. Aby byla zjištěna míra kolísání kvality tohoto odpadu, byly analýzy opakovány 4 krát v tříměsíčních intervalech, aby byl zachycen vliv roční doby na změnu složení.

K analýzám byla použita metodika Van Loesta (1963) v nové modifikaci Lopéze et al. (1992), která je základem pro dnešní moderní analýzu krmiv. Jde o stanovení neutrální detergentní vlákniny NDF a kyselá neutrální vlákniny ADF. Hodnota ADF obsahuje lignin, celulózu a minerální frakci, hodnota NDF navíc ještě hemicelulózy. Odečtením ADF od NDF lze zjistit obsah hemicelulóz, obsah ligninu z ADF před a po oxidaci  $\text{KMnO}_4$ . Spálením zbytku ADF v muflové peci lze zvážením zbytku zjistit hmotnost minerální frakce a jeho odečtením od zbytku ADF obsah celulózy ve vzorku. Tato metodika je základem i současné metodiky UKZVZ. Stanovení obsahu vody a tuku (extrakce hexanem v Soxhletově přístroji) bylo provedeno běžnou rutinní analytikou. Pektiny byly stanoveny gravimetricky jako pektan vápenatý po zpracování ethanolem sraženého pektinu chloridem vápenatým v prostředí octanu sodného (Davídek 1977).

Dextriny byly stanoveny po vysrážení extraktu vzorku směsí metanolu a etanolu a po jejich hydrolýze kyselinou chlorovodíkovou byla vzniklá glukóza stanovena jodometricky v potravinářství běžnou Steinhoffovou metodou (Davídek 1977) a přepočtena faktorem 0,9 na dextrin. Také ostatní použité metody byly běžné: redukující cukry podle Luffa-Schoorba jodometrickým stanovením  $\text{Cu}_2\text{O}$  vyredukovaného cukru z alkalického prostředí, škrob polarimetricky podle Ewerse po hydrolýze vzorku  $\text{HCl}$  a vyčiření Carrezovými čiridly I. a II. Obsah sacharózy byl stanoven obvyklou metodou podle Thaler a sice polarimetricky po inaktivaci opticky aktivních redukujících cukrů hydroxydem barnatým. Pracovní postupy uvádí klasická potravinářská analytika, např. Janíček, Šandera, Hampl (1967), Davídek (1977), Belitz, Grosch (1992).

Obsah organických látek ve vzorcích byl vajířen jako CHSK (chemická spotřeba kyslíku v  $\text{g O}_2/\text{g suš.}$ ) podle Sedláčka (1978) a z něho byla vypočítána teoretická výtěžnost metanu  $Y_{\text{CH}_4\text{teor}}$  při anaerobní digesci jako hmotnostní množství metanu na hmotnostní jednotku vzorku podle Straky (2003):

$$Y_{\text{CH}_4\text{teor}} = 0,35 \text{ CHSK [l/g]}$$

pro stanovení podmínek tj.  $0^\circ\text{C}$  a tlak  $101,3 \text{ kPa}$

Matematicko-statistické vyhodnocení výsledků bylo nutno provést tak, aby vyhovovala máloprvkovým souborům. V každé ze tří skupin jsem měla k dispozici šest analýz každého parametru a proto bylo výhodné použít způsob Deana a Dixona, který popisuje Eckschlager et. al (1980). K výpočtu intervalu spolehlivosti průměru  $\bar{X}$  při hladině významnosti  $\alpha = 0,05$  je využito rozpětí  $R$  opakovaných analýz ( $4x$ ) a interval spolehlivosti průměru  $L_{1,2}$  se vypočítá ze vztahu:

$$L_{1,2} = \bar{X} \pm K_n R$$

Velikost koeficientu  $K_n$  má pro  $n = 6$  a  $\alpha = 0,05$  hodnotu  $0,40$ .

## 2) Hydrolýza kuchyňského odpadu

Především bylo nutno stanovit hydrolyzovatelnost vzorku. Protože rozsah práce by se rozrostl do nezvládnutelné míry při celkem pracných analýzách všech vzorků, byly všechny následující práce provedeny už jen s modelovým odpadem. Srovnáním tabulky 1 a 2 v kap. Výsledky se lze přesvědčit, že modelový odpad průměru vlastností různých kuchyňských odpadů plně vyhovuje.

Metodu pro stanovení hydrolyzovatelnosti navrhli španělští autoři Rovira a Vallejo (2000, 2002) a velmi jemně ji modifikovali Japonci Shirato



a Yokazawa (2006). Já jsem si vzhledem k rovnoměrnějšímu rozdělení frakcí uhlíkatých látek podle stupně hydrolyzovatelnosti dovolila také velmi jemnou modifikaci této metody v koncentraci kyseliny pro hydrolytický proces a proto celou metodu podrobně popisují:

- 1) 300 mg dokonale homogenizovaného vzorku se v otevřené pyrexové zkumavce smíchá s 20 ml 2,95 M  $H_2SO_4$  (odpovídá 21,35%  $H_2SO_4$ ) a 30 min se zahřívá v sušárně, vyhřáté na 105 °C.
- 2) Po této době se zkumavka nechá ochladit, obsah se usadí, zkumavka se uzavře a centrifuguje se. Po dokonalém vyjasnění se kapalina slije do vzorkovnice označené LP I, k prvnímu zbytku ve zkumavce se přileje 25 ml vody, promíchá se, znovu se odstředuje. Kapalina se opět slije a přidá do vzorkovnice LP I.
- 3) Promytý zbytek se přímo ve zkumavce suší v sušárně při 60°C, pak se do zkumavky přidá 2ml 13 M  $H_2SO_4$  (je 75,92%) a třepe se nejméně 12 hodin (přes noc) při laboratorní teplotě.
- 4) Koncentraci  $H_2SO_4$  je nyní třeba snížit z 13 M na 1M, tedy ze 75,92% na 10,1% a protože hustota 75,92% v  $H_2SO_4$  je 1,68, pak z 2 ml 13 M  $H_2SO_4$  ve zkumavce je nutno přidat 24 ml destilované vody.
- 5) Opět se přímo ve zkumavce hydrolyzuje 3 hodiny při 105°C. Musí se občas (3-5x) během této doby obsah zkumavky protřepat.
- 6) Po hydrolyze se obsah zkumavky nechá usadit, kapalina se slije, odstředí se s promývací vodou (25ml) supernatant se slije spolu s jeho prvním podílem do vzorkovnice, označené LP II.
- 7) Odstředěný zbytek ve zkumavce se zředí 25 ml vody, rozmíchá se, znovu se odstředí přímo ve zkumavce, supernatant se přidá do vzorkovnice LP II.
- 8) Zbytek ve zkumavce se vysuší v sušárně při 105°C.
- 9) Stanoví se obsah uhlíku jako celkový uhlík v LPI a LP II a v suchém zbytku.
- 10) Celková suma uhlíku stanovená v celkové hmotnosti všech třech vzorků se položí rovna 100%. Vypočítá se % uhlíku z tohoto množství v LPI, LP II a ve zbytku, označeném souhlasně s autory metody RP.

Po stanovení hydrolyzovatelnosti byla provedena reálná hydrolyza a zředěnou HCl, ale když se ukázalo, že výsledný produkt je znečištěn rozkladnými produkty přítomných hemicelulóz, orientovala jsem se výhradně na enzymatickou hydrolyzu.

Enzymatická hydrolyza modelového kuchyňského odpadu byla provedena s koncentrací substrátu 5% sušiny termostabilní analýzou firmy NOVOZYMES, Dánsko, typ TERMAMYL 300L v množství 1% roztoku enzymu (dodán výrobcem). Při 95°C a době hydrolyzy 60 minut. Průběh hydrolyzy byl sledován podle konverze ve vzorku přítomného škrobu na

redukující cukry klasickou metodou podle Luffa a Schoorla (Davídek 1977). Z odparku etanolového extraktu na řídký sirup (ze 100ml na 30 ml) a čiření čiřidly Carrez I a Carrez II a zředění na 250 ml vodou se mísí alikvótní část tohoto roztoku (25 ml) vzorku s měďnatým Luffovým roztokem v obj. poměru 1:1, vaří se 10 minut pod zpětným chladičem, po ochlazení se přidají 3 g KJ, 25 ml 25% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a roztok se ihned titruje 0,1 M roztokem thiosíranu sodného do slabě žlutého zbarvení. Přidají se 3 ml 2% roztoku škrobového mazu a dotitruje se do vymizení modrého zbarvení. Stejně se provede slepý pokus. Z rozdílu spotřeb se podle tabulky určí obsah glukózy a fruktózy podle tabulky metody Luffa a Schoorba.

### 3) Klasická anaerobní digesce

K sledování klasické anaerobní digesce jsem pro srovnání použila kromě vzorku modelového kuchyňského odpadu také jeden vzorek reálného kuchyňského odpadu z kategorie “školní jídelny”, čtvrtletí odběru 2 (duben – červen) a dále vzorek standardního čerstvého substrátu z bioplynové stanice Hosín, který je směsí kukuřičné siláže, travní senáže a kejdy skotu.

K práci jsem použila aparaturu firmy Merck, OXI-TOP CONTROL, určenou právě k tomuto účelu, i když je odborníky velmi kritizována. Příčiny neúspěchu nebo malé reprodukovatelnosti výsledků této metody nejsou nedostatky metody samotné, ale neochota pracovníků s ní pracujících podřídit se zdoluhavým a pracným postupům, zajišťujících řádnou homogenizaci a správný odběr vzorků. Navážky při této metodě jsou opravdu velmi malé a způsoby běžného odběru vzorků, obvyklé v běžné praxi provozních potravinářských a zemědělských laboratoří skutečně nestačí. Při správném odběru a homogenizaci vzorku lze využít ohromné kapacity zařízení (současně by bylo možno sledovat až 360 analýz). Problémy mohou být spíše s cenou zařízení – komplet stojí kolem 3,6 mil. Kč.

Ve všech zkoušených materiálech jsem použila chemickou spotřebu kyslíku CHSK (Sedláček 1978) a z ní vypočítala teoretickou výtěžnost metanu vyjádřenou jako hmotnostní množství metanu na hmotnostní jednotku substrátu podle Straky et al. (2003).

$$Y_{CH_4\text{teor}} = 0,25 \text{ CHSK } [g/g]$$

Protože materiály měly nezanedbatelné množství dusíku a síry, provedla jsem korekci teoretické výtěžnosti metanu odečtením CHSK spotřebovaného na redukci dusíku a síry, tedy podle upravené rovnice

$$Y_{CH_4\text{teor}} = 0,25 (\text{CHSK} - \text{N} - \text{S}) [g/g] \quad (\text{CH}_4, \text{ substrát}),$$

kde N je kyslíkový ekvivalent dusičnanového a dusitanového dusíku

$$-2, 86(\text{NO}_2^- - \text{N} + \text{NO}_3^- - \text{N}) \quad [\text{g/g}] \quad (\text{O}_2, \text{CHSK})$$

a S je kyslíkový ekvivalent síry

$$=2 (\text{S}_{\text{tot}}) \quad [\text{g/g}] \quad (\text{O}_2, \text{CHSK})$$

Uvedené koeficienty mají empirický charakter a podrobnosti uvádí Straka (2003).

Substrátovou produkci metanu  $V_{\text{CH}_4\text{S}}$  (objem vyprodukovaného metanu ( $V_{\text{CH}_4\text{C}}$ ) po odečtení endogenní produkce metanu ( $V_{\text{CH}_4\text{e}}$ ) inokulem) jsem stanovila na aparatuře Oxi Top Control Merk, s měřicími hlavicemi s piezoelektrickým tlakovým čidlem s infračerveným rozhraním, přes které je možná komunikace s kontrolérem OC 100 nebo OC 110, které mohou spravovat až 100 měřících hlavic. Dokumentaci lze uskutečnit prostřednictvím programu ACHAT OC ve spojení s PC nebo termotiskárnou TD 100. Měřicí hlavice uloží do své paměti až 360 datových vět, které je možno v kontroléru graficky zobrazit. (Firma dodává i levnější verzi zařízení s manuální obsluhou hlavic)

Při výpočtu vycházím ze stavové rovnice:

$$n = p \frac{V}{R},$$

kde  $n$  = počet molů plynu,  $V$  = objem [ml],  $P$  = tlak [hPa],  $T$  = teplota [°K],  
 $R$  = plynová konstanta 8,134 J/mol °K

a provedeme výpočet molů  $\text{CO}_2$  a  $\text{CH}_4$  v plynné fázi fermentačních lahví:

$$n_{\text{CO}_2\text{CH}_4} = (\Delta p \cdot V_g / RT) \cdot 10^{-4} \quad \Delta p = p_1 - p_0$$

$p_0$  = tlak na počátku

Fermentace při 35°C a nepřetržitým mícháním lahví v termostatu probíhá 60 dní, tlakové rozmezí snímacích lahví je 500 – 1350 kPa a časový interval snímání tlakových změn 4,5 min. Ukončení anaerobní fermentace nastává vstříknutím 1ml 19% HCl injekční stříkačkou přes gumový uzávěr lahve do substrátu. Okyselením dojde k vytěsnění  $\text{CO}_2$  z kapalné fáze fermentační lahve. Po 4 hodinách je proces ukončen. Vypočítá se počet molů  $\text{CO}_2$  z kapalné fáze:

$$n_{\text{CO}_2\text{l}} = \{[p_2 (V_g - V_{\text{HCl}}) - p_1 V_g] / RT\} \cdot 10^{-4}$$

Následuje injektáž 1 ml 30% KOH do pryžového zásobníku v druhém tubusu fermentační lahve. Po 24 hodinách je sorbce CO<sub>2</sub> z plynné fáze lahve ukončena a z poklesu tlaku v lahvi lze počítat celkový počet molů CO<sub>2</sub> v plynné a kapalně fázi:

$$n_{\text{CO}_2, \text{g}} = \{ [p_3 (V_g - V_{\text{HCl}} - V_{\text{KOH}}) - p_2 (V_g - V_{\text{HCl}})] / RT \} \cdot 10^{-4}$$

kde:  $\Delta p$  = rozdíl tlaků [hPa]

$V_g$  = objem plynového prostoru fermentační lahve [ml]

$p_1$  = tlak plynů před aplikací HCl [hPa]

$p_2$  = tlak před aplikací KOH [hPa]

$p_3$  = tlak plynů po aplikaci KOH [hPa]

$R$  = plynová konstanta = 8,134 J/mol °K

$T$  = absolutní teplota = 273, 15 + X °C

$V_{\text{HCl}}$  = objem přidané HCl [ml]

$V_{\text{KOH}}$  = objem přidaného KOH [ml]

Z výsledků lze snadno vypočítat počet molů CO<sub>2</sub> v plynné fázi a odečtením od  $n_{\text{CO}_2 \text{ g CH}_4}$  počet molů vyprodukovaného metanu:

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

Celkový počet molů plynů transportovaného uhlíku:

$$n_{\text{CO}_2 \text{ g CH}_4} + n_{\text{CO}_2 \text{ l}} = n_{\text{celk}}$$

Jako kapalně medium používáme Baumannův roztok A+B v deionizované vodě s pH =7, 0 (Süssmuth et al. 1999).

A: (v 1000ml H <sub>2</sub> O)	B: (v 1000ml H <sub>2</sub> O)
5,44g KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	2,19 g CaCl <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O
6,97g K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2,03 g MgCl <sub>2</sub> . 6 H <sub>2</sub> O
10,70g NH <sub>4</sub> Cl	0,4 g FeCl <sub>2</sub> .4 H <sub>2</sub> O
6,3 mg MnCl <sub>2</sub>	
1,0 mg ZnCl <sub>2</sub>	
0,6 mg CuCl <sub>2</sub>	
0,2 mg Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> . 2 H <sub>2</sub> O	
12,2 mg Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6 H <sub>2</sub> O	
1,0 mg NiCl <sub>2</sub> .6 H <sub>2</sub> O	
1,0 mg Na <sub>2</sub> SeO <sub>3</sub>	

Standardní přídavek inokula odpovídá zhruba 0,3% obj. (vodný kal z anaerobní nádrže fermentoru). Místo Baumannova roztoku je možno použít hotovou živnou sůl fy Merck pro tuto aparaturu.

Pracovní podrobnosti jsou uvedeny v pracích mého školitele z minulých let (Kolář et al. 2003, 2006), práce s aparaturou Oxi Top Control popisuje podrobně Süßmuth et al. (1999).

Výtěžnost metanu byla vypočítána ze substrátové produkce metanu  $V_{CH_4S}$  dělením počátečním množstvím přidaného substrátu:

$$Y_{CH_4g} = \frac{(V_{CH_4C} - V_{CH_4e})}{S} = \frac{V_{CH_4S}}{S} \quad [l/g]$$

$V_{CH_4C}$  = výtěžnost metanu C-zdroje

$V_{CH_4e}$  = výtěžnost metanu přidaného inokula

S = množství substrátu na počátku

Práce jsem doplnila stanovením anaerobní rozložitelnosti zkoušených materiálů. Využila jsem k tomu způsobu vyhodnocení podle organického uhlíku. Rozložitelnost je dána vztahem:

$$D_c = \frac{C_g}{C_s} \times 100 \quad [\%]$$

kde  $C_g$  je obsah uhlíku v plynné fázi na konci testu metanogenní aktivity a zjistí se podle rovnice:

$$C_g = \frac{12pV_{CH_4S}}{RT}$$

kde p = tlak

$V_{CH_4S}$  = substrátová produkce metanu

R = plynová konstanta

T = teplota  $[^{\circ}K]$

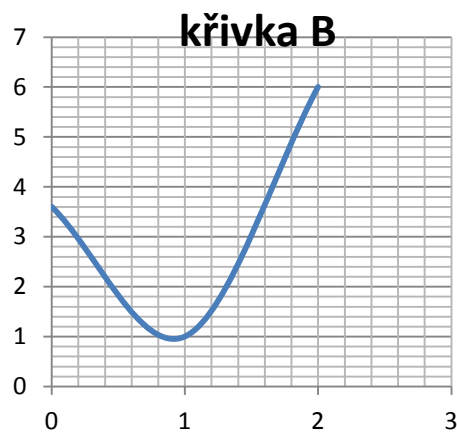
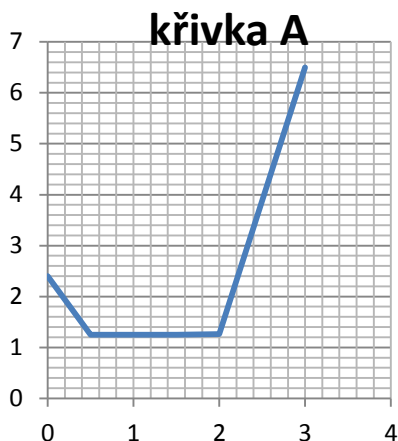
$C_s$  je obsah organického uhlíku substrátu přidaného na počátku testu.

K matematicko-statistickému vyhodnocení analytických výsledků včetně výpočtu intervalu spolehlivosti průměru byl použit Lordův test a další metody, vhodné pro máloprvkové soubory a vycházející z rozpětí R paralelních stanovení (Sachs 1974)

#### 4) Výběr metody k transformaci kuchyňského odpadu na ionex

Nejprve bylo nutno z množství různých metod na stanovení iontovýmenné kapacity vybrat metodu, která by byla rychlá, celkem spolehlivá, byla univerzální a necitlivá na reakční podmínky, dále byla levná a hlavním požadavkem bylo, aby byla schopna dát informaci, zda naměřená hodnota sorpční kapacity je hodnota jen iontovýmenné kapacity, nebo částečně iontovýmenné kapacity i sorpční kapacity či je to jen hodnota sorpční kapacity. I když se v praxi tyto pojmy příliš nerozlišují, význam mají zcela diametrálně odlišný: Iontová výměna probíhá kategoricky bez změny náboje. Při fyzikální sorpci dochází k změně náboje nebo alespoň hodnoty tohoto náboje. Chemická sorpce je spojena se změnou součinu rozpustnosti a proto je patrná. Rozdíl mezi iontovou výměnou a fyzikální sorpcí většina metod zastírá. Po mnoha zkouškách s výběrem metod pro stanovení kationtové výměnné kapacity – metody podle Bascoruba, podle Melicha, podle Gillmana (Zbíral 1995) se ukázalo, že nejlépe vyhovuje stará Sandhoffova konduktometrická metoda (1953), kterou popisuje Hraško (1962). Je založena na tomto principu: Vodíkové ionty málo disociovaných částic ionexu jsou při titraci neutralizovány  $\text{OH}^-$ , přičemž vzniká málo disociovaná voda a kovový kationt se sorbuje do míst, původně obsazených vodíkem. Při tomto procesu se vodivost suspenze ionexu prakticky nemění. Před dosažením bodu ekvivalence začne vodivost stoupat, protože se začíná uplatňovat už silnější disociace téměř nasyceného ionexu. V okamžiku úplného nasycení ionexu se začnou uplatňovat ionty titračního roztoku (louhu) a vodivost začne prudce stoupat. Množství titračního roztoku, které odpovídá průsečíku téměř vodorovné či jen mírně stoupající části křivky s jejím prudce stoupajícím ramenem, udává množství titračního roztoku potřebné k úplnému nasycení ionexu, t.j. jeho iontovýmennou kapacitu  $T$  (někdy označovanou také jako kationtová výměnná kapacita). Význam této metody je v tom, že jde-li o iontovou výměnu (je-li zkoumaná hmota ionex) vždy jsou dobře patrné dvě větve titrační křivky. Jestliže materiál není ionex, ale jen sorbent (neprobíhá na něm iontová výměna, ale jen fyzikální sorpce) má konduktometrická křivka hyperbolický tvar. Zřejmé je to z obr. 11, kde A je konduktometrická titrační křivka ionexu, B je konduktometrická titrační křivka sorbentu.

Obr. 11: Konduktometrická titrační křivka ionexu a sorbentu



Vlastní stanovení je velmi jednoduché a rychlé:

Vzorek ionexu se přelije 100ml vody v takovém množství, aby hodnota T odpovídala zhruba 1 mmol.chem.ekv.  $H^+$ . Ionex se uvede do  $H^+$ - cyklu okyselením suspenze 20ml HCl 1:1, po promíchání se zfiltruje a promývá vodou na filtru tak dlouho, až filtrát nereaguje s roztokem  $AgNO_3$  bílým zákalem na chlór. Vzorek se vodou spláchne do vodivostní nádoby, objem vody se doplní na 100-150ml a za stálého míchání na elektromagnetické míchačce se titruje v 1 minutových intervalech po 0,2 ml roztokem 0,2 N  $Ba(OH)_2$ , t.j. 0,1 M  $Ba(OH)_2$ . Současně se v prostoru vodivostní nádoby zaznamenává vodivost roztoku.

Výběr měřící metody k měření iontovýmenné kapacity mých produktů jsem tedy provedla a je ještě nutno z množství různých návrhů (většinou starých patentů německých firem IG Farben, Permutit AG a dalších z doby druhé světové války) vybrat metodu k transformaci mého modelového kuchyňského odpadu na ionex a tento ionex otestovat.

Nejvíce mne zaujala reakce, kterou popsal nestor české organické chemie, profesor Votoček už roku 1912: "glykósy, t.j. redukující cukry, zahřívány se silnými, neoxidujícími minerálními kyselinami (HCl či  $H_2SO_4$ ) v náležitém zředění, se hluboce rozkládají, dehydratují a vylučují značné množství černé hmoty, tak zvaných látek huminových. Vedle toho vzniká při tom z aldopentóz (na př. arabinósy) značné množství furalu. Své tvrzení zopakoval prof. Votoček znova v roce 1949 v třetím vydání své velké Chemie organické, díl první (Votoček 1949). Kadlec (1953) považuje za vhodné použít pro tuto reakci buď zředěné  $H_2SO_4$ , nebo koncentrovanou HCl. Z cenových i bezpečnostních důvodů jsem se rozhodla pro různá zředění  $H_2SO_4$  a různé doby varu při zvýšeném tlaku 200kPa (což odpovídá necelým 2 atm) v autoklavu.

Ve všech případech jsem tmavé, amorfni, hnědo-černé kaly získala, ale po jejich izolaci a čistících operacích jsem dospěla k šokujícímu zjištění, že tyto produkty mají určité sorpční schopnosti, ale žádnou

iontovýměnnou kapacitu, čili ionexy to nejsou! K práci jsem použila jen vzorky enzymaticky hydrolyzovaných kuchyňských odpadů, které měly dostatek škrobu a tedy po hydrolyze dostatek redukujících cukrů na tvorbu huminových látek.

Po tristním zjištění, že tato jednoduchá a slibná cesta k ionexům huminového typu nevede, musela jsem se obrátit k starým německým patentům.

Po orientačním hledání vhodné transformace organické odpadní hmoty a ověření dlouhé řady produktů se ukázalo, že jedinou schůdnou cestou je kyselá hydrolyza kuchyňských odpadů podobně, jako u zkoušeného návrhu prof. Votočka, ale získané hnědočerné kaly je nutno ještě sulfonovat. Jako jediný se mi osvědčil tento postup: Předúprava vzorku k sulfonaci huminových látek na vzduchu vysušených z Votočkoví reakce se zředěnou  $H_2SO_4$  (1:6) při 200kPa a varem po dobu 30 minut. Vlastní sulfonace probíhá oleem s 20% vodného  $SO_3$  v trojnásobném objemovém přebytku za katalytického působení 0,01% fluoridu boritého. Následuje dekantace a promývání vodou.

Výroba tohoto ionexu, který stejně jako převážná většina jiných výrobních postupů ze slavných německých patentů, je založena na sulfonaci. Ionexy měly sloužit jako levné měniče k změkčování vody pro parní kotle. Jiné výrobní principy, založené na oxidaci, termickém štěpení, aktivaci po pyrolytickém zpracování a další daly jen nevýznamné hodnoty iontovýměnné kapacity, surovinou sice mohly být nejrůznější organické materiály, ale výsledky byly téměř žalostné. Je až překvapující, že tak významné německé firmy měly výrobní postupy na tak málo účinné produkty ve vlastnictví.

Jeden z bývalých rektorů Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, který byl světovým specialistou na katalýzu a nositelem státní ceny za vývoj molybdenových katalyzátorů, byl svého času donucen věnovat se rozvoji zemědělství, ačkoliv tomuto oboru vůbec nerozuměl. V sedmdesátých letech minulého století začal experimentovat s přidáváním sulfitových výrobků do kompostů. Vyrobené komposty sice byly k nepotřebě, protože lignosulfonany neoxidovaly a nemineralizovaly na  $SO_4^{2-}$ , jak se předpokládalo, ale částečně mikrobiálně redukovaly přebytkem labilní organické hmoty na siřičitany a sulfidy. V kyselejší půdě takové komposty uvolňovaly vše zabíjející  $SO_2$  a sulfan. Při fermentaci se ale tyto komposty zahřívaly zřetelně více a i iontovýměnná kapacita produktu byla uspokojivá, zřejmě vznikalo více humusu, pro který je iontová výměna typická. Tento efekt způsobily v sulfitových vyluzích přítomné cukry, které silně aktivovaly mikrobiální činnost při fermentaci kompostu. V mém enzymatickém zhydrolyzovaném kuchyňském odpadu je z množství škrobu značné množství cukrů, které by se daly využít stejným způsobem. Proto jsem se pokusila o výrobu ionexu z kuchyňských odpadů přirozenou cestou, kompostováním podle všech



optimalizačních zásad a z labilního organického materiálu v němž hlavním zdrojem energie pro mikroorganismy fermentačního procesu jsou cukry z enzymaticky hydrolyzovaného kuchyňského odpadu.

Recepturu směsi ke kompostování jsem připravila takto: Základní snadno rozložitelnou organickou hmotu jsem připravila jako jemně drcenou směs odpadu ze zpracování zeleniny, sena jetele lučního, slámy, zahradní písčitohlinité zeminy, materiálu z drtiče větví (pro lepší provzdušnění), modelového kuchyňského odpadu a enzymaticky hydrolyzovaného kuchyňského odpadu v hmotnostním poměru 3:2:1:11:1,5:0,5 = (10). Tuto základní směs jsem obohatila 10% uleželého hnoje a 5% jílové zeminy, aplikované ve formě vodní suspenze, homogenizované ve stavební míchačce, a 5% mletého  $\text{CaCO}_3$  (z obavy před okyselením účinkem vyšší koncentrace cukrů.) vztaženo na 100% hmotnosti základní organické směsi. Analýzou celkové směsi ke kompostování jsem neprovedla pro C a N celkový, ale jako  $C_{\text{hws}}$  a  $N_{\text{hws}}$  ve výluhu 0,01 M  $\text{CaCl}_2$  za varu z obavy před vyšší koncentrací vodorozpusného uhlíku v přítomných sacharidech. Poměr C: N = 20 jsem nastavila močovinou s 50% N a celkový fosfor v sušině jsem upravila superfosfátem tak, aby obsah P v sušině byl 0,3%. Obě hnojiva jsem aplikovala v závlivkové vodě. Velkou pozornost jsem věnovala obsahu vody. Nastavila jsem ji ve výchozí směsi na 50% její retenční vodní kapacity a denně jsem ji hmotnostně kontrolovala. Protože jsem si nemohla dovolit velký kompost, který by dobře hospodařil s teplem, musela jsem pro svých 68 kg kompostu hledat řešení, které by zabránilo neúnosným ztrátám tepla, rychlé ztrátě vody a nerovnováze mezi  $\text{CO}_2$  a  $\text{O}_2$  v atmosféře kompostu. Realizace byla provedena využitím klimatizovaného rotačního bioreaktoru, který udržoval teplotu 28°C a relativní vlhkost 90%. Homogenizace byla zajištěna otočným pohybem (0,5 ot/min), větrání bylo zajištěno pomalou výměnou vzduchu (16l/hod), ve kterém byl zvýšen obsah kyslíku připouštěním 250 ml kyslíku/hod při laboratorní teplotě 21°C a naměřeného normálního tlaku 720-770 mmHg sloupce.

Zařízení, které pro mne zajistili a obsluhovali moji němečtí kolegové v Německu, jsem bohužel mohla obsadit jen na 8 týdnů. To zajisté nepříznivě ovlivnilo mé výsledky. Fermentovaný kompost jsem už pak jen nechala dozrávat uložený v obyčejném velkém inkubátoru při 28°C po dobu 10 měsíců, kdy ošetřování bylo omezeno jen na případné doplnění malé ztráty vody a nepravidelné promísení směsi. Z obavy, že čas na transformaci organické hmoty sice stačil na destrukční procesy organické hmoty, ale nikoliv na syntézy, které vedou ke vzniku humusových látek, tedy na humifikaci materiálu, dala jsem můj produkt po desetiměsíční inkubaci v inkubátoru do prodyšného hrubě tkaného propylenového pytle a nechala jsem ho umístit do středu hromady dobře vedeného kompostu Komunálních služeb Tábor v Roudné na dobu dalších 6 měsíců. Tento kompost byl v podstatě pokusný, kompostovaly se biodegradabilní

komunální odpady, zaznamenávala se přibližně teplota při fermentaci a zní bylo patrné, že kompost opravdu zraje. Já jsem svým materiálem do něj vstoupila až ve stadiu, kdy teplota vnitřní hromady, v místě umístění mého materiálu, byla 22°C.

Získala jsem tedy dva produkty, jejichž základem byl enzymaticky zhydrolyzovaný celulózo-škrobnatý modelový kuchyňský odpad:

- 1) První vzorek, který dále označuji jako vzorek S (sulfonovaný) byl nejprve přeměněn hlubokou destrukcí minerální kyselinou podle Votočka na hmotu, jejíž redukující cukry byly přeměněny na huminové látky. (Jsou to opravdu huminové látky? Prosím čtenáře, aby laskavě nalistoval diskusi.) Tato hmota byla sulfonována klasickým způsobem.
- 2) Druhý vzorek jsem označila jako vzorek K (kompost). Zde jsem se snažila obejít náročné, drahé a také pracovní velmi nebezpečné operace přirozenou cestou a vytvořit běžný humus, který je pro půdu ideálním ionexem, pečlivým kompostováním běžné kompostové směsi, v níž měly pomoci prudkému rozvoji mikroorganismů při fermentaci jednoduché cukry, uvolněné enzymatickou hydrolýzou škrobu kuchyňského odpadu. Zde tedy nebyla uplatněna Votočkova reakce.

##### **5) Výběr metody k hodnocení kvality a kvantity iontovýměnně aktivního materiálu: ionexu, ale i půdního humusu a také jejich směsi v půdě.**

Prosím laskavého čtenáře, aby nahlédl do kapitoly diskuse, kde řeším tuto těžkou a ožehavou otázku, co je vlastně kvalitní humus a jak jeho kvalitu měřit, otázku, která trápí zkušené pedology a agrochemiky dodnes a tím spíše mne, nezkušenou doktorantku, která pedologem vůbec není. Bohužel osud mne postavil do situace, že tento těžký problém řešit musím, chci-li splnit cíl své doktorské disertační práce. Proto se všem renomovaným pedologům a agrochemikům omlouvám, nechci se vnučovat do jejich oborů, chci jen zodpovědět otázku, zda kuchyňský odpad zpracovaný dle mého návrhu může přirozenému humusu v půdě pomoci či nikoliv a jak lze oba tyto ionexy srovnat. Ještě jednou se omlouvám.

První zásadou je, že základní vlastností humusu je jeho iontovýměnná kapacita, bez ohledu na to, jakou má sorpční kapacitu. Hodnotit jeho elementární složení, poměr C: N, obsah živin (N,P,K,S,Ca,Mg) je podle mého názoru jen ilustrativní činnost, vždyť mineralizace humusu je velmi pomalá (FK asi 80 let, HK asi 5000-8000let) a proto je zřejmé, že rostlinné živiny z hlediska délky lidského života stejně neuvolní!

Druhou zásadou je, že ionexy i humus musíme hodnotit vždy v přirozeném půdním prostředí. Jakákoliv izolace, extrakce atd. iontovýměnné vlastnosti mění.

Třetí zásadou je to, že nemůžeme spoléhat na látkové moderní spektrální analýzy, např. DRIFT, NIRS i  $^{13}\text{C}$ NMR spektroskopii, která je nenahraditelná při vědeckém studiu chemické struktury frakcí půdní organické hmoty, umožňuje sice práci s půdními vzorky bez destrukčních úprav, ale konkrétní data o velikosti a charakteru iontové výměny nám dát nemůže. (Baldock et al. 1992).

Kvalita iontové výměny humusu v půdě jako stanovení iontovýměnné kapacity organického podílu půdy navrhl už v roce 1962 Hraško (Hraško 1962). Použil tehdy k vlastnímu stanovení metodu Mehlistorre, ale je možné použít i jiné metody (Zbírál 1995) a nejpohodlnější je již uvedená Sandhoffova konduktometrická metoda.

Princip Hraškovy metody je jednoduchý: stanoví se iontovýměnná kapacita půdního vzorku, zahrnující iontovýměnnou kapacitu humusového i nehumusového iontovýměnně aktivního materiálu, tedy i minerální koloidní půdní frakce. Pak se organický podíl opatrně rozloží  $\text{H}_2\text{O}_2$  a z rozdílu obou hodnot se vypočítá iontovýměnná kapacita organického podílu. Metoda upadla do zapomnění, mě se ale velmi osvědčila. Při pokusech s ionexy byla nejen dobře reprodukovatelná, ale také překvapivě přesná a správná. Je jen nebezpečná. K navážce jemnozemě půdního vzorku (asi 5g) se přidá 4-5 kapek kyseliny octové a 15 ml 15-30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Kádinka se zahřeje ve vodní lázni až do začátku reakce, t.j. vývoj bublinek kyslíku. Z vodní lázně ihned odstavíme a počká se tak dlouho, dokud vývin plynu pokračuje. Při příliš bouřlivé reakci se musí kádinka s oxidovanou zeminou chladit studenou vodou nebo vřazovat do obsahu malé kousky ledu. Po skončení reakce se zahřívá na vodní lázni do úplného ukončení vývinu plynu. Pak se na vodní lázni obsah kádinky odpaří v porcelánové misce do sucha a celý postup se ještě 2x opakuje. Po posledním odpaření do sucha udržujeme vzorek v  $\text{H}^+$  - cyklu v 0,05 M HCl a stanovíme v něm pro nás obvyklým způsobem iontovýměnnou kapacitu.

Nebezpečí exploze omezíme nižší koncentrací  $\text{H}_2\text{O}_2$  (nesmí ale klesnout pod 15%!), ale pak musíme postup vícenásobně opakovat. To proces velmi prodlužuje. Zkušený chemik proto dává přednost pohotovému a účinnému chlazení ledem.

Stanovení kvality iontové výměny v půdě se zatím neprovádí. Místo toho se zjišťuje kvalita humusu a usuzuje se, že čím je lepší kvalita humusu, tím je lepší kvalita iontové výměny. To je ale velmi schématické a většinou mylné tvrzení! Na kvalitu se usuzuje z poměru huminových kyselin a fulvokyselin HK: FK, nebo ze stupně kondenzace aromatických jader humusových kyselin (tzv. barevný kvocient  $Q_{4/6}$ , t.j. poměr absorbcí alkalického výluhu při 465 o 665 m $\mu$  či podobné vlnové délce)

či z hodnot DRIFT a NIRS spektroskopie. To vše má k charakteru iontové výměny, t.j. kvality iontové výměny, vztah zcela minimální – viz Diskuse.

Já se domnívám, že ionex v půdě musí mít schopnost nejen ionty vyměňovat v dostatečné míře (čili je důležitá jeho iontovýměnná kapacita), ale také uvolňovat je do půdního roztoku tak, aby nebyly upřednostňovány ionty různého mocenství. Z teorie vyplývá, každý ionex váže nejlépe ty ionty, které mají nejvyšší mocenství.

Obrovská výhoda půdního humusu proti všem přirozeným i syntetickým ionexům od zeolitů po nejvýkonější organické iontoměniče je v tom, že tuto obecnou zákonitost velmi rasantně zmírňuje, takže mají naději pro sorpci i jednomocné kationty proti dvojvalentním a že dokonce i železo a hliník v kyselých půdách nezpůsobí irreverzibilní obsazení výměnných míst humusu. Moderní ionex (v menší míře ale i přirozené měniče, zeolity) se chová jinak: snadno sorbuje výšemocné ionty, snadno desorbují jednovalentní. Pro potřeby rostlin je tato výměna iontů nevhodná. Proto je důležitá selektivita iontové výměny v půdě jako obraz její kvality. Je dána hodnotou selektivního koeficientu, t.j. poměru sorbovatelnosti jednomocného a dvojmocného (nebo trojmocného) kationtu.

V analytice ionexů pro průmyslové účely je sledování selektivity iontové výměny zcela běžnou záležitostí. Do zemědělské analytiky pro hodnocení humusu jako ionexu ji poprvé už před léty adoptoval a upravil můj školitel, bohužel publikoval analytický postup jen v češtině a pouze v jediném vědeckém časopise (Rostlinná výroba), v detailech se orientoval na Sborník tehdy mladé mateřské fakulty a tak není divu, že metoda zcela upadla do zapomnění (Kolář 1966, 1967, 1974a, 1974b, 1975.) V ionexové technice se úspěšně používá dodnes. Já jsem tuto metodu použila proto, že umožňuje ve spojení se stanovením kationtové výměnné kapacity určit iontovýměnnou kapacitu jakéhokoliv ionexu, tedy i půdního humusu, ale i jeho kvalitu, vyjádřenou koeficientem iontové selektivity. Ten je obrazem reálné situace při dané iontové výměně, dává informaci nejen o sorbci, ale i desorbci v systému. Ve spojení s Hraškovou metodou (Hraško 1982) stanovení iontovýměnné kapacity organického podílu půdy umožňuje studium iontové výměny v půdě bez nutnosti měnit charakter humusových kyselin jejich izolací z půdního vzorku. U vzorků byly zjištěny koeficienty selektivity  $K_A^B$  pro výměnu,  $Ca^{2+} \leftrightarrow Na^+$ ,  $Ca^{2+} \leftrightarrow H^+$  po předchozím vymytí výměnných kationtů 0,1 N HCl a uvedení do  $Ca^{2+}$  cyklu 10% roztoku  $CaCl_2$  s následujícím promytím destilovanou vodou. Experimenty byly provedeny při teplotách 15°C, 60°C, 80°C a ze zjištěných hodnot byla vypočítána změna volné energie  $\Delta F$ , změna entalpie  $\Delta H$  a změna entropie  $\Delta S$ . Studium iontovýměnných procesů bylo provedeno s roztoky chloridů vyměňovaného a vyměňujícího iontu při iontové síle  $I = 0,15$  (Antipov-Kratajev, Antipova-Karatajeva 1939), koncentrace iontů v rovnovážných roztocích byla zjišťována chelatometricky ( $Ca^{2+}$ ), acidometricky ( $H^+$ ) a

plamenofotometricky ( $\text{Na}^+$ ). Na 10g zeminy bylo použito 200ml výchozích směsných roztoků, jejichž koncentrace podle složení byla 24,5 mval/l. Doba ustavení rovnováhy byla 3 dny při každodenním 8 hodinovém třepání.

Koeficient selektivity  $K_A^B$  vyjadřuje podíl sorbovatelnosti iontu A k iontu B, jehož sorbovatelnost na daný půdní vzorek je rovna 1 (Štamberg, Rádl 1962). Je závislý především na charakteru iontů, na mineralogickém a chemickém složení koloidní půdní frakce, zvláště na kvalitě a obsahu humusu (Vozbuckaja 1964). S obsahem humusu se zpravidla selektivita zvyšuje (Antipov-Karatajev 1939). To proto, že minerální frakce vystupuje jako povrchový ionex, pro který je charakteristická nízká selektivita (Černescu 1973).

Koeficient selektivity  $K_A^B$  při iontové výměně a je dán rovnicí Nikolského pro ionty stejné valence

$$\frac{g_A}{g_B} = K_A^B \frac{c_A}{c_B}$$

$g_A, g_B$  = množství poutaných kationtů v mval na 100g zeminy,

$c_A, c_B$  = koncentrace iontů stejné valence v rovnovážném roztoku v mval/l nebo na ionty různé valence

$$\frac{g_N}{\sqrt{g_P}} = K_N^P \frac{c_N}{\sqrt{c_P}}$$

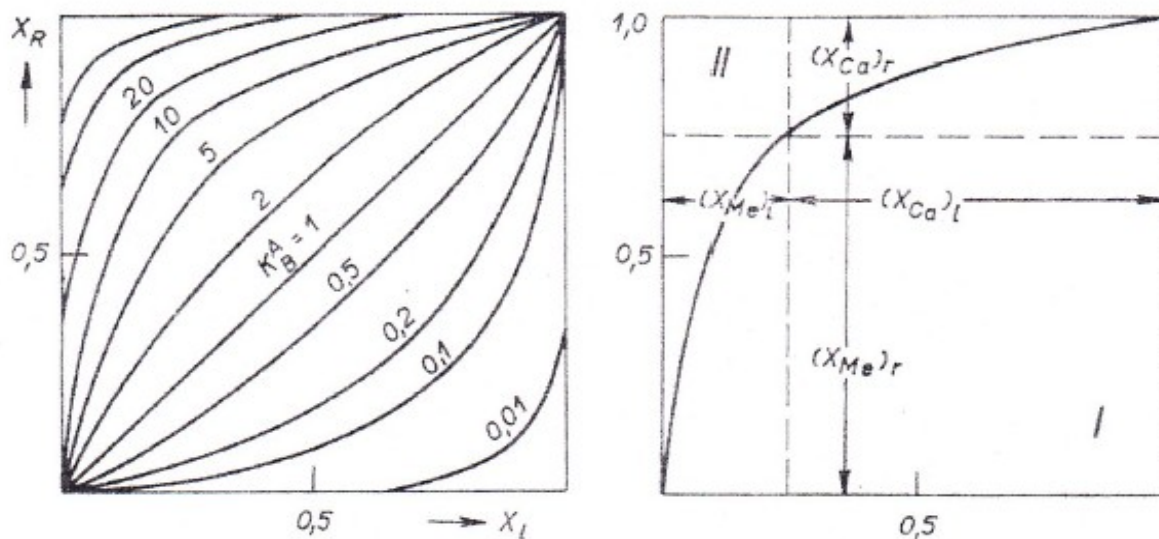
N = jednovalentní kationt,

P = dvouvalentní kationt.

Obecně pro výměnu s a t valentních kationtů má Nikolského rovnice tvar (Nikolskij 1939)

$$\frac{\frac{1}{g_{S^s}}}{\frac{1}{g_{T^t}}} = K_S^I \frac{\frac{i}{c_{S^s}}}{\frac{1}{c_{T^t}}}$$

S, T = dvojice iontů při výměně



Obr. 12. Baumann – Eichhornův nomogram

Obr. 13. Stanovení koeficientu selektivity  $K_A^B$  pro výměnu  $Me^+ \leftrightarrow Me^{2+}$  ve čtvercovém diagramu pro  $CaR + Me^{2+} \leftrightarrow MeR + Ca^{2+}$

Prakticky se koeficient selektivity stanoví graficky ze závislosti poměru koncentrací rovnovážných roztoků  $\frac{c_A}{c_B}$  na ose x a hodnot  $\frac{1}{g_B}$  na ose y jako směrnice přímky. Ta odpovídá  $\frac{K_A^B}{g}$ . Na ose y vytne přímka úsek  $\frac{1}{g}$ , a protože  $g = (g_A + g_B)$ , lze graficky zjistit iontovýmennou kapacitu 100g zeminy pro sledovanou dvojici kationtů i koeficient selektivity  $K_A^B$ .

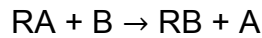
Koeficient selektivity je možno zjistit také z čtvercového rovnovážného diagramu, který vyjadřuje závislost iontového zlomku vyměňujícího nebo vyměňovaného iontu v zemině na zlomku téhož iontu v rovnovážném roztoku. K vyhodnocení čtvercového rovnovážného diagramu lze použít Bauchmann-Eichhornových nomogramů (Baumann, Eichhorn 1947) nebo hodnotu  $K_A^B$  zjistit měřením ploch I a II ve čtvercovém diagramu dělením plochy I plochou II.

Postup byl již dříve ověřen při stanovení  $K_A^B$  iontové výměny na popílcích (Kolář 1966, 1967). Doporučuje se rovněž sestavení čtvercových rovnovážných diagramů z procentického vyjádření ekvivalentových koncentrací vyměňovaného či vyměňujícího iontu (Kressman, Kitchener 1949).

Je-li K = molární zlomek, r = index pro sorbent, l = index pro rovnovážný roztok, c = analytické stanovení koncentrace,  $\gamma$  = aktivní

koeficient, A = vyměňovaný iont, B = vyměňující iont, R = sorbent, a = aktivita, K' = konstanta,  $K_A^B$  = koeficient selektivity.

Lze psát pro výměnu:



$$K' = \left(\frac{a_B}{a_A}\right) r \left(\frac{a_A}{a_B}\right) l$$

$$K' = \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A}\right) r \left(\frac{X_B}{X_A}\right) r \left(\frac{c_A}{c_B}\right) l \left(\frac{\gamma_A}{\gamma_B}\right) l$$

koeficienty aktivity pro pevnou fází nejsou známy.

$$K' = K_A^B \left(\frac{\gamma_B}{\gamma_A}\right) r \left(\frac{\gamma_A}{\gamma_B}\right) l K_A^B = \frac{\left(\frac{X_B}{X_A}\right) r}{\left(\frac{c_B}{c_A}\right) l}$$

Pro výměnu  $Me^+ \leftrightarrow Me^+$  :

$$\frac{X_r}{1-X_r} : \frac{X_l}{1-X_l} = K$$

Pro výměnu  $Me^+ \leftrightarrow Me^{2+}$ :

$$\frac{X_r}{(1-2X_r)^2} : \frac{X_l}{(1-2X_l)^2} = K \frac{c_r}{c_l}$$

Hodnotu  $K_A^B$  lze také vypočítat měřením ploch I a II v čtvercovém diagramu:

$$K_A^B = \frac{\left(\frac{X_B}{X_A}\right) r}{\left(\frac{X_B}{X_A}\right) l} = \left(\frac{X_B}{X_A}\right) r \left(\frac{X_B}{X_A}\right) l = \frac{X_{Br} X_{Al}}{X_{Ar} X_{Bl}} = \frac{\text{plocha I}}{\text{plocha II}}$$

Z koeficientu selektivity  $K_A^B$  je možno vypočítat změnu volné energie podle rovnice:

$$-\Delta F = RT \ln K_A^B \quad [\text{joul/mol}]$$

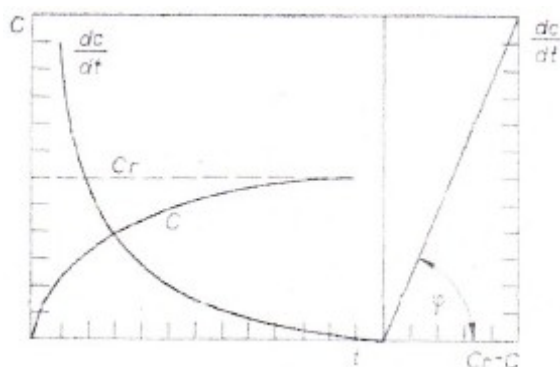
$$R=8,134 \text{ J/mol}^\circ\text{K}$$

$$T=273+t^\circ\text{C} \quad [^\circ\text{K}]$$

a z teplotní závislosti hodnot koeficientu selektivity  $K_A^B$  lze podle van't Hoffovy rovnice vypočítat změnu entalpie  $\Delta H$ . Je to přibližná rovnice pro reakční isobaru, která vyhovuje pro omezený teplotní obor:

$$\log K_p = - \frac{\Delta H}{2,303RT} + \text{konst.}$$

Z grafické závislosti  $\log K_A^B$  na hodnotách  $1/T[^\circ K]$  lze z nalezených směrnic přímek vypočítat hodnotu  $\Delta H$ . Protože iontová výměna probíhá bez objemových a tlakových změn, lze psát  $\Delta F = \Delta G$  a použít vztahu  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  k výpočtu změn entropie  $\Delta S$ . Vysoká záporná hodnota je příčinou malého obsahu tohoto iontu v půdním roztoku, i když celková zásoba uvažovaného vztahu iontu v půdě je značná (Griessbach 1963). Samotná změna volné energie  $\Delta F$  je mírou vzájemného vztahu iontů aktivních skupin z hlediska iontové výměny a vyměňujících iontů. Zvětšuje se tím více, čím se zmenšuje vzdálenost největšího možného přiblížení vyměňovaného a vyměňujícího iontu (Boyd, Schubert, Adamson 1947).



Obr. 14. Výpočet rychlostního koeficientu iontové výměny:  $c$  = koncentrace vyměňovaného iontu (mval/l),  $c_r$  = rovnovážná koncentrace (mval/l),  $t$  = čas (sec),  $\frac{dc}{dt} = f(c_r - c)$  je přímka, jejíž směrnice je rychlostní koeficient.

Pohyblivost půdních výměnných kationtů lze posuzovat měřením koeficientů selektivity půdních vzorků v iontových cyklech  $Me^+$  a  $Me^{2+}$  náhradou za  $H^+$  v desorpčních procesech, protože je reciprocitou pevnosti vazby poutaných kationtů (Gorbunov 1957). Při této metodě se nemůže uplatnit stupeň sorpčního nasycení a lze získat srovnatelné hodnoty.

Pružnost iontové výměny v půdních vzorcích lze vyjádřit z dat kinetiky výměny iontů zjištěním rovnovážné koncentrace vyměňovaného iontu a změn jeho koncentrace v závislosti na době  $t$ . Experimentálně zjištěná



hodnota  $c = f(t)$  se graficky derivuje:  $dc/dt = f'(t)$ . Derivace se graficky vyjádří ve tvaru  $\frac{dc}{dt} = f(c_r - c)$ . Směrnice této přímky udává rychlostní koeficient. Postup výpočtu je zřejmý z obr. 4.

Pracuje se v statických podmínkách, v řadě navážek půdních vzorků jemnozeme (10g) uvedené do příslušného  $Me^+$  či  $Me^{2+}$  cyklu stykem s 10% roztoky soli. Sleduje se úbytek koncentrace vyměňujícího iontu, jehož počáteční koncentrace je 0,01 N. Z koncentrace vyměňujícího iontu se vypočte koncentrace vyměňovaného iontu. Sníží se tak chyby při promývání zeminy uvedené do Me-cyklu. Rychlostní koeficient je možno také vypočítat z analytických dat, považujeme-li iontovou výměnu za reakci druhého řádu, podle rovnice

$$\frac{dx}{dt} = k_r(a - x)(b - x),$$

která po integraci přechází na tvar

$$k_r = \frac{2,303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

$k_r$  = rychlostní konstanta

$t$  = doba od počátku styku (sec)

$a$  = koncentrace vyměňujícího iontu na počátku výměny v roztoku [mval/l]

$b$  = koncentrace vyměňovaného iontu na počátku výměny v zemině [mval/g]

$x$  = úbytek koncentrace v době  $t$

$(a - x)$  = koncentrace vyměňujícího iontu v roztoku v čase  $t$  [mval/l]

$(b - x)$  = koncentrace vyměňovaného iontu v zemině v čase  $t$  [mval/g]

## 6) Pokus o zvýšení iontovýmenné kapacity ionexu z kuchyňského odpadu sulfonací

Orientační výsledky z hodnocení iontovýmenné kapacity ionexu, vyrobeného sulfonací oleem z kuchyňského odpadu nejprve enzymaticky hydrolyzovaného a poté zpracovaného Votočkovou reakcí na huminové látky z uvolněných glykóz ukázaly značné nevýhody tohoto postupu:

- 1) Postup je nebezpečný (práce s oleem), drahý a výtěžky jsou relativně malé, protože většina hmoty pyrolyzuje.
- 2) Získaná iontovýmenná kapacita je vzhledem k ceně operace a její nebezpečnosti relativně malá a je nižší, než iontovýmenná kapacita enzymaticky hydrolyzovaného domovního odpadu, podrobeného kompostování.

Stále jsem hledala odpověď na otázku, proč tyto výrobní postupy zaujaly jistě zkušené a erudované chemiky velkých německých firem za druhé světové války. Domnívala jsem se, že ve svých postupech zatajili skutečný způsob sulfonace, protože sulfonace oleem při průmyslové velkovýrobě je těžko představitelná.

Vyzkoušela jsem proto tři další způsoby sulfonace:

- Sulfonaci  $\text{SO}_3$  (doba reakce 60 min,  $t = 100 - 200 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- Sulfonace  $\text{SO}_2$  po oxidaci na  $\text{SO}_3$  kyslíkem za katalytického působení oxidů dusíku (Jde o stejný způsob jako při výrobě komorové kyseliny sírové)
- Sulfochlorace směsí  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$  při UV světle (10cm, zářič Vitreosil typ T/M5/569) doba reakce 120 minut,  $t = 160 \text{ }^\circ\text{C}$ . Následuje alkalická hydrolyza produktu 0,5 M  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .
- Tři postupy jsem pro srovnání doplnila svým postupem – sulfonací oleem.

Při vlastní experimentální práci byl použit faktorový pokus typu  $2^2$ . Úrovně faktorů byly zvoleny okolo kombinace úrovní, která byla informačními experimenty přezkoušena. Faktory a jejich úrovně pro jednotlivé sulfonační postupy byly zvoleny takto:

Faktory a jejich úrovně při sulfonaci oleem

Faktor	Úroveň faktoru			Jedn.
	-1	Zákl.	+1	
$X_1$ = teplota ( $^\circ\text{C}$ )	100	150	200	50
$X_2$ = doba reakce(min.)	60	90	120	30

Faktory a jejich úrovně při sulfochloraci

Faktor	Úroveň faktoru			Jedn.
	-1	Zákl.	+1	
$X_1$ =intenzita UV-světla (% zlomek původní hodnoty)	0,50	0,75	1,00	0,25
$X_2$ =množství $\text{SO}_2\text{-Cl}_2$ (% teoret. množství)	1000	1500	2000	500

Faktory a jejich úrovně při sulfonaci  $\text{SO}_3$

Faktor	Úroveň faktoru			Jedn.
	-1	Zákl.	+1	
X <sub>1</sub> = teplota (°C)	100	150	200	50
X <sub>2</sub> = množství SO <sub>3</sub> (% teor. množství)	500	750	1000	250

Faktory a jejich úrovně při sulfonaci SO<sub>2</sub> po oxidaci vzdušným kyslíkem za katalytického spolupůsobení oxidů dusíku

Faktor	Úroveň faktoru			Jedn.
	-1	Zákl.	+1	
X <sub>1</sub> = intenzita UV-světla (% zlomek původní hodnoty)	0,50	0,75	1,00	0,25
X <sub>2</sub> = množství SO <sub>2</sub> -O <sub>2</sub> (% teoret. množství)	1000	1500	2000	500
X <sub>1</sub> = teplota (°C)	300	350	400	50
X <sub>2</sub> = množství SO <sub>2</sub> (% teoret. množství)	1000	1500	2000	500

Protože tento čtvrtý způsob zavedení sulfoskupiny na přirozené organické materiály se zdá nejlevnější a také nejschůdnější, byly optimální technologické podmínky sledovány ještě podrobněji metodou lokálního zkoumání. Protože vliv teploty byl již dostatečně prověřen, byly sledovány dva faktory - viz. intenzita UV – světla a množství SO<sub>2</sub>.

Jde o zkoumání a vyšetřování výsledkových ploch v nějakém úseku experimentální oblasti, ve kterém očekáváme optimum.

Abychom odhadli tvar výsledkové plochy ve stanoveném úseku experimentální oblasti, musíme v tomto úseku zvolit řadu experimentálních bodů, ve kterých provedeme pokusy. Tyto hodnoty uspořádáme tak, abychom mohli výsledkovou plochu aproximovat polynomem vyššího než prvního stupně.

Uvažujeme dva faktory  $x_1$  a  $x_2$ . Dále předpokládáme, že v daném úseku experimentální oblasti, který chceme vyšetřit, lze výsledkovou plochu dostatečně přesně vyjádřit polynomem druhého stupně:

$$\varphi = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2$$

Abychom si zjednodušili výpočet, zavedeme si opět nové transformované úrovně faktoru -1, 0, +1, takže můžeme znázornit úrovně

n=9 experimentálních bodů v tomto pokusu a jejich výsledky tak, jak je provedeno v následující tabulce:

Úrovně experimentálních bodů při faktorovém pokusu  $2^2$

Experimentální bod	Úrovně faktorů		Výsledek y
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	
1	-1	-1	y <sub>1</sub>
2	0	-1	y <sub>2</sub>
3	1	-1	y <sub>3</sub>
4	-1	0	y <sub>4</sub>
5	0	0	y <sub>5</sub>
6	1	0	y <sub>6</sub>
7	-1	1	y <sub>7</sub>
8	0	1	y <sub>8</sub>
9	1	1	y <sub>9</sub>

Proměnné v rovnici upravíme tak, že je vyjádříme v odchylkách od průměru. Touto transformací se nám koeficienty nezmění. Vyjimku tvoří pouze koeficient  $\beta_0$ . Průměrná hodnota - označíme ji  $\bar{\varphi}$  - bude:

$$\bar{\varphi} = \frac{\sum \varphi}{n} = \frac{\sum \beta_0}{n} + \beta_1 \frac{\sum \beta_1}{n} + \beta_2 \frac{\sum \beta_2}{n} + \beta_{12} \frac{\sum x_1 x_2}{n} + \beta_{11} \frac{\sum x_1^2}{n} + \beta_{22} \frac{\sum x_2^2}{n}$$

Z tabulky vidíme, že

$$\sum x_1 = \sum x_2 = \sum x_1 x_2 = 0$$

a dále, že

$$\frac{\sum x_1^2}{n} = \frac{\sum x_2^2}{n} = \frac{2}{3},$$

takže průměrná hodnota  $\bar{\varphi}$  se zredukuje na výraz

$$\bar{\varphi} = \beta_0 + \frac{2}{3}\beta_{11} + \frac{2}{3}\beta_{22}$$

Polynomická rovnice výsledkové plochy vyjádřené v odchylkách od průměru bude mít tedy tvar:

$$\varphi = \bar{\varphi} + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} \left( x_1^2 + \frac{2}{3} \right) + \beta_{22} \left( x_2^2 + \frac{2}{3} \right)$$

(A)

Chceme-li tedy odhadnout skutečný tvar výsledkové plochy, proložíme napozorovanými hodnotami  $y$  rovnicí

$$\varphi = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{12} x_1 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2$$

(B)

K výpočtu koeficientů  $b_1, b_2, b_{12}, b_{22}$  v rovnici pak použijeme rovnice (A) a koeficient  $b_0$  vypočteme ze vztahu:

$$b_0 = \bar{\varphi} - \frac{2}{3} b_{11} + \frac{2}{3} b_{22}$$

Jestliže typ regresní rovnice, který jsme použili k proložení hodnot  $y$ , vyjadřuje dostatečně přesně skutečný vztah  $y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$ , pak reziduální rozptyl

$$s_r^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{(n-m)},$$

kde  $m$  je počtem konstant v odhadované regresní rovnici, bude odhadem rozptylu experimentální chyby  $\delta^2$ .

Kdyby se dokázalo, že podíl  $F = \frac{s_r^2}{s^2}$  je významný (z tabulek rozdělení  $F$ ), potom vypočtená rovnice nevyjadřuje dostatečně skutečný vztah mezi výsledkem a proměnnými a k jeho vyjádření by se muselo použít polynomu vyššího stupně.

Výsledky (viz. kap. Výsledky a diskuse) bohužel dokázaly, že všechny získané ionexy jsou z hlediska iontovýměnné kapacity slabé, že nedosahují úrovně  $T$ , která byla dosažena pro ionex, získaný kompostováním a že dosažená hodnota  $T$  zdaleka nedosahuje ani hodnot, kterých dosáhli na mateřském pracovišti v roce 1976 s borkovickou rašelinou, mydlovarským lignitem a chebským zemitým uhlím.

## 7) Hodnocení dvou vlastních produktů přeměny kuchyňského odpadu na ionex

K závěrečnému hodnocení už byly z pracovních kapacitních důvodů zařazené už jen dva vzorky:

- a. S - sulfonovaný a sice oleem sulfonovaný (hodnotitelské pokusy byly založeny dříve, než byly do výzkumu zařazeny optimální cesty sulfonace)
- b. K - kompostovaný.

Iontovými vlastnosti a metody jejich zkoumání byly už popsány na předchozích stránkách. Zbývá popsat už jen nádobový pokus. Protože se zemědělským pokusnictvím nemám žádné zkušenosti, vedla můj nádobový pokus moje matka, absolventka zemědělské fakulty v Českých Budějovicích, které patří za tuto práci můj upřímný dík.

Při aplikaci katexů stejně jako ostatních melioračních hmot typu sorbentu je třeba mít na zřeteli i vliv prvku, kterým jsou nasyceny funkční skupiny sorbentu. Při dodávání vysokých dávek katexu a s ním živiny na něm napoutané do prostředí s nízkým obsahem ostatních živin, vzniká nebezpečí narušení vzájemného poměru živin v půdním substrátu ve prospěch živiny dodané katexem a tím k nerovnoměrnému příjmu živin rostlinami. Nadměrný příjem jedné živiny je důsledkem interferenčních vztahů existujících mezi živinami spojen s poklesem příjmu dalšího prvku a hlavní příčinou výnosové deprese. Výnosová deprese nastává i při dodržení vzájemného poměru živin v půdním substrátu, je-li vlivem vysoké koncentrace dodaných hnojiv vyvolán vysoký osmotický tlak (Bízík, 1967).

Zůstává nezodpovězena otázka, do jaké míry jsou ionexy schopny vyrovnávat jednak vliv vysokých koncentrací solí, jednak i vliv nerovnoměrného zastoupení živin v půdním substrátu. Pod tímto zorným úhlem jsem sledovala vliv katexu (a živiny na něm napoutané) na tvorbu a skladbu rostlinné hmoty dvěma odlišnými způsoby:

V pokusu A jsem odstupňovala dávky katexu a sním i draslíku (poměr N:K se zvyšoval ve prospěch draslíku) při konstantní úrovni ostatních živin. V pokusu B, který sloužil jako kontrolní, jsem odpovídající odstupňovaná množství draslíku dodávala chloridem draselným. Při uvedeném uspořádání lze přičíst případné rozdíly mezi odpovídajícími variantami pokusu A a B pouze účinku katexu, zatímco rozdíly mezi jednotlivými variantami pokusu A jsou způsobeny jak vlivem katexu, tak i vlivem živiny na něm napoutané.

V dalším nádobovém pokusu C jsem sledovala účinnost katexu při dodržení konstantního poměru všech živin tak, že s odstupňovanou dávkou katexu (a s ním i draslíku) jsem odstupňovala i ostatní živiny. V kontrolním pokusu D bez katexu jsem odpovídající množství živin dodávala ve formě čistých solí.

Při volbě sledovaných dávek katexu jsme vycházeli z předchozích prací (Podlešáková a kol. 1971).

Jednotlivé dávky, ve kterých jsem katex zapravovala do písčité zeminy uvádí následující tabulka:

Pokus A	Dávka katexu			Pokus C	Dávka katexu		
	g/nadoba	mval/nád	q/ha		g/nadoba	mval/nád	q/ha
1	4,69	17,83	2,3	1	4,69	17,83	2,3
2	9,39	35,67	4,7	2	9,39	35,67	4,7
3	14,08	53,50	7,0	3	18,77	71,34	9,4
4	18,77	71,34	9,4	4	28,16	107,01	13,8
5	28,16	107,01	13,8	5	37,55	142,67	18,8
6	37,55	142,67	18,8				

Hlavní živiny jsem aplikovala v dávkách a poměru, jaký je popsán v Mitscherlichových pokusech (Duchoň, Hampl, 1962)

$$N : P_2O_5 : K_2O = 1 : 0,7 : 1,4$$

Poměr ostatních živin jsem upravila podle hlavního Hoaglandova roztoku (Schropp, 1951), pouze obsah vápníku jsem snížila ve snaze zabránit přeměně K formy katexu ve vápenatou formu, která omezuje sorpci jednomocných živin. Vzájemný poměr živin vyjádřený v miliekvivalentech:

$$N : P : K : Ca : Mg : S = 1 : 0,39 : 0,39 : 0,13 : 0,19 : 1,25$$

Pro pokusy jsem použila třídílné smaltované nádoby o obsahu 6 kg – typu Mitscherlich. Jako testovací plodinu jsem pro všechny roky zvolila kukuřici, hybrid AMROS, raný tříliniový silážní hybrid FAO 230 pro bramborářskou oblast. Sklizeň kukuřice jsem prováděla na začátku kvetení lat. Datum setí v roce 2011: 10.6. Datum sklizně: 10.9.

Ošetřování kukuřice (pletí, kypření) a zálivky jsem prováděla podle potřeby rostlin po celé vegetační období stejným způsobem. Výluhy, které se vytvořily do období vzcházení kukuřice, jsem vracela.

### 8) Pokus o inkorporaci sulfidické síry do ionexu z kuchyňského odpadu a zjištění jeho účinnosti při imobilizaci kadmia v půdě

Protože všechny vlastnosti iontoměniče z kuchyňského odpadu, upraveného po enzymatické hydrolýze škrobu a destrukci vzniklých cukrů Votočkovou reakcí sulfonací (vzorky S) byly podstatně horší, než vlastnosti kompostovaných, hydrolýzou upravených kuchyňských odpadů (vzorky K), provedla jsem poslední pokus využití vzorku S podle návrhu Cíglera a kol. (1977) inkorporovat do iontoměniče sulfidickou síru a využít materiál jako specifický sorbent pro chemisorpci kadmia, jak se o to před lety pokoušeli výše uvedení autoři.

Pro naše půdy je z hlediska kontaminace kadmíem typické difúzní znečištění, které je charakterizováno relativně nízkou koncentrací polutantu a rozlehlostí kontaminovaných ploch. Proto jsou zde čistící techniky nepoužitelné a jedinou možností je omezení mobility kadmia v půdním roztoku. Známé způsoby (zvýšení pH a iontovýměnné kapacity přirozenými či syntetickými sorbenty) jsou málo účinné. Novější poznatky o kontaminaci půd kadmíem a jeho toxicitě uvádějí Alloway a Jackson (1991), dekontaminaci půd zamořených kadmíem se zabývají Rulkens et al. (1992). Možnosti fytořediálního odstranění kadmia z půdy v poslední době řeší mnoho autorů (Backer et al., 1991; Carillo, Cajuste, 1992; Davies, 1992; Berthelsen et al. 1994; Tichý et al., 1994, 1996). Sorpci kadmia v půdě přehledně shrnuje Christensen (1984, 1985, 1987). Určitou naději dává chemisorpce kadmia z půdního roztoku.

Vzorek S byl zpracován takto:

Před inkorporací byly huminové látky převedeny do  $Zn^{2+}$  - cyklu třepáním s 10%  $ZnSO_4$  na rotační třepačce (Charina, TE III) po dobu 2h. Suspenze pak byla zcentrifugována, centrifugační zbytek rozmíchán ve 20%  $(NH_4)_2S$  a směs byla třepána 1 hodinu. Část humátu se ve slabě alkalickém prostředí  $(NH_4)_2S$  rozpustila, musela být proto opětne vysrážena malým přídávkem 2M HCl. Po centrifugaci byl vlhký preparát (13,60% sušiny) s inkorporovanou sulfidickou sírou uskladněn a použit k sorpčně-desorpčním experimentům.

Do každé ze sedmi 200ml zábrusových baněk bylo odváženo množství sorbentu odpovídající 0,2g sušiny a odpipetováno po 100ml výchozích vodných roztoků  $3 CdSO_4 \cdot 8H_2O$  o koncentracích 5, 20, 35, 50, 100, 250 a 500 ppm Cd. Po ustanovení rovnováhy (1 h třepání + 3 dny stání při laboratorní teplotě) byly obsahy baněk zcentrifugovány a centrifugáty konzervovány k analýze obsahu kadmia. Sorbent s navázaným kadmíem byl použit k desorpčním experimentům. Prvním desorpčním agens byla demi-voda. Ke každému ze vzorků bylo odpipetováno 100ml demi-vody a po ustanovení rovnováhy (1 h třepání + 6 dnů stání při laboratorní teplotě) byly suspenze zcentrifugovány a centrifugáty konzervovány. Jako druhé desorpční agens byl použit 1M KCl. Metodický postup se lišil od desorpce demi-vodou pouze v časové délce – suspenze byla třepána 2h na rotační třepačce a poté ihned zcentrifugována. Dvojnásobným zopakováním desorpce s 1 M KCl byly získány další dvě série vzorků.

Ke stanovení kadmia byla použita metoda plamenové atomové absorpční spektrofotometrie (Carl Zeiss Jena, AAS IN) při vlnové délce 228,8 nm. Ke kalibraci přístroje byly použity dvě kalibrační sady roztoků – jedna ve vodném prostředí, druhá v prostředí 1 M KCl.

Pomocí metody exponenciální regresní analýzy (program Statgraphics) byly vypočteny koeficienty Freundlichovy adsorpčních a desorpčních izoterm  $a = Kc^{1/n}$  (tento typ izoterm nejlépe popisoval získané výsledky),



kde  $a$  je absorbované množství,  $c$  je rovnovážná koncentrace a  $K$ ,  $n$  jsou adsorpční koeficienty.

Teoretické chemisorpční maximum bylo stanoveno z Langmuirovy adsorpční izotermy

$$a = a_{max} \frac{k_a c^n}{1 + k_a c^n},$$

kde  $a_{max}$  je adsorpční maximum a  $k$  adsorpční koeficient.

## E. Výsledky a diskuse

### 1) Charakteristika kuchyňských odpadů

Z údajů tab. 1 je zřejmý důležitý poznatek, že kuchyňské odpady v ČR jsou z hlediska polysacharidové skladby více škrobnaté a méně celulózové, což je právě opak tvrzení údajů v zahraniční literatuře. Tuto otázku jsem podrobně rozvedla ve své písemné práci k doktorské státní zkoušce a proto se zde nebudu touto věcí dále zabývat. Chci však upozornit, že toto zjištění mne a mé školitele vedlo k hluboké změně tématu doktorské práce: podle literatury jsme na začátku mé doktorské práce předpokládali na základě obecného názoru v zahraniční literatuře, že kuchyňské odpady jsou hlavně celulózové, tedy hůře rozložitelné v hydrolytických procesech a proto jsme předpokládali poměrně složitou cestu zpracování těchto odpadů v anaerobních reaktorech, jak jsem vysvětlila v úvodní části této práce. Už mé orientační výsledky ale potvrdili při práci s modelovým kuchyňským odpadem, s kterým se experimentuje na katedře aplikovaných rostlinných biotechnologií ZF JČU v Českých Budějovicích, že jeho podstata není celulózová, ale škrobová. To se plně potvrdilo i u všech českých vzorků kuchyňských odpadů, které jsme pouze orientačně analyzovali. Tento poznatek sebou nese velmi významný fakt, že kuchyňské odpady v ČR nejsou špatně rozložitelné, ale naopak velmi snadno rozložitelné a že tedy k jejich hydrolýze není třeba použít nákladné anaerobní reaktory, ale jen obyčejné anaerobní fermentory. Zároveň to ale znamená, že při zpracování českých kuchyňských odpadů nelze použít perspektivní německý způsob kombinované výroby bioplynu a ekologicky nezávadných pevných biopaliv ve formě pelet (způsob IFBB) a proto při změně metodiky jsem musela volit cesty jiné. Nahlédnutím do tabulky 1 lze zjistit několik zajímavých poznatků:

1. Zahraniční charakteristice kuchyňských odpadů se blíží pouze kuchyňské odpady z nejdražších restaurací, v nichž obsah škrobu je zvláště v letním období nižší než obsah celulózy.
2. Bohužel školní jídelny se složením svých odpadů blíží velmi silně kuchyňským odpadům z lidových levných restaurací, obsah celulózy a hemicelulóz mají dokonce nižší, než odpady z levných restaurací.
3. Z úvahy, že odpady ze školních kuchyní svědčí o tom, že výživa školních dětí má zřejmě své problémy. Důkazem je také to, že obsah tuků v kuchyňských odpadech ze školních jídelen je stejně vysoký, jako v odpadech z levných restaurací a více než dvojnásobný ve srovnání s odpady drahých restaurací.
4. Celkově složení kuchyňských odpadů poměrně značně kolísá, sezónnost složení je patrná hlavně u odpadů z drahých restaurací, kde jsou zřejmě více konzumována zeleninová a ovocná jídla. U odpadů z levných restaurací a školních jídelen je sezónnost složení jen málo patrná, i když i zde existuje.
5. Je zajímavé, že i přes značné kolísání složení je obsah organických látek v kuchyňských odpadech až neuvěřitelně stabilní, proto teoretická výtěžnost metanu odpadů z drahých i lidových restaurací je stejná a ani sezónně se nemění. Vyjímkou jsou odpady ze školních jídelen, v nichž obsah organických látek je ze všech vzorků nejnižší a proto i teoretická výtěžnost metanu z jejich organické hmoty je nízká – zhruba poloviční. Dá se říci, že tyto odpady jsou více vodnaté. Je tedy zřejmé, že podle analýz kuchyňských odpadů má zdravá výživa v ČR přes mnohá optimistická hodnocení v médiích stále své vážné nedostatky, zvláště pro kategorii levnějšího stravování. Nelze se pak divit růstu otylosti u české populace – vláknina (lignin a hemicelulózy) je v odpadech z levných typů stravování téměř o polovinu nižší, než v odpadech z drahých restaurací.

Složením modelového kuchyňského odpadu, který se už delší dobu používá k výzkumným pracem na katedře KARB (mého doktorandského pracoviště) je uvedena v tab. 2.

Z těchto údajů vyplývá, že tento modelový odpad je bližší svým složením odpadům z levných provozoven stravování než drahým restauracím. Protože ve všech parametrech vyhovuje intervalům výsledků analýz těchto odpadů a protože moji školitelé rozhodli, že kuchyňské odpady z levných provozoven jsou pro nás typičtější, než odpady z drahých restaurací, provedla jsem všechny další práce už jen s tímto modelovým odpadem.

Tab. 1: Analýza kuchyňských odpadů z kuchyní podniků různé třídy. Počet vzorků v každé třídě  $n=6$ , interval spolehlivosti průměru pro hladinu významnosti  $\alpha = 0,05$  byl vypočítán z rozpětí R podle Deana a Dixona pro máloprvkové soubory. (Eckschlager et al. 1980). Analýzy jsou rozděleny na 4 čtvrtletí, 1 čtvrtletí je leden-březen. Údaje jsou uvedeny v %, CHSK v g O<sub>2</sub>/g celého vzorku, Y<sub>CH<sub>4</sub>teor</sub> v l/g vzorku při 0°C/a 101,3 kPa.

Tab.1.

Třída vzorku	Restaurace 1.cenové třídy				
	1	2	3	4	$\bar{x}$
Sušina	46,2±5,1	46,3±3,7	40,0±8,1	42,7±4,5	43,8±5,35
Škrob	16,1±4,1	14,3±3,4	11,5±2,8	13,8±3,3	13,9±3,4
Celulóza	15,8±3,1	16,2±4,0	18,3±2,6	15,9±3,0	16,5±3,2
Hemicelulózy	4,2±0,7	4,8±0,6	5,4±0,6	4,1±0,5	4,6±0,6
Lignin	3,8±0,5	3,5±0,5	4,5±0,7	4,4±0,6	?
Mineralie	2,4±0,4	2,6±0,4	2,3±0,4	2,0±0,3	?
Tuk	3,8±0,5	3,0±0,6	2,1±0,4	4,5±0,7	3,32±0,5
Dextriny	0,0±0,0	0,1±0,1	0,1±0,0	0,1±0,0	?
Pektiny	0,2±0,0	0,4±0,1	0,8±0,2	0,5±0,0	?
Sacharóza	0,4±0,1	0,5±0,1	0,6±0,2	0,2±0,0	?
Reduk. cukry	0,1±0,0	0,2±0,0	0,2±0,0	0,2±0,1	?
CHSK	0,55±0,1	0,58±0,1	0,48±0,1	0,50±0,1	?
Y <sub>CH<sub>4</sub>teor</sub>	0,2	0,2	0,2	0,2	?

Tab.1.

Třída vzorku	Lidové restaurace				
	1	2	3	4	$\bar{x}$
Sušina	41,5±7,0	42,3±3,9	40,3±5,8	38,3±4,8	40,6±5,4
Škrob	23,5±3,0	25,1±3,1	20,4±3,5	22,7±3,4	22,9±3,25
Celulóza	10,3±2,2	12,1±2,0	8,9±1,5	9,4±2,0	10,2±1,9
Hemicelulózy	3,2±0,4	3,5±0,4	3,4±0,5	3,6±0,4	3,4±0,4
Lignin	2,8±0,5	2,9±0,4	3,0±0,6	2,5±0,6	2,8±0,5
Mineralie	2,1±0,6	3,3±0,5	2,8±0,7	2,1±0,5	?
Tuk	6,9±0,9	7,5±0,8	8,3±1,3	7,1±0,7	7,4±0,9
Dextriny	0,3±0,1	0,2±0,1	0,2±0,2	0,3±0,1	?
Pektiny	0,0±0,0	0,1±0,0	0,1±0,0	0,0±0,0	?
Sacharóza	0,3±0,0	0,5±0,1	0,4±0,2	0,2±0,0	?
Reduk. cukry	0,0±0,0	0,0±0,0	0,1±0,0	0,0±0,0	?
CHSK	0,50±0,1	0,51±0,1	0,48±0,1	0,42±0,1	?
Y <sub>CH<sub>4</sub>teor</sub>	0,2	0,2	0,2	0,1	?

Tab. 1

Třída vzorku	Školní jídelny				
	1	2	3	4	$\bar{x}$
čtvrtletí					
Sušina	35,7±4,8	33,2±6,1	38,1±5,7	31,6±7,3	34,6±6
Škrob	20,4±3,3	22,7±4,0	19,9±3,1	20,4±2,8	20,8±3,3
Celulóza	8,2±2,0	9,5±1,5	9,1±1,8	11,3±2,2	9,5±2,6
Hemicelulózy	3,0±0,5	3,3±0,7	2,8±0,3	2,6±0,4	2,9±0,5
Lignin	2,1±0,5	2,3±0,4	2,5±0,4	2,4±0,3	2,3±0,4
Mineralie	2,7±0,5	2,5±0,4	2,9±0,5	2,6±0,6	?
Tuk	7,3±0,3	6,8±0,3	9,2±0,4	5,4±0,6	7,2±0,4
Dextriny	0,3±0,1	0,3±0,1	0,3±0,2	0,2±0,1	?
Pektiny	0,0±0,0	0,1±0,0	0,1±0,0	0,1±0,0	?
Sacharóza	0,8±0,2	1,3±0,3	0,9±0,2	1,1±0,3	?
Reduk. cukry	0,1±0,0	0,2±0,1	0,3±0,1	0,2±0,1	?
CHSK	0,43±0,1	0,42±0,0	0,45±0,1	0,40±0,0	?
$Y_{CH4teor}$	0,1	0,1	0,2	0,1	?

Tab.2.: Analýza modelového kuchyňského odpadu navrženého KARB ZF JČU v Českých Budějovicích a ověřeného pracovníci katedry Ing. Čechovou. Interval spolehlivosti průměru pro hladinu významnosti  $\alpha=0,05$  byl vypočítán z rozdílu R, počet vzorků  $n=6$ , údaje uvedeny ve stejných jednotkách, jako v tab. 1.

Tab 2.

Složka	$\bar{x}$	Složka	$\bar{x}$
Sušina	36,3±2,1	Dextriny	0,2±0,0
Škrob	20,5±1,3	Pektiny	0,1±0,0
Celulóza	12,7±0,9	Sacharóza	0,8±0,1
Hemicelulózy	3,0±0,4	Redukující cukry	0,3±0,0
Lignin	2,5±0,6	CHSK	0,5±0,0
Mineralie	2,8±0,2	$Y_{CH4teor}$	0,2
Tuk	8,5±0,4	-	-

## 2) Hydrolyza kuchyňského odpadu

Výsledky hydrolyzovatelnosti vzorku mého modelového kuchyňského odpadu podle modifikované metody Rovira a Vallejo (2000, 2002) a Shirato, Yokozawy (2006) po mém doladění uvádí tab. 3.

V této tabulce je uvedena analýza výše uvedeného modelového odpadu, dále pro srovnání a kontrolu analýza směsi 6 odpadů z kategorie provozoven "lidové restaurace" a to z období 3 čtvrtletí (měsíce červenec až září). Dále je pro kontrolu uvedena analýza listů okrasné trávy *Miscantus sinensis* (také energetická plodina) jednak metodou Roviry a Vallejo v Shirato-Ykozawově modifikaci, jednak po mé úpravě metody.

Z výsledků jsou zřejmá tato fakta:

- a. Modelový kuchyňský odpad je velmi snadno hydrolyzovatelný a prakticky se v hydrolyzovatelnosti neliší od kuchyňských odpadů z kategorie lidových restaurací
- b. Listy rostliny *Miscantus sinensis*, které mají samozřejmě více celulózy a hemicelulóz a jen neznatelné množství škrobových polysacharidů, jsou hůře hydrolyzovatelné, než kuchyňské odpady.
- c. Moje modifikace metody proti modifikaci Shirato-Yokozawa se ve výsledcích projevuje nepatrně vyšším obsahem LPI frakce a poněkud nižším obsahem LPII frakce. Prakticky se však považuje za hydrolyzovatelný podíl suma LPI a LPII frakce, zatímco frakce RP se považuje za nehydrolyzovatelnou (i když to samozřejmě neplatí doslova, v drastických podmínkách hydrolyzuje také). Lze tedy z toho vyvodit, že má modifikace celkové výsledky nezkrsluje.

Po stanovení hydrolyzovatelnosti byla provedena reálná hydrolyza ve formě enzymatické už jen se samotným modelovým kuchyňským odpadem, výsledky jsou v tab. 4.

Z výsledků je zřejmé, že zhydrolyzovalo v podmínkách pokusu přes 92% ve vzorku přítomného škrobu a to jen opět dokazuje, jak jsou kuchyňské odpady hydrolyticky labilní. Protože k hydrolyze byla použita jen amyláza, nikoliv celulóza, k hydrolyze celulózy nedošlo. Proces společné hydrolyzy škrobu, hemicelulóz a celulózy bude sledován až v následující kapitole práce, v klasické anaerobní digesci.

Otázka, proč reakční rovnováha se ustavila na 92% konverzi škrobové suroviny by jistě mohla být zodpovězena po řadě dalších hydrolytických pokusů. Já jsem se takovou cestou nedala, protože přeměna 92% škrobové suroviny je pro účely mého tématu bohatě postačující i z hlediska možného budoucího využití v průmyslu zpracování odpadů je nanejvýš úspěšná. Cena surovin a spotřeby energie je při této biotechnologické enzymatické metodě nižší, než obvyklá klasická hydrolyza minerální kyselinou. Nehledě už na významnou skutečnost, že produkty při enzymatické hydrolyze škrobu jsou pouze čisté monosacharidy glukóza a fruktóza, zatímco při klasické kyselé hydrolyze i při velmi opatrné laboratorní metodice přece jen dochází k dalším vedlejším reakcím vznikajících cukrů a produkty jsou znečištěny těmito nežádoucími látkami. O tom jsem se přesvědčila varem vzorku s 2,5%

HCl pod zpětným chladičem a následné neutralizaci NaOH, potom chromatografickým dělením etanolového extraktu na chromatografickém papíru Whatman č. 1 soustavou-butanol : kyselina octová : voda = 4 : 1 : 5 a detekcí anthronovým činidlem. Znečišťující produkty, pocházejí nikoliv z hydrolýzy škrobu, ale z přístupných hemicelulóz (pentosanů) jsem neidentifikovala, protože na tuto práci jsem neměla dostatek času. Stačilo mi, že počet a pestrost skvrn na papíře potvrdila mé přesvědčení, že kyselá hydrolýza kuchyňských odpadů je proti enzymatické hydrolýze “nečistá”.

Protože tato část práce byla pro mě jen orientační, výsledky v práci neuvádím.

Tab. 3.: Hydrolyzovatelnost vzorků metodou Rovira, Vallejo (2000,2002) v modifikaci Shirato, Yokozawa (2000) a v mé vlastní úpravě. Výsledky jsou uvedeny v % celkového uhlíku (100%) ve frakci velmi labilní LPI, středně labilní LPII a residuální RP.

Tab.3.

	%C		
	LPI	LPII	RP
<b>Modelový kuchyňský odpad (KARB, ZF JČU Č. Budějovice</b>	48±6	26±5	26±4
<b>Směsný kuchyňský odpad (n=6) z kategorie “lidové restaurace”, 3 čtvrtletí</b>	50±7	22±3	28±4
<b>Listy dospělé rostliny <i>Miscantus sinensis</i> odebrané v srpnu</b>	25±5	40±6	35±6
<b>Listy dospělé rostliny <i>Miscantus sinensis</i>-stanoveno původní metodou Rovira, Vallejo (2000, 2002) Shirato, Yokozawa (2006)</b>	21±4	45±5	34±5

\* Interval spolehlivosti průměru počítán pro hladinu významnosti  $\alpha=0,05$  z rozpětí R souboru výsledků podle Deana a Dixona (Eckschlager et al. 1980)

Tab. 4. : Hydrolýza vzorku modelového kuchyňského odpadu (termostabilní amyláza fy NOVOZYMES, Dánsko, typ Termamyl 300L, 25 g suš/500ml, 350 mg bezvodého CaCl<sub>2</sub>, 5ml roztoku enzymu, 95°C, t=60 minut)

Tab 4.

Doba (min)	10	20	30	40	50	60
% konverze škrobu	22±2,9	40±3,5	61±3,6	79±4,0	88±3,9	92±4,0

\* Interval spolehlivosti průměru počítán pro hladinu významnosti  $\alpha=0,05$  z rozpětí R souboru výsledků podle Deana a Dixona (Eckschlager et al. 1980)

### 3) Klasická anaerobní digesce

Podíváme-li se do tabulky 1 na hodnoty teoretické výtěžnosti metanu a na hodnoty chemické spotřeby kyslíku CHSK, mohly by se tyto hodnoty zdát laskavému čtenáři poněkud nízké. Vysvětlení pro CHSK je jednoduché: Poměr CHSK v g O<sub>2</sub>/g sušiny organické hmoty kolísá těsně kolem hodnoty 1,2, a to je zcela běžné. Nízké hodnoty CHSK vzorků kuchyňských odpadů jsou nízké proto, že jsou vztaženy nikoliv na jednotku sušiny, ale na jednotku hmotnosti reálného vzorku, jehož sušina je relativně malá – u kuchyňského odpadu ze školních jídelen dokonce jen 35%. Také přepočítání 1,2 g O<sub>2</sub> /g organické sušiny platí pro většinu komunálních odpadů, kanalizační kaly a podobné materiály, k nimž svým chemickým složením kuchyňské odpady bezesporu patří. Ale nelze zapomenout, že organické látky mohou být oxidovány do různého stupně proti obecně přijímané představě, že oxidace dichromanem draselným v prostředí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zvláště za přítomnosti katalyzátoru (Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) je téměř kvantitativní. Vyplývá to ze srovnání CHSK a TSK (teoretické spotřeby kyslíku), která u sloučenin, obsahujících v molekule jen C, H a O se vypočítá dle vzorce:

$$TSK = \frac{(4a+b-2c).8}{M_r} \quad [g/g]$$

kde a,b,c jsou stechiometrické koeficienty sloučeniny složení C<sub>a</sub>H<sub>b</sub>O<sub>c</sub> a M<sub>r</sub> je relativní molekulová hmotnost. Je známo, že např. butylamin i při době varu 2 hodiny má CHSK až 97% TSK, ale např. pyridin jen 4,4% TSK, metylamin dokonce jen 3,7% TSK. Je tedy možné, že u látkově velmi postrého kuchyňského odpadu nemusí se všechny organické látky dichromanem draselným v H<sup>+</sup>-prostředí dokonale oxidovat. (Pitter 1981)

TSK a tedy i CHSK v přepočtu na obsah organických látek závisí na jejich chemickém složení. U látek které mají v molekule velké procento kyslíku, má přepočítávací faktor vysokou hodnotu, u sloučenin s malým obsahem kyslíku v molekule naopak nízkou hodnotu. Nejvyšší přepočítávací faktor lze nalézt u kyseliny šťavelové (1g TSK = 5,62g

sloučeniny), nejnižší u metanu (1g TSK = 0,25g sloučeniny). I když předpokládáme malý rozdíl mezi CHSK a TSK je zřejmé, že přepočet: 1g organických látek = 1,2g CHSK je jen velmi hrubý odhad průměru, obecně uznávaný.

Hodnota CHSK na oxidaci organické hmoty se tedy více méně blíží teoretické spotřebě kyslíku.

Situaci ještě komplikuje S, která se oxiduje na  $\text{SO}_3$ , P na  $\text{P}_2\text{O}_5$  a uvolněný N na  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Kromě toho při dvouhodinovém varu dichromanu s kyselinou sírovou a vzorkem dochází vlivem autokatalytických procesů už k značné redukci  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  na  $\text{Cr}^{\text{III}}$  a přesto CHSK je prakticky vždy nižší než TSK. Důvodem je rozdílná kinetika oxidace jako reakce I. řádu - rychlostní konstanta oxidace kolísá u různých látek v intervalu až tří řádů. Všechny sledované materiály však jako převládající hmotu obsahují polysacharidy, tuky, lignin, a proto CHSK v tomto případě je zcela vyhovující hodnotou k určení teoretické výtěžnosti metanu. Protože TSK tuků je (2,92) zhruba 3,4 krát vyšší, než polysacharidů (0,85) (škrobů, hemicelulóz a celulózy), je zřejmé, že v hodnotě CHSK hraje významnou roli obsah tuků ve vzorku. TSK ligninu je také poměrně vysoká (2,20) a zvyšuje výrazně CHSK, ale protože se jen slabě odbourává v procesu anaerobní digesce, uplatňuje se jen zanedbatelně ve výtěžnosti metanu, při přepočtu CHSK na  $Y_{\text{CH}_4\text{teor}}$  empirický vzorec však už s tímto faktem kalkuluje.

Výsledky klasické anaerobní digesce jako testy metanogenní aktivity modelového kuchyňského odpadu a pro srovnání také vzorku reálného kuchyňského odpadu z kategorie "školní jídelny", čtvrtletí odběru 2 (duben–červen) a vzorku běžného čerstvého substrátu z bioplynové stanice Hosín u Českých Budějovic, která zpracovává směs kukuřičné siláže, travní senáže a kejdy skotu jsou uvedeny v tab. 5. Zvláště jsou uvedeny hodnoty pro enzymaticky hydrolyzovaný modelový kuchyňský odpad.

Z této tabulky je zcela zřejmé, že všechny hodnoty v tabulce obsažené, substrátové produkce metanu  $V_{\text{CH}_4\text{S}}$ , výtěžnost metanu  $Y_{\text{CH}_4\text{g}}$ , i anaerobní rozložitelnost  $D_c$  v % dokazují, že modelový i reálný kuchyňský odpad je lépe rozložitelný a proto je lepším substrátem pro výrobu bioplynu, než klasická směs kukuřičné siláže, senáže a kejdy skotu. Toto zlepšení je třeba připsat s největší pravděpodobností vyššímu obsahu dobře emulgovaného tuku v sledovaných kuchyňských odpadech.

Zároveň analýzy dokázaly, že jakékoliv předúpravy kuchyňských odpadů ("steam explosion" či enzymatická hydrolýza škrobu substrátu) zlepšují výsledky jen nepatrně a v praxi by tak jistě nebyly ekonomicky výhodné.

Tab 5 : Výsledky testů metanogenní aktivity modelového kuchyňského odpadu a téhož materiálu po enzymatické hydrolýze jeho škrobu, vzorku reálného kuchyňského odpadu z kategorie "školní jídelny" a vzorku



běžného čerstvého substrátu bioplynové stanice Hosín z kukuřičné siláže, travní senáže a kejdy skotu. Interval spolehlivosti průměru byl vypočítán pro hladinu významnosti  $\alpha = 0,05$

Tab.5.

	Modelový kuchyňský odpad	Hydrolyzovaný kuchyňský odpad	Kuchyňský odpad z kategorie “školní jidelny”	Substrát pro BPS Hosín
<b>Teoretická výťažnost CH<sub>4</sub></b> Y <sub>CH<sub>4</sub>teor</sub> [g/g]	0,38	0,38	0,25	0,32
<b>Korigovaná teoretická výťažnost CH<sub>4</sub></b> [g/g]	0,37	0,37	0,25	0,31
<b>Substrátová produkce metanu</b> V <sub>CH<sub>4</sub>S</sub> [l]	0,12	0,14	0,11	0,09
<b>Výťažnost metanu</b> Y <sub>CH<sub>4</sub>teor</sub> [l/g]	0,25±0,03	0,28±0,06	0,22±0,04	0,18±0,02
<b>Anaerobní rozložitelnost</b> [%]	42,5±3,5	45,1±2,7	40,8±3,8	38,2±3,1

\* upozorňuji laskavého čtenáře na rozdíl v tab. 5 a v tab. 1 u Y<sub>CH<sub>4</sub>teor</sub>. V tab 1 je údaj v l/g původního vzorku, v tab 5 v g/g vzorku v sušině!

#### 4) Výběr metody k transformaci kuchyňského odpadu na ionex

Na základě orientačních pokusů s využitím metody k stanovení iontovýmenné kapacity u různých vzorků podle Gillmana, Mehlicha a Bascomba (Zbiral 1995), které patří mezi novější moderní metody, jsem se vrátila k staré konduktometrické metodě podle Sandhoffa (Hraško 1962) z prostého důvodu, že tato metoda zachytí nejcitlivější rozdíl mezi sorbcí iontů a iontovou výměnou.

Tuto metodu jsem otestovala v sérii pokusů s osminásobným opakováním a testovala jsem správnost výsledků (t.j. statistickou významnost rozdílů průměru  $\bar{x}$  od skutečné hodnoty  $\xi$ ), dále jsem testovala shodnost výsledků ve srovnání s metodou podle Mehlicha, kterou používá SKZÚZ (dříve UKZÚZ) Brno. K testování jsem použila výpočet Lordovým testem (Eckschlager, Horák, Kodyš 1980). Výsledky jsou uvedeny v tab. 6. K dispozici z VÚAnCH v Ústí nad Labem jsem měla

k dispozici standard ionexu s hodnotou  $T = 0,53 \text{ mmol.chem.ekv. H}^+/1\text{g}$ .

Správnost výsledků:  $u_n = \frac{|\xi - \bar{x}|}{R}$ , shodnost výsledků:  $u = \frac{|\bar{x}_A + \bar{x}_B|}{R_A + R_B}$

Tab. 6: Testování Sandhoffovy konduktometrické metody k sledování iontovýmenné kapacity. Testováno pro hladinu významnosti  $\alpha=0,05$  Lordův test (Eckchlager, Horák, Kodýš, 1980)

Správnost výsledků:

n	$u_{n,\alpha} \text{ krit}$	$\xi$	$\bar{x}$	R	$u_n$
8	0,288	0,53	0,49	0,16	0,258

Výsledek: Rozdíl není statisticky významný

Shodnost výsledků s metodou dle Mehlicha

A=Standhoff, B= Mehlich

n	$u_{\alpha} \text{ krit}$	$\bar{x}_A$	$\bar{x}_B$	$R_A$	$R_B$	u
8	0,186	0,49	0,58	0,16	0,20	0,25

Výsledek: Rozdíl je statisticky významný

Výsledky v tab. 6 ukazují, že Sandhoffova metoda dává překvapivě správné výsledky a lze těžko pochopit proč při své jednoduchosti, rychlosti a láci se na ni zapomnělo.

Shodnost výsledků s metodou Mehlicha sice potvrzena statisticky nebyla, ale protože bylo zjištěno, že Sandhoffova metoda dává správné výsledky, je vina neshody výsledků obou metod jednoznačně na straně mehlichovy metody. Ta dává zcela zřejmě výsledky poněkud vyšší, než odpovídá skutečnosti. Ale na tento fakt upozorňuje už Zbiral (1995) ve své příručce. Autor je mimořádně schopný analytik SKZÚZ s bohatou praxí a proto jsem už zcela bez obav v další své práci pracovala jen s metodou Sandhoffovou.

V tab. 7 jsou výsledky stanovení iontovýmenné kapacity vzorků, které provázely moji strastiplnou cestu za ionexem, vyrobeným z kuchyňského odpadu, jak ji popisují v metodické části této práce. Jednotlivé znaky v tabulce 7 znamenají tuto charakteristiku vzorků:

A = modelový kuchyňský odpad,

B = modelový kuchyňský odpad enzymaticky hydrolyzovaný amylázou TERMAMYL 300L 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 min

C = modelový kuchyňský odpad enzymaticky hydrolyzovaný amylázou TERMAMYL 300L 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  30 min

D = modelový kuchyňský odpad enzymaticky hydrolyzovaný amylázou TERMAMYL 300L 0,05 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  60 min

E = modelový kuchyňský odpad enzymaticky hydrolyzovaný amylázou TERMAMYL 300L 0,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 min

F = modelový kuchyňský odpad enzymaticky hydrolyzovaný amylázou TERMAMYL 300L 0,2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60 min

G = modelový kuchyňský odpad enzymaticky hydrolyzovaný amylázou TERMAMYL 300L 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 min

H = modelový kuchyňský odpad enzymaticky hydrolyzovaný amylázou TERMAMYL 300L 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60 min

CH = modelový kuchyňský odpad enzymaticky hydrolyzovaný amylázou TERMAMYL 300L 10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 10 min

I = modelový kuchyňský odpad enzymaticky hydrolyzovaný amylázou TERMAMYL 300L 10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 60 min

J = enzymaticky hydrolyzovaný modelový kuchyňský odpad předupravený zředěnou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1: 6) a sulfonovaný oleem s 20% volného SO<sub>3</sub> za katalytického působení BF<sub>3</sub>.

K = Kompostovaný modelový kuchyňský odpad dle postupu uvedeného v metodické části, za 8 týdnů fermentace v bioreaktoru

L = vzorek K, po desetiměsíční další fermentaci při 28°C

M = vzorek L, vložený 6 měsíců v středu průmyslového fermentujícího kompostu. (Při počáteční teplotě 22°C)

S = vzorek komunálního modelového odpadu enzymaticky hydrolyzovaný, pak vystavený Votočkově reakci s destrukcí sacharidů na huminové látky pak předupravený H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1:6) a následně sulfonovaný oleem.

Tab. 7: Iontovýmienná kapacita jednotlivých vzorků T (mmol.chem.ekv. H<sup>+</sup>/1000g) s intervalem spolehlivosti průměru pro hladinu významnosti  $\alpha = 0,05$ . Byl použit výpočet podle Lorda z rozpětí R (Eckschlager, Horák, Kodýš 1980). Počet analýz  $n = 4$ ,  $K_n$  pro  $n = 4$  je 0,92.  $L_{1,2} = \bar{x} \pm K_n \cdot R$

Vzorek	L <sub>1,2</sub>	Vzorek	L <sub>1,2</sub>
A	0,0±0,0	CH	0,0±0,0
B	0,0±0,0	I	0,0±0,0
C	0,0±0,0	J	78,3 ± 8,9
D	0,0±0,0	K	284,6 ± 15,1
E	0,0±0,0	L	305,8± 13,7
F	0,0±0,0	M	311,6 ± 16,4
G	0,0±0,0	S	80,5±9,3
H	0,0±0,0	-	-

Z tab. 7 je zřejmé, že Votočkova reakce, která podle literatury má vést k huminovým látkám, žádný ionex nevytváří. Je tedy otázka, zda amorfní tmavě zbarvené produkty Votočkovy reakce vůbec huminové látky jsou. Sledujme tedy, jak huminové látky charakterizují odborníci, kteří nejsou

pedologové a nejsou ovlivněni představou, že huminové látky jsou blízko humusu a tudíž mají iontovýměnné vlastnosti. Odborníci na chemii vody se plně ztotožňují s názorem pedologů. (Pitter 1981). Huminové látky dělí na humusové kyseliny, huminy a humusové uhlí. Předpokládají u nich iontovou výměnu. Organičtí chemici považují za huminové látky polymery amorfni povahy, tmavé barvy a rozpustné v louhu. Iontová výměna není podmínkou. (Kadlec 1953) Specialisté na humus mají svoji starší ligninovou teorii, novější polyfenolovou teorii se vznikem chinonů a jejich reakcí a aminolátkami a nejnovější teorii kondenzace sacharidů s aminy jako humusové teorie a iontovýměnnou schopnost předpokládají až u konečných produktů (huminových kyselin a fulvokyselin), nikoliv u tmavě zbarvených meziproductů (Stevenson 1994). Rozhodující období je však 1900-1940, kdy Maillard L.C., Ann. Chim. Phys. 5, 258, 1916 (cit. Stevenson 1994) označil za huminové látky tmavě zbarvené amorfni produkty, které vznikaly vzájemnou reakcí sacharidů z depolymerizované celulózy rostlinných zbytků a aminokyselin, vznikajících při tomto rozkladu z bílkovin. Později se mu podařilo tyto tmavě zbarvené produkty, označené jako huminové látky – (ale vlastně to huminové látky nejsou, jsou to melaniny) lze je synteticky připravit reakcí redukujících cukrů s aminokyselinami. Melaniny vznikají interakcí skupiny C=O cukrů se skupinami NH<sub>2</sub> a –COOH aminokyselin eliminací H<sub>2</sub>O a dekarboxylací. Tato tzv. “Maillardova reakce” straší dodnes chemiky v potravinářském průmyslu, protože působí černání konzervovaných potravin s obsahem obou významných složek. Tyto melaniny mohou snadno vznikat i v půdách vlivem činnosti mikroorganismů a jimi organické vyvolané hydrolyzy polysacharidů a bílkovin v půdní hmotě. Huminové látky to, ale ve skutečnosti nejsou, s humusem nemají nic společného a proto nemohou mít ani iontovýměnnou kapacitu. Tím je omyl pana profesora Votočka vysvětlen a tím i omyl můj. Bohužel jsem tomuto omylu věnovala spoustu zbytečné experimentální práce.

##### **5) Výběr metody k hodnocení kvality a kvantity iontovýměnně aktivního materiálu: ionexu, ale i půdního humusu a také jejich směsi v půdě**

Už od dob poznání základních humusových kyselin (Waksman 1936) bylo pravidlem, že terminologie humusu byla velmi volná a navíc se stále měnila. Do dnešní doby přetrvává i v pedologické vědecké literatuře směřování pojmů humus ↔ půdní organická hmota, neodborníci–laici věc dále komplikovali, takže např. v zahrádkářské literatuře se setkáváme s pojmem “kyselý humus”, který lze pochopit, protože termín pochází z období 1786-1900, jak tvrdí Waksman (1936). Ale už nepochopitelný je termín “sladký humus” (primitivní představa opaku humusu kyselého?) a už zcela směšný je pojem “lahodný humus”, který se objevoval v létech ke

konci 80 let minulého století v časopise “Zahrádkář”. Toto je terminologický chaos z hlediska kvantity. Z hlediska kvality humusu jsme v literatuře svědky daleko větších nepřesností. Např. z bývalé sovětské pedologické školy se kvalita humusu odvozovala od poměru prvků C, H a O. Mělo to svoji logiku, protože poměr do jisté míry odrážel obraz struktury základního monomeru humusové kyseliny – ale velmi hrubě, nezobecnitelné. Ostatně není to myšlenka nová, ale velmi stará - humus hodnotil podle poměru C,H, O už Soussure (1804) a tato teorie se udržuje prakticky do dnes (Sotáková 1982).

Dalším způsobem jak sledovat kvalitu humusu, je měření barevného kvocientu  $Q_{4/6}$ , což je poměr extinkce humátů sodných v roztocích, nastavených na jednotný obsah uhlíků (0,136 g/1000ml) při vlnových délkách 465 a 619  $\mu\text{m}$ . Huminové kyseliny se extrahují ze vzorku zeminy 0,1 NaOH po dekalcinaci 0,2  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a z alkalického vzorku se sráží 0,2 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a po promytí rozpouštějí na humáty sodné v 0,02 M  $\text{NaHCO}_3$ . Barevný kvocient  $Q = E_{465}/E_{619}$  u huminových kyselin z černozemí má obvykle hodnotu 2,5 - 3,0 a u hnědozemí, které patří do jiné referenční třídy půd, fluvisolů, (černozem patří do třídy černosolů), má hodnotu 3,5 - 4,5. Protože  $Q_{4/6}$  fulvokyselin má hodnotu kolem 8, lze z toho zjednodušeně vyvodit, že čím je  $Q_{4/6}$  vyšší, tím je kvalita humusu (v tomto případě huminových kyselin) horší. Barevný kvocient je mnoha autory různě modifikován, podrobně o celé věci referuje Horáček (1995). Stanovení barevného kvocientu je jednoduché, nenáročné a proto do dneška velmi oblíbené. Nelze, ale zapomenout, že má své velké vady:

1. Výsledky hodnotí kvalitu humusu v závislosti na stupni kondenzace a snížení stupně disperze huminových kyselin v roztoku. Považujeme-li za základní kvalitativní znak humusu jeho aktivní iontovýměnná místa, dává nám barevný kvocient velmi hrubý a často mylný odhad kvality. To proto, že vztah sledovaných hodnot k iontové výměně je jen velmi volný.
2. Barevný kvocient stanovíme z extrakce humusu z půdy. Je obecně známo, že jakákoliv extrakce humusu z půdy velmi významně mění všechny charakteristické vlastnosti humusu, včetně jeho iontovýměnné kapacity nejen z hlediska kvantitativního, ale kvalitativního.

Další obvyklou metodou k posuzování kvality humusu je stanovení poměru huminových kyselin a fulvokyselin, tedy poměru HK : FK. Vychází se z předpokladu, že HK jsou “příznivé”, zatímco FK jsou znakem “nepříznivé” skupiny humusových kyselin. Už to je problematické, zatracovat skupinu fulvokyselin je poněkud černobílý obraz. Nelze zapomenout, že fulvokyseliny v půdotvorných procesech hrají svou roli a denní zemědělskou praxi obohacují tím, že jako fosforečné estery, mobilní

v půdním prostředí, pomáhají fosforu v pohybu půdním profilem a protože snadno hydrolyzují, starají se vlastně o dobrou výživu hlouběji zakořeněných rostlin fosforem. K studiu těchto esterů přispěl významný český biochemik, pracovník VÚRV v Praze-Ruzyni, doc. Ing. Bohumír Novák, DrSc.

Hlavním problémem poměru HK : FK je však to, že v extraktu z každé půdy není nikdy HK ani FK jako chemické individuum, ale vždy je tady velká směs látek velmi rozdílného složení z hlediska relativní molekulové hmotnosti. Existující nízkomolekulární huminové kyseliny, které mají zcela jiné chemické i fyzikálně – chemické reakce, než huminové kyseliny vysokomolekulární. Např. s těžkými kovy dávají vysokomolekulární huminové kyseliny adsorpční komplexy, které mají charakter ve vodě nerozpustných sraženin. Nízkomolekulární huminové kyseliny tvoří naopak vysoce mobilní komplexy a jsou tak svým chemickým chováním totožné s fulvokyselinami. Z toho důvodu je obecně uznávaný znak HK : FK jako znak kvality dosti nespolehlivý a často půdním analytikům připraví vážné starosti. Nehledě už na fakt, že stanovení HK : FK opět vyžaduje izolaci humusových kyselin z půdy a to je zdrojem velkých chyb a nepřesností.

V poslední době se pedochemici snaží nějakým způsobem se vyhnout extrakci humusových látek z půdy. Mají k tomu k dispozici v podstatě tyto metody:

1. Sledují iontovýmennou kapacitu jako nejdůležitější znak kvality humusu. Hodnotu této KVK (kationtové výměnné kapacity) měří odděleně od KVK minerálního koloidního podílu půdy tak, že provádí stanovení před a po destrukci organické hmoty oxidací  $H_2O_2$ . Do této kategorie patří i metoda oxidace organických látek podle Hraška (1982), kterou jsem použila ve své doktorské disertační práci. Metoda má také své nevýhody. Vytýká se jí možnost nedokonalé oxidace organické půdní hmoty, parciální dehydratace přítomných jílových minerálů a hlavně možnost destrukce iontovýmenných pozic na povrchu jílovitohumusových komplexů.
2. Druhá metoda opět sleduje KVK, ale likviduje nikoliv organickou půdní složku, ale naopak minerální a to drasticky odkouřením s HF. Je pravděpodobně horší, než metoda první, protože humusová složka půdy je stabilizována HF a navíc na jejím povrchu vznikají nová výměnná místa.
3. Měřením celkové KVK v řadě půdních vzorků s různým obsahem jílové a humusové frakce a následující regresní analýza akumulovaných dat. Tato metoda je dnes nejmodernější, popis metody z mnoha autorů např. Drake E.H., Motto H.L., Soil Sci., 133,281 (1982) cit. Stevenson (1994). Výsledkem měření jsou

regresní rovnice s regresními koeficienty pro minerální složku a pro humus. Na př. pro černozem v Austrálii zjistil Hallsworth a Wilkinson (J.Agr.Sci., 51,1,1958) platnost rovnice:

$$y = 4,12 + 0,82x_1 + 5,12x_2,$$

zatímco pro luvizem stejné oblasti platí rovnice:

$$y = 11,48 + 0,01x_1 + 5,01x_2,$$

kde  $x_1$  = obsah jílu,  $x_2$  = obsah humusu.

I tato metoda má své nevýhody, protože se dá použít jen pro studium půd, které mají zhruba stejný charakter jílové i humusové složky, tedy přinejmenším u půd stejného půdního druhu, stejného genetického typu, ze stejné geografické a klimatické zóny.

Závěrem této úvahy lze tedy dospět k tristnímu zjištění, že obecně použitelná a plně vyhovující metoda k skutečně věrnému zjištění kvality humusu vlastně dosud neexistuje. K tomu navíc existují ještě další okolnosti, které sledování iontovýměnných vlastností půdního humusu, jako jeho základní, prakticky významné vlastnosti, neobyčejně komplikují:

Iontovýměnná schopnost humusu je dána stupněm disociace jeho funkčních skupin, který určuje jeho vlastnosti elektrochemické a tím i iontovýměnné. Jsou to nejen kyselé skupiny karboxylové a fenolické OH-skupiny, ale i enolické -OH a imidové =NH skupiny, dokonce za určitých okolností i -SH skupiny. Problém je v tom, že hromaděním elektrického náboje na polymeru dochází k neutralizačnímu efektu tím, že jsou ovlivněny stupně disociace slabě kyselých skupin. Naopak zvýšení koncentrace základního elektrolytu v prostředí podporuje ionizaci těchto slabých skupin a to proto, že dochází ke kontrakci velké molekuly základního polymeru humusové kyseliny. Ředěním pak dochází k paradoxu – snížení disociace karboxylů. Dnes převládá názor, že kyselé vlastnosti huminových kyselin nelze vysvětlit jen jednoduchou ionizací kyselých funkčních skupin. Uplatňuje se i elektrofilní a nukleofilní atak dvojných vazeb nenasycených ketonických struktur a také acidobazické katalyzované keto-enol transformace (Sposito et al., Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 41, 1119, 1977, cit. Stevenson 1974). Tento chaos, komplikovaný hlavně tím, že humusové kyseliny vždy vystupují jako pestrá směs, nikoliv chemické idividuum, se snaží mnozí badatelé poněkud utřídit a stanovit pro disociaci funkčních skupin huminových kyselin určité modely: Na př. existuje rovnice Henderson-Hassellbachova, rovnice Katchalského, Gaussův distribuční model podle Perdna, kontinuální distribuční model a mnoho dalších. Na tomto místě se o těchto zajímavých teoriích nemohu

šířit, celou problematiku vzorně zpracoval Stevenson (1994). Pro moji vlastní práci z této obrovské skupiny informací je nejdůležitější fakt, že KVK humusu na rozdíl od minerální půdní frakce je vinou rozdílné disociace kyselých skupin velmi závislá na pH prostředí. V rozmezí pH=2,5-8,0 se podíl humusu na celkové KVK u vzorků půd z pastvin a lesních půd podílel 19% při pH=2,5 a při pH=8 už 45%. U jílu zvýšila KVK vzestupem pH v intervalu 2,5-8,0 o pouhých 20-25 mmolchem.ekv./100g. (Helling CS.: Soil Sci. Soc. Amer. Proc., 28,517, 1964)

Z praktického hlediska je tedy zřejmé, že stanovení KVK humusu jako určení jeho hlavního kvalitativního znaku je zatíženo velkým množstvím faktorů, které jej ovlivňují do té míry, že správná interpretace výsledků je téměř nemožná. Těchto nesrovnalostí a problémů si všiml Zadnár už v roce 1939 (Kolloid-Beihefte 49, 315, 1939) a snažil se kvalitu humusu řešit zcela jinou cestou, sledováním stability iontové výměny. Vlivem druhé světové války jeho studie upadla do zapomenutí, zatímco chemici čile pracovali v oblasti ionexů v této teorii. Do pedochemie vrátil pozornost o selektivitu iontové výměny až můj školitel (Kolář 1974a, 1974b).

V intencích těchto představ, že selektivita iontové výměny zvláště v termodynamické aplikaci možnou metodou, kterou lze dobře postihnout i kvalitu iontové výměny, jsem pokračovala i ve své doktorské disertační práci.

V původní metodice jsem udělala některé úpravy. Koeficient selektivity  $K_A^B$ , který vyjadřuje sorbovatelnost iontu A k iontu B, jehož sorbovatelnost se pokládá za rovnou jedné jsem pro výměnu  $Ca^{2+} \rightleftharpoons Na^+$  záhy po zahájení těchto prací přestala měřit, protože výsledky byly špatně reprodukovatelné. Snad to bylo způsobeno peptizačním účinkem  $Na^+$  iontu, u výměny  $Ca^{2+} \rightleftharpoons H^+$  se tyto těžkosti neobjevovaly. Protože se mi je nepodařilo odstranit, zůstala jsem jen u výměny  $Ca^{2+} \rightleftharpoons H^+$ . Z tohoto koeficientu selektivity  $K_A^B$  (tedy  $K_{Ca^{2+}}^{H^+}$ ) jsem vypočítala změnu volné energie  $\Delta F$  pro  $t=20^\circ C$  a z řady stanovení při různých teplotách a ze závislosti  $\log K_A^B = f(1/T)$  jsem stanovila změnu entalpie  $\Delta H$  iontovýměnného procesu jako směrnici přímk. Pak ze závislosti  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , kde  $\Delta G = \Delta F$  jsem vypočítala jeho změnu volné entropie. Práci jsem doplnila stanovením rychlostního koeficientu (rychlostní konstanty) iontové výměny z kinetické rovnice reakce II řádu, která po integraci vyjadřuje rychlostní konstantu takto:

$$k_r = \frac{2,303}{t(a-b)} \log \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

kde

$k_r$  = rychlostní konstanta

$t$  = doba od počátku výměnné reakce (sec)



a = koncentrace vyměňujícího iontu na počátku v roztoku(mval/l)

b= koncentrace vyměňujícího iontu na počátku v ionexu(mval/g)

x=úbytek koncentrace v době t

(a-x)=koncentrace vyměňujícího iontu v roztoku v době t (mval/l)

(b-x)= koncentrace vyměňujícího iontu v ionexu v době t (mval/g)

U vzorků směsí humusu a minerální frakce (vzorky půdní, směsi ionexů a půdy) bylo provedeno stanovení T podle Sandhoffa k určení výchozí hodnoty KVK původního vzorku. Po destrukci organické hmoty bylo stanoveno T minerálního zbytku a tato hodnota byla odečtena od výchozí hodnoty KVK původního vzorku jako KVK jeho humusu. Tím jsem tedy určila kvantitu iontové výměny.

Kvalitu iontové výměny ( $K_A^B$ ,  $\Delta F$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , a  $k_r$ ) jsem stanovila jen v původním organominerálním vzorku. Pokusy spálit organickou hmotu a stanovit k odečtu výše uvedené hodnoty bylo jednak příliš pracné, ale hlavně výsledky byly zcela zkreslené a velmi špatně reprodukovatelné. Protože iontovýměnná kapacita takových směsí je záležitostí především organické (humusové či ionexové) složky, jak tvrdí i autorita Stevenson (1994), kvalitu iontové výměny minerální složky jsem už zanedbala.

Iontovýmienné reakce byly prováděny se vzorky neuvedených do  $H^+$ -cyklu způsobem metody Sandhoffovy a jejich navážky byly uvedeny do styku s 0,01 M roztoku  $CaCl_2$ . Stabilita pH je dána metodikou uvedení do  $H^+$  - cyklu i stále stejnou koncentrací vyměňujícího iontu.

V tab. 8 a 9 jsou uvedeny kvalitativní a kvantitativní charakteristiky několika různých půdních vzorků rašeliny z Hospříze v jižních Čechách, syntetického organického ionexu a jeho směsi s půdou, kompostu a jeho směsi s ionexem a rašelinou.

Z výsledků v tabulce 8 lze vyvodit několik snad zajímavých závěrů:

1. Koeficient selektivity  $K_A^B$  pro zeminy a kompost je výrazně nízký, stejně jako pro rašelinu. Znamená to, že iontová výměna probíhá snadno, selektivita je malá, ionex dobře poutá vyměňující, a dobře uvolňuje vyměňovaný iont.
2. Vysoká hodnota koeficientu selektivity pro syntetický ionex dokazuje, že selektivita k iontu je vysoká.
3. Průběh reakce bodu 1 a 2 plně potvrzují hodnoty rychlostní konstanty iontovýmienného procesu. U půd kompostu a rašeliny je reakce středně rychlá. U ionexů při malé koncentraci vyměňujícího iontu je velmi malá, při vyšší koncentraci je naopak velmi rychlá. Dá se říci, že humus je ionex iontovýmienně pružný a přizpůsobivý, syntetický ionex je sice z hlediska kvantity velmi výkonný, ale z hlediska kvality je iontovýmienně málo pružný. Sorbované ionty uvolňuje velmi neochotně.

4. K stejným závěrům vede i zjištěná hodnota -  $\Delta F$ , která je tím záporně větší, čím je sorbovatelnost vyměňujícího iontu k vyměňovanému vyšší. Při desorpci však to platí také, vysoká sorbovatelnost vyměňujícího iontu znamená problém při jeho desorpci!  $\Delta F$  pro humus je z tohoto hlediska, tedy vyměňující iont je dobře sorbovatelný i desorbovatelný v poloze kladných hodnot.
5. Vysoké kladné hodnoty  $\Delta S$  prozrazují vysokou selektivitu, záporné hodnoty  $\Delta S$  svědčí o ochotě k sorpci i desorpci. To vše dokazuje, že syntetický ionex je sice ionex účinný a mocný, ale nepružný. Pro zajištění iontové výměny mezi sorpčním komplexem a půdním roztokem při malých iontových koncentracích se tedy vlastně vůbec nehodí.
- U vzorků s humusem je zřejmé, že nejlepším půdním iontoměničtem je humus kvalitního kompostu. Má nejen vysokou KVK, ale jeho iontovýměnná selektivita je malá a proto iontovýměnná pružnost vysoká. Na druhé straně malá záporná hodnota změny entropie iontovýměnného procesu i  $K_A^B$  blízký hodnotě jedna dokazuje, že desorpce elucí z tohoto ionexu bude slabá.
6. Hodnoty KVK směsi syntetického organického ionexu s přírodními iontovýměnnými materiály (humusu půdních vzorků, kompostu či rašeliny) neodpovídají teoretickému výpočtu směsi iontovýměnné kapacity a to tím více, čím je podíl syntetického organického ionexu ve směsi vyšší. Je to důkaz, že iontovýměnné síly syntetického ionexu jsou odlišné od sil přírodních ionexů a že dochází mezi složkami organické hmoty půdních vzorků a povrchovými aktivními místy syntetického ionexu k nevratným reakcím, jejichž výsledkem je snížení celkové iontovýměnné kapacity směsi. Podíváme-li se v tab. 8 na směs SOI + P2 s 10% podílem SOI a srovnáme-li výslednou hodnotu T se vzorkem K+SOI+R, který má rovněž 10% podíl SOI, je zřejmé, že rozdíl skutečné a vypočítané hodnoty T obou směsí je rozdílný. V prvním případě má snížení hodnoty T velikost 18,4%, v druhém případě jen 8%. Čím si lze vysvětlit tak velký "záporný" vliv syntetického organického ionexu na celkovou hodnotu T u půdní směsi a podstatně menší záporný vliv u směsi kvalitního kompostu a dobré rašeliny? Já se domnívám, že je to tím, že v obou dvou případech působí příliš aktivní syntetický ionex irreverzibilní povrchové reakce prakticky stejně, ale vzorek kompostu a rašeliny má tak velkou iontovýměnnou kapacitu, že se už vliv syntetického ionexu uplatňuje z tohoto nežádoucího hlediska méně, protože se více uplatňují vysokomolekulární organické látky vzorku jako ochranný koloid a při nejmenším ovlivňují kinetiku iontovýměnných reakcí.

Na závěr se ohlédněme za základní poučkou z fyzikální chemie, že jakýkoliv děj může samovolně probíhat jen tehdy, dochází-li při něm v reakční soustavě k úbytku volné energie. Pohledem do tabulky č. 9 vidíme, že ve všech vzorcích, ke kterým byl přidán syntetický organický ionex, jsou záporné změny volné energie značné. Lze z toho i teoreticky vyvodit, že výměna  $H^+$  vápníkem bude samovolná, proto se vápník zpět z ionexu nebude ochoten uvolňovat. Tím jsme dospěli i ke kýženému výsledku: Navržený způsob hodnocení iontovýměnného charakteru jakéhokoliv materiálu umožňuje nejen sledovat jeho kvantitu, tedy velikost hodnoty T, ale také jeho kvalitu, která je dána termodynamickými veličinami a koeficientem selektivity a určuje, jak silně ionex poutá vyměňující iont ve vztahu k iontu vyměňovanému, z čehož lze snadno vyvodit, jak ochotně bude zase naopak uvolňovat tento iont pro potřeby rostlin do půdního roztoku.

Mé pokusy o transformaci kuchyňských odpadů na levný, praktický použitelný ionex byly i s využitím informací z německých patentů období druhé světové války celkem neúspěšné. Ale tuto metodu k hodnocení kvality a kvantity iontové výměny půd, ionexů, kompostů a jejich směsí považuji za největší vědecký přínos mé doktorské disertační práce.

Tab. 8.: Popis vzorků pro stanovení kvality iontovýměnného procesu. (Hodnota T (KVK) v mmol.chem.ekv./1000g)

$$S_H = \frac{C_{oxHK} + C_{oxFK}}{C_{oxcelk}} \cdot 100$$

Označení vzorku	Popis	C <sub>ox</sub> [%]	S <sub>h</sub> [%]	HK : FK	T
P <sub>1</sub>	Půdní vzorek Šumava, anhydrogenní humózní horizont, morový moder L, F <sub>a</sub> , H <sub>h</sub> , A	7,7	7,4	0,30	52
P <sub>2</sub>	Půdní vzorek Šumava anhydrogenní, humózní horizont, drnový mor, F, H <sub>h</sub> , A <sub>h</sub>	32,0	25,0	0,27	234
P <sub>3</sub>	Půdní vzorek Šumava, hydrogenní humózní horizont, fibrický mor, L, O <sub>f</sub> , T <sub>f</sub>	7,9	2,0	0,11	38

<b>P<sub>4</sub></b>	Půdní vzorek Šumava, hydrogenní humózní horizont, mezický mor, L, O <sub>m</sub>	2,4	1,6	0,23	21
<b>R</b>	Rašelina z jihočeské lokality HOSPŘÍZ, obchodní zboží	51,1	10,5	0,72	288
<b>SOI</b>	Syntetický organický ionex (silně kyselý katex OSTION ČS)	-	-	-	905
<b>SOI+P<sub>2</sub> 0,5:9,5</b>	Směs 1	-	-	-	233,3 (-12,8)
<b>SOI+P<sub>2</sub> 1:9</b>	Směs 2	-	-	-	263,8 (-18,4)
<b>SOI+P<sub>2</sub> 2:8</b>	Směs 3	-	-	-	268,4 (-27,1)
<b>K</b>	Zahradnický kompost z listovky a jílové zeminy 12 let fermentovaný, bližší údaje chybí	31,2	71,3	0,98	352
<b>K+SOI+R 8:1:1</b>	Směs 4	-	-	-	368,8 (-0.8%)

Tab. 9.: Termodynamické vyjádření prvků kvality iontovýměnného procesu a koeficient jeho selektivity. (Vlevo údaje pro 0,01 M CaCl<sub>2</sub>, v pravo pro 0,1 M CaCl<sub>2</sub>)

Označení vzorku	$K_A^B$	$\Delta F_{293^\circ K}$ [joul/mol]	$\Delta H$ [283° – 333°K]	$\Delta S_{293^\circ K}$ [joul/mol]	$K_r$ [sec/mol]
<b>P<sub>1</sub></b>	0,58	1317,3	88,2	-4,19	15,8 (-)
<b>P<sub>2</sub></b>	0,74	768,4	54,3	-2,44	23,2 (40,3)
<b>P<sub>3</sub></b>	0,42	2085,7	120,0	-6,71	20,4 (-)
<b>P<sub>4</sub></b>	0,35	2524,8	91,3	-8,30	13,2(-)
<b>R</b>	0,83	2140,5	131,5	-6,86	28,4 (35,4)
<b>SOI</b>	6,28	-4390,-	5,1	+15,00	2,7 (195,1)
<b>SOI+P<sub>2</sub> 0,5:9,5</b>	2,71	-2360,1	43,6	+8,20	3,3 (160,4)
<b>SOI+P<sub>2</sub> 1:9</b>	4,00	-3293,2	28,1	+11,33	5,2 (160,8)
<b>SOI+P<sub>2</sub> 2:8</b>	4,88	-3732,2	13,7	+12,78	11,6 (150,5)
<b>K</b>	0,92	219,5	18,2	-0,68	38,4 (48,1)
<b>K+SOI+R 8:1:1</b>	1,54	-933,1	15,9	+3,24	6,1 (72,4)

## 6) Pokus o zvýšení iontovýmenné kapacity ionexu z kuchyňského odpadu sulfonací

I když z předchozí práce (viz kapitola 5) je zřejmé, že cesta k zvýšení kationtové výměnné kapacity půdy KVK syntetickými katexy je velmi problematická a prakticky nemožná, protože v podmínkách půdního prostředí i v kyselých půdách je aktivita  $H^+$ -iontu tak nízká, že nestačí k desorbci katexu poutaných iontů a k jeho návratu do  $H^+$ -cyklu. Tím ionex, který v technické praxi plně vyhovuje z hlediska celkové iontovýmenné kapacity i z hlediska iontovýmenné rychlosti a iontovýmenné pružnosti (tedy nízké selektivity), je v půdě nepoužitelný, protože je nepružný a ionty rostlinných živin (zvláště dvojmocných) by ochotně poutal, ale velmi neochotně uvolňoval.

Z tohoto důvodu nemají naději ani sulfonované ionexy, tedy ionexy s aktivní skupinou  $-SO_3H$ , ať jsou vyrobeny z jakéhokoliv organického materiálu. Protože ale úkolem mé doktorské disertační práce bylo, abych se o výrobu ionexu z kuchyňských odpadů pokusila, nezdá se mi výše uvedený důvod dostatečný k tomu, abych sulfonovaný produkt z kuchyňského odpadu jednoduše zavrhla a více se problémem nezabývala.

I při zjištění, že sulfonované ionexy jsou jako každé jiné silně kyselé katexy pro půdní podmínky nevhodné, chtěla jsem zjistit, zda reakční podmínky sulfonace nějak vlastnosti produktu ovlivňují. Stále mne trápila otázka proč vynikající chemiky 30 a 40 let minulého století sulfonované ionexy tak velice zajímaly.

Mé výsledky s modelovým kuchyňským odpadem, pouze zhydrolyzovaným enzymem amylázou (postup jsem už dříve popsala) ve 4 variantách způsob sulfonace je uveden v tab. 10. Postupy jsou uvedeny v metodické části této disertační práce.

Tab. 10: Výsledky pokusů se 4 variantami sulfonace (údaje v T dle Sandhoffa,  $mmol.chem.ekv.H^+/1000g$ )

a.) Sulfonace  $SO_3$ : ( $x_1$  = teplota,  $x_2$  = % teor. množství  $SO_3$ )

b.) Sulfonace  $SO_2 + N_xO_y$  ( $x_1$  = UV světlo,  $x_2$  =  $SO_2$ ,  $x'_1$  = teplota,  $x'_2$  =  $SO_2$ )

$x_1$	$x_2$	T	$x_1$	$x_2$	$x'_1$	$x'_2$	T
100	500	37	0,50	1000	-	-	35
150	750	42	0,75	1500	-	-	38
200	1000	59	1,00	2000	-	-	38

100	750	39	0,50	1500	-	-	35
100	1000	44	0,50	2000	-	-	36
150	500	40	0,75	1000	-	-	35
150	1000	51	0,75	2000	-	-	35
200	500	53	1,00	1000	-	-	36
200	750	55	1,00	2000	-	-	37
			-	-	300	1000	30
			-	-	350	1500	33
			-	-	400	2000	40
			-	-	300	1500	31
			-	-	300	2000	35
			-	-	350	1000	30
			-	-	350	2000	39
			-	-	400	1000	39
			-	-	400	1500	39

c.) Sulfochlorace ( $x_1 = \text{UV světlo}$ ,  $x_2 = \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ )

d.) Sulfonace oleem ( $x_1 = \text{teplota}$ ,  $x_2 = \text{doba reakce}$ )

$x_1$	$x_2$	T	$x_1$	$x_2$	T
0,50	1000	33	100	60	43
0,75	1500	37	150	90	54
1,00	2000	39	200	120	69
0,50	1500	35	100	90	48
0,50	2000	35	100	120	51
0,75	1000	34	150	60	49
0,75	2000	35	150	120	58
1,00	1000	36	200	60	65
1,00	1500	37	200	90	68

Z tab. 10 je zřejmé, že sulfonace kuchyňských odpadů pouze enzymaticky hydrolyzovaných dává při všech způsobech sulfonace a v různých reakčních podmínkách ještě horší výsledky, než vzorek modelového kuchyňského odpadu enzymaticky hydrolyzovaný a podrobený Votočkově reakci (viz. tab. 7, vzorek S). Pro čtenáře, kteří se nezabývají agrochemií a pedologií, uvádím pro představu o jak ubohé hodnoty T u těchto sulfonovaných produktů jde, že písčité půdy mají běžně  $T = 40\text{--}60$  mmol. chem.ekv./1000g, mé produkty dosahují  $T = 33\text{--}69$  mmol.chem.ekv./1000g, tedy jsou v hodnotě iontovýměnné kapacity na úrovni písčitých půd!

Při sulfonaci domovních odpadů jsem dospěla ke stejnému závěru jako před 30-40 lety můj školtel, že nejlepším technologickým postupem je nebezpečná sulfonace oleem, nejhorším technicky nejschůdnější

sulfochlorace s následnou hydrolyzou vápnem. Na rozdíl od jeho výsledků v mých pokusech sulfonace  $\text{SO}_2$  po katalytické oxidaci na  $\text{SO}_3$  nedala stejné hodnoty T, jako sulfonace oleem, ale nižší (Zavoralová, Ledvina, Průšová, Horáček, Kolář, Pezlarová 1976). Tito autoři dosáhli při sulfonaci kaustobiolitů (rašelin, lignitů uhlí) také podstatně vyšších hodnot T, než jsem dosáhla já stejnými technologiemi při sulfonaci kuchyňského odpadu. Mé maximální hodnoty T jsou zhruba jen 3-4% hodnoty T, dosažené sulfonací kaustobiolitů. Vyplývá z toho jednoznačný závěr: Sulfonace má svůj význam při sulfonaci kaustobiolitů, v nichž během vývoje vznikly prekurzory huminových kyselin v procesech karbonizace, v nichž se humifikace zajisté jako dílčí proces uplatnila. Vždyť huminové kyseliny nalezneme v každé rašelině a v každém uhlí. Kuchyňské odpady se ale ani po enzymatické hydrolyze jejich škrobu k sulfonaci naprosto nehodí.

To je také důvod proč němečtí chemici v 30-40 letech minulého století se orientovali jedině na sulfonaci kaustobiolitů a na ostatní organické zdroje se pokoušeli uplatnit jako předúpravu pyrolytické procesy.

## **7) Hodnocení dvou vlastních produktů přeměny kuchyňského odpadu na ionex**

Hodnocení bylo provedeno v nádobovém pokusu s kukuřicí hybridem AMROS, což je tříliniový silážní hybrid FAO 230 pro bramborářskou oblast, byly použity ionexy M (kompostovaný, dokonale fermentovaný) a S (sulfonovaný) jejichž popis je uveden v tab. 7. Oba vzorky ionexů se liší svojí hodnotou T: Vzorek M má  $T=312 \text{ mmol.chem.ekv./1000g}$ , vzorek S pouze  $81 \text{ mmol.chem.ekv./1000g}$ . Nemohla jsem tedy použít dávkování ionexu, které ve svých pokusech použila Podlešáková (1971), která pracovala se silně kyselým katexem OSTION, jehož  $T=3800 \text{ mmol.chem.ekv./1000g}$ . Abych dosáhla srovnatelných podmínek, dávkovala jsem na nádobu nikoliv 4-37g ionexu jako uvedená autorka, ale u vzorku M hodnoty 12xvyšší, t.j. 188-1740g na nádobu. U nádob se vzorkem S při celkové hmotnosti 6kg náplně nádoby (písečtá zemina z lokality Tušt, analýza v tab.11) v kombinaci nejvyšší dávky ionexu už tvoří ionex 29% celkové hmotnosti náplně nádoby. Tak velké množství tohoto velmi slabého ionexu už silně mění hlavně fyzikální a vodně-vzdušné poměry v nádobě, které tak zajisté výsledky vegetačního pokusu silně ovlivňují. Proto produkci organické hmoty sledované kukuřice musíme hodnotit jen velmi zhruba orientačně a spíše se soustředit na změny T v náplni nádob.

Upozorňuji na skutečnost, že jsem si vědoma faktu, že dnes se provádí agrochemicky rozbor půd ve výluhu podle Melicha II či Melicha III (Zbíral 1995) Já jsem si však nechala udělat analýzu podle starších dnes už nepoužívaných postupů oddělených extraktů (Egner, Schachtschabel), abych vyhledala pro nádobové pokusy zeminu analogickou pokusům Ing.

Podlešákové, která tehdy v roce 1974 tyto analytické postupy používala. Důvod k tomu mám ten, že jsem její práci (Podlešáková 1974) považovala za srovnatelný vzor a zopakovala jsem i její práci s ionexem OSTION KS, abych měla dokonalé srovnání pro mé produkty.

Ve shodě s Podlešákovou (1974) jsem také ve svých pokusech prováděla všechny práce s ionexy (M,S i Ostion KS), které byly uvedeny do K<sup>+</sup>-cyklu promytím s 5% roztokem KCl. Pokusy A mají skupinovou dávku katexu a tím i draslíku (poměr N:K se zvyšuje ve prospěch draslíku), pokusy B jsou kontrolní se stejným stupňovaným množstvím draslíku, ale dodaným pouze ve formě KCl. Proto rozdíly mezi variantami pokusů řady A a B jsou dány jen účinky katexu.

V pokusech řady C byl dodržen konstantní poměr živin a proto s odstupňovanou dávkou katexu a tím i draslíku jsem i úměrně stupňovala i dávky ostatních živin N, P, Ca, Mg a S. V pokusech řady D (kontrolní, bez katexů) byl zachován stejný konstantní poměr živin dodaných jen ve formě solí. Poměr v gramekvivalentech odpovídal tomuto uspořádání:

$$N : P : K : Ca : Mg : S = 1 : 0,39 : 0,39 : 0,13 : 0,19 : 1,25$$

stejně jako v pokusech Podlešákové (1974).

Výsledky nádobového pokusu vyjádřené poměrným výnosem sušiny kukuřice na nádobu v gramech, jsou uvedeny v tab. 12. pro pět variant dávky katexu (a tím dávku K<sup>+</sup>) pro katex M, katex S a katex O (Ostion KS pro srovnání s výsledky Podlešákové (1974)). V tabulce je uvedeno zvýšení výnosu jako +, snížení výnosu jako - k vyjádření vlivu katexu ve srovnání se stejnou úrovní živin bez katexu.

Výsledky v tab. 12 jsou zatíženy chybou, že sice každá varianta byla 4x opakována, ale celý nádobový pokus byl realizován pouze v jediném roce. K opakování nádobového pokusu z nedostatku času už nedošlo. Tím samozřejmě výsledky nemají takovou vypovídací hodnotu, jako výsledky Podlešákové, která nádobový pokus s Ostionem KS opakovala 4 roky. Tím také vysvětlují odchylku mezi mými výsledky a výsledky Podlešákové při hodnocení stejného ionexu – OSTION KS.

Tab 11: Analýza písčité zeminy pro nádobové pokusy

Objemová hmotnost [g/cm <sup>3</sup> ]	1,55	pH <sub>KCl</sub>	6,52
Specifická hmotnost [g/cm <sup>3</sup> ]	2,00	T Sandhoff [mmol. chem. ekv. /1000g]	34,1
Pórovitost	39,41	C <sub>ox</sub> [%]	0,13



[% obj]			
Maximální kapilární vodní kapacita [% obj]	26,32	N (Pázler) [mg/1000g]	13
Retenční vodní kapacita [% obj]	20,95	P (Egner) [mg/1000g]	28
Zrnitost [%]: < 0,001	2,75	K (Schochtschabel)	53
0,001-0,01	1,84	$S_H = \frac{C_{oxHK} + C_{oxFK}}{C_{oxcelk}} \cdot 100$	22,1
0,01-0,5	0,51		

Tab. 12.: Výsledky nádobových pokusů řady A,B,C,D při dávce draslíku v mgekv. na nádobu, vyjádřené množstvím sušiny kukuřice [g/nádobu] při aplikaci katexů M, S a O a průměrné zvýšení či snížení výnosu sušiny v % způsobené vlivem katexu.

#### POKUS A, B - odstupňovaný draslík

Varianta	Dávka K <sup>+</sup> [mgekv./ nádobu]	KATEX M	KATEX S	KATEX O	KCI -	Vliv katexu		
						M	S	O
1	17,83	47,6	41,5	43,2	42,1	+13,1	-1,4	+2,6
2	35,67	49,2	38,3	44,4	43,8	+12,3	- 12,6	+1,4
3	71,34	52,1	35,7	45,7	44,3	+17,6	- 19,4	+3,2
4	107,00	52,7	30,2	45,1	44,2	+19,2	- 31,7	+2,0
5	142,67	53,0	23,4	45,0	44,2	+19,9	- 47,1	+1,8

#### POKUS C, D – odstupňovány všechny živiny

1	17,83	50,1	44,0	45,3	44,2	+13,3	-0,5	+2,5
2	35,67	50,5	43,1	47,2	46,4	+8,8	-7,1	+1,7
3	71,34	53,5	41,7	49,4	46,8	+14,3	-10,9	+5,6
4	107,00	55,4	38,5	47,9	45,5	+21,7	-15,4	+5,3
5	142,67	55,0	29,3	42,1	39,9	+37,8	-26,6	+5,5

Rozdíly mezi našimi výsledky při hodnocení kladného či záporného vlivu katexu Ostionu jsou však celkem malé a proto i můj jednoletý nádobový

pokus při nejmenším orientační hodnotu má. Ovšem absolutní hodnoty vlivu Ostionu na výnos sušiny kukuřice jsou v mých pokusech podstatně nižší než v práci Podlešákové (1974). Při odstupňované dávce  $K^+$  dosáhla Podlešáková u Ostionu zvýšení výnosu max. 15,3 %, já v mých pokusech 3,2%. Při odstupňované dávce všech živin u Ostionu dosáhla Podlešáková max. zvýšení výnosu až 23,4% (považuji-li variantu s 61,4% zvýšením za odlehlý výsledek), já dosáhla pouze max 5,6%.

Hodnocení vlivu ionexu M, který se nejvíce blíží přirozeným podmínkám pro vznik humusu, mělo až neočekávaně příznivé výsledky. Při odstupňování všech živin a ve variantě s nejvyšší dávkou katexu M (a tím i draslíku) bylo maximální zvýšení výnosu sušiny téměř 40% a tedy je zřejmé, že zde ionex M nepůsobil příznivě jen jako nosič živin, ale i dalšími, nezjištěnými a nezjišťovanými příznivými vlastnostmi. Žádná varianta s ionexem M nepřinesla záporné výsledky, ale varianty s OSTIONEM také ne. Ale rozdíl je v tom, že OSTION působil jednotky % zvýšení výnosu, zatímco vzorek M desítky % zvýšení výnosu.

Ionex S se projevil všeobecně nepříznivě snížením výnosu ve všech variantách. Ve variantách s odstupňováním všech živin bylo maximální snížení výnosu o 26,6% a ve variantách s odstupňovaným draslíkem dokonce o téměř 50%, v obou případech ve variantách s nejvyšší dávkou ionexu.

Potvrzuje to jen již několikrát ověřený předpoklad, že sulfonovaný kuchyňský odpad se jako půdní ionex k zlepšení výživy rostlin vůbec nehodí. Skutečnost, že působí záporně na výnos sušiny kukuřice už při nejnižší dávce, vyvrací moji dřívější myšlenku, že záporný efekt tohoto ionexu může být způsoben vlivem na hydrovzdušný režim stanoviště rostlin v nádobách.

## **8) Pokus o inkorporaci sulfidické síry do ionexu z kuchyňského odpadu a zjištění jeho účinnosti při imobilizaci kadmia v půdě**

Jak už jsem v metodické části této disertační práce uvedla, metodický postup této části je opakováním práce Cíglera a spolupracovníků (1997), kteří ale pracovali s čistými huminovými kyselinami. Jimi vyrobený ionex imobilizoval iontové kadmium v jakémkoliv prostředí, tedy i v půdním roztoku, a to chemisorbčně, takže jeho selektivita ke kadmium byla velmi vysoká. Potvrdily to výsledky termodynamického vyhodnocení iontovýmenného procesu na tomto ionexu, který už je vlastně nikoliv ionexem, ale sorbentem. (Kolář et al. 1996) Problém je ale v tom, že vysoká chemisorpcí způsobená selektivita ke kadmium je doprovázena i chemisorpční selektivitou k železu (protože se vytváří nerozpustný  $FeS$ ) a protože koncentrace  $Fe$  v kyselých půdách je nesrovnatelně vyšší, než kadmia, je vyloučeno použití tohoto sorbentu v kyselých půdách. A

protože alkalie rozpouští jeho humusovou podstatu, nedá se použít ani v alkalických a čerstvě vápněných půdách.

Můj sorbent z domovních odpadů má i po sulfonaci velmi malou hodnotu T takže i jeho chemisorpční aktivita ke kadmiu bude podstatně menší, než chemisorpční aktivita sorbentu mých učitelů z huminových kyselin.

Pravděpodobnost úspěchu s mým sulfonovaným kuchyňským odpadem je tedy naprosto mizivá, ale přesto jsem se pustila do práce. Výsledky ovšem zcela potvrdily mé pesimistické představy – produkt je nestálý v kyselém i alkalickém prostředí, má velmi silnou selektivitu ke kadmiu, ale i k železu, bohužel jeho sorpční kapacita je mimořádně slabá. V podstatě lze říci, že k imobilizaci kadmia v půdě se nehodí. Má mnohem horší vlastnosti, než produkt mých učitelů z izolovaných huminových kyselin. Výsledky uvádí tab 13. V této tabulce jsou uvedeny vypočítané koeficienty adsorbční, chemisorpční a desorbční Freundlichových isotherem  $a=Kc^{1/n}$  kde  $a$  je adsorbované množství,  $c$  je rovnovážná koncentrace a  $K, n$  jsou koeficienty rovnice. Výpočet byl proveden metodou exponenciální regresní analýzy pomocí programu Statgraphics.

Nahlédneme-li do tabulky 13 je zřejmé, že produkt je špatným sorbentem kadmia. Nejzajímavější je údaj o chemisorbovaném množství při rovnovážné koncentraci, z kterého je zřejmé, že ionex z kuchyňských odpadů chemisorpčně sorbuje kadmium asi 100 krát méně než obdobný sorbent z huminových kyselin, popsany Cíglerem se spolupracovníky (1997). Má zhruba stejnou, velmi vysokou selektivitu ke kadmiu a ještě vyšší k železu, než stejný produkt z huminových kyselin (Kolář et al. 1996, Kolář, Ledvina 1998). Hodnota koeficientů desorbční isothermy je příliš vysoká vzhledem k hodnotám produktu z huminových kyselin. (Ledvina, Kolář 1996).

Sulfonovaný kuchyňský odpad jako vzorek S (po četných úpravách) po inkorporaci sulfidické síry stále nemá vlastnosti, které by mohly být využity v zemědělství a v environmentální praxi.

Tab. 13.: Charakteristika chemisorbce kadmia sulfonovaným ionexem S po inkorporaci sulfidické síry.

koeficient	Adsorbční isotherma	Chemisorpční isotherma	Desorbční isotherma
K	17,15	16,42	21,05
n	2,10	2,16	1,19

Podíl chemisorbovaného Cd v % z celkové sorpce při výchozí koncentraci Cd [ppm]	Koeficient selektivity		Oblast pH Funkce sorbentu
	$K_{Ca}^{Cd}$	$K_{Ca}^{Fe}$	

						Cd
50	100	150	200	12,75	14,50	5,73-7,95
95%	92%	85%	78%			

Chemisorbované množství Cd (mmol/1000g sorbentu) v oblasti pH = 6,8 - 7,2 při rovnovážné koncentraci Cd [ppm]

Rovnovážná koncentrace [ppm]	10	20	40	60	100
Chemisorbované množství [mmol/1000g]	4,1	7,5	10,8	13,0	16,3

## F. Závěry

Výsledky této doktorské práce lze v závěrečné části stručně charakterizovat těmito poznatky:

1. Kuchyňské odpady v ČR na rozdíl od údajů světové i evropské literatury nejsou převážně celulózové, nýbrž škrobové. Tato skutečnost má značný praktický význam: Na rozdíl od zahraničních představ, že kuchyňské odpady jsou vzhledem k své celulózové podstatě obtížně rozložitelné bylo zjištěno, že české kuchyňské odpady lze hydrolyzovat velmi snadno a to kyselou i enzymatickou hydrolýzou, nikoliv celulázami, ale amylázami.
2. Zahraniční představě složení kuchyňských odpadů se nejvíce blíží v ČR kuchyňské odpady z drahých restaurací. Bohužel odpady ze školních jídelen jsou analogické odpadům z nejlevnějších restaurací a přebytkem škrobu nad celulózou dokonce předčí.
3. Problémem zdravotním, nikoliv energetickým (zde právě naopak) je fakt, že obsah tuků v odpadech ze školních jídelen je průměrně 2 x vyšší, než v kuchyňských odpadech z drahých restaurací.
4. Složení kuchyňských odpadů v průběhu roku značně kolísá, nejvíce v odpadech z drahých restaurací. Je ale zajímavé, že přes značné rozdíly látkového složení je obsah organických látek v sušině kuchyňských odpadů až neuvěřitelně stabilní, proto teoretická výtěžnost metanu při zpracování odpadů anaerobní

digescí je prakticky úplně stejná u odpadů z levných i z drahých restaurací. U odpadů ze školních jídelen je typický vyšší obsah vody.

5. Hydrolyzovatelnost modelového kuchyňského odpadu, svým složením blízkého odpadům z levných restaurací, podle metody Roviry a Vallejo 2002 v modifikaci Shirato, Yakozawa (2006) a v mé úpravě je vysoká a vyšší, než u listů rostliny *Miscantus chinensis*, která byla použita jako srovnávací standard.
6. Enzymatickou hydrolyzou  $\alpha$ -amylázou firmy NOVOZYMES se v jednoduché modifikaci podařilo zhydrolyzovat 92% přítomných škrobů, což dokazuje, že labilita, rozložitelnost vzorků kuchyňského odpadu není žádný technický problém.
7. Pokusy anaerobní digesce modelového kuchyňského odpadu a pro srovnání i reálného kuchyňského odpadu ze skupiny vzorků "školní jídelny" proti běžnému substrátu pro bioplynovou stanici Hosín u Českých Budějovic (směs kukuřičné siláže, travní senáže, kejdy skotu) dokázaly, že všechny pokusné hodnoty (substrátová produkce metanu  $V_{CH_4S}$ , výtěžnost metanu  $Y_{CH_4g}$ , anaerobní rozložitelnost  $D$ ) změřené u kuchyňských odpadů jsou lepší než tyto hodnoty pro klasický substrát bioplynové stanice. Je tedy zřejmé, že odpady z kuchyní by se daly velmi výhodně v bioplynových stanicích zpracovat. Legislativa to však povoluje až po obtížné hygienizaci.
8. Snadná hydrolyzovatelnost kuchyňských odpadů potvrdila náš předpoklad, že jakákoliv předúprava substrátu (obvyklá "STEAM-EXPLOSION" či enzymatická hydrolyza) už je téměř zbytečná a výtěžek metanu už nezvýší.
9. K další práci jsem byla nucena vybrat z mnoha možností rychlou, spolehlivou, levnou a citlivou metodu k stanovení hodnoty iontovýmenné kapacity, označované  $T$ , nověji KVK. Ukázalo se, že nejlepší je poměrně stará konduktometrická metoda Sandhoffova (1953), která tvarem konduktometrických titračních křivek umožňuje na první pohled rozlišit iontovou výměnu od prosté fyzikální sorpce. Tato metoda dává správné výsledky, které nejsou shodné s používanou metodou Mehlicha, která dává výsledky vyšší, než odpovídá skutečnosti.
10. Strastiplnou komplikaci ve výzkumu mi způsobil v literatuře zcela běžně opakovaný omyl, že Votočková reakce (rozklad redukujících sacharidů zředěnými minerálními kyselinami) vede ke vzniku huminových látek, u kterých všichni odborníci předpokládají existenci iontové výměny. Ukázalo se, že hnědočerné produkty Votočkovy reakce nejsou huminové látky, ale melaniny (na základě konzultace na katedře sacharidů VŠCHT) a že schopnost iontové výměny nemají, jak jsem sama zjistila.

11. K další výzkumné práci jsem potřebovala objektivní metodu, která by hodnotila spolehlivě kvalitu i kvantitu iontové výměny na ionexech přírodních (jako je humus) i syntetických (organické sulfonované a jiné katexy) a také jejich směsi v tak složitém prostředí jako je půda.

Současné metody nejsou úplně vhodné: buď jsou zatíženy změnami, které působí poměrně drastická chemie izolace jedné z půdních složek, organické nebo minerální části. Metody IR - spektroskopie dávají jen hrubý obraz spíše o stupni kondenzace jader huminových kyselin a jsou pro praktické cíle měření iontové výměny nepoužitelné. Nebo jsou současné metody k měření kvality a kvantity iontové výměny přímo v půdě bez dělení organické a minerální složky (založené na regresní analýze akumulovaných dat z iontovýměnných stanovení) zatížené nutností stejného půdního typu, druhu, klimatického regionu a stejné geografické zóny. Kromě srovnávacích lokálních měření jsou tedy také téměř nepoužitelné. Dokonce i pojem "kvalita humusu" je významově pojem velmi mlhavý. Barevný kvocient  $Q_{4/6}$  má význam spíše technický než vědecký, výsledky dodávají spíše stupeň kondenzace aromatických jader, než skutečný poměr mezi huminovými kyselinami a fulvokyselinami, HK: FK. I samotné pracné a zdlouhavé stanovení obou těchto skupin humusových kyselin, které se k stanovení "kvality" humusu běžně používá, je velmi diskutabilní, protože HK i FK nikdy nejsou chemická individua ale velmi početné skupiny jedinců velmi rozdílných vlastností a molekulové hmotnosti. Proto i stanovení HK: FK z hlediska iontovýměnného má jen hrubě orientační význam.

K své práci jsem použila metodu, kterou poprvé načrtl Zadnard v roce 1939 pak v létech 1972-1978 ji dále rozpracoval můj školitel a já jsem ji v technice provedení upravila a zjednodušila. Kvantitu iontové výměny určuji konduktometrickou metodou podle Sandhoffa. Kvalitu iontové výměny hodnotím podle koeficientu selektivity  $K_A^B$ , při iontové výměně  $Ca^{2+} \leftrightarrow H^+$  a jeho teplotní změny, z které vypočítám termodynamiku iontové výměny, změnu volné energie  $\Delta F$ , jako míru samovolnosti iontovýměnného procesu, změnu volné entalpie  $\Delta H$  a volné entropie  $\Delta S$ . Pružnost iontové výměny zjišťuji z kinetiky iontovýměnné reakce stanovením rychlostní konstanty iontovýměnné reakce jako reakce II. řádu.

Tato nová metoda, která podle mého názoru odstraňuje nevýhody současných metod i problémy s různým stupněm disociace výměnných skupin půdního humusu, má výhodu v tom, že umožňuje na stejné bázi srovnávat iontovýměnnou účinnost slabých, středních i velmi kyselých syntetických katexů, tedy i směsí technických ionexů s půdou a jejím humusem. Umožnila mi

nejen splnit všechny cíle mé doktorské disertační práce, ale přinesla i tyto významné výsledky:

- a. Typickou vlastností jakéhokoliv silně kyselého katexu je vysoká hodnota koeficientu selektivity, což znamená, že selektivita k vyměňujícímu iontu je vysoká ( $\text{Ca}^{2+}$ ), ale jeho desorpce už obtížná. Pro zlepšení KVK půd se tedy žádné silně kyselý katexy (jsou neúčinnější) naprosto nehodí.
- b. Ionovýměnná rychlost u kvalitního humusu je zhruba stejná při malé (0,01M) i vyšší (0,1M) koncentraci vyměňujícího iontu. U nevhodných katexů a nekvalitních přírodních ionexů je rozdíl ionovýměnné rychlosti při různých koncentracích velmi značný.
- c. Syntetické ionexy v půdě jsou tedy ionexy mocné a účinné, ale zcela nepružné a to jejich aplikaci k zlepšení ionovýměnných vlastností půd prakticky vylučuje. Chceme-li to vyjádřit lapidárně, tedy: živinný režim pro výživu rostlin by byl zvláště příznivý pro  $\text{K}^+$  a  $\text{Na}^+$ , rostliny by strádaly na  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{Mg}^{2+}$  a silné okyselení půdy se vznikem ionovýměnných forem Fe a Al by vedlo k ireverzibilnímu snížení KVK půdy a k nevratnému zničení ionovýměnné kapacity ionexu.

Propracování této metody považuji za nejvýznamější výsledek mé doktorské disertační práce.

12. Má cesta hledání způsobu výroby levného ionexu z kuchyňských odpadů už byla málo úspěšná, pracná a přinesla mi jen zklamání. Proti předpokladům na začátku práce se ukázalo, že produkty Votočkovy reakce, které měly být prekurzory ionovýměnného agens, které jsem chtěla aktivovat podle starých německých patentů z čtyřicátých let na účinné ionexy, jsou ionovýměnně neúčinné melaniny a že se transformovat na ionex nedají. Při pečlivém zkoumání technologických podmínek sulfonačního procesu se mi z kuchyňského odpadu sice podařilo vyrobit ionex, ale jeho ionovýměnná kapacita byla slabá, blízká písčité či písčitohlinité půdě. Navíc byl ionovýměnně nepružný a měl další zápory syntetických ionexů, které jsem už uvedla. Dodatečným studiem německých patentů jsem odhalila příčinu, která mne velmi znepokojovala, proč se autorům tehdy ionexy opravdu podařilo vyrobit? Bylo to tím, že jejich úspěšné pokusy vždy vycházely z kaustobiolitů t.j. rašeliny, uhlí, lignitů, kapucínů – kde prekurzory humusových kyselin už byly. Německé pokusy při práci s jinými formami organické hmoty měly výsledek obdobný mým pokusům – ionexy sice vznikly, ale byly vždy slabé a vždy nepružné.
13. Nejlepším způsobem výroby použitelného ionexu pro zlepšení KVK zemědělských půd je výroba dobrého kompostu podle všech zásad správného kompostování s přidavkem enzymaticky

hydrolyzovaného kuchyňského odpadu. Tím je fermentovaná směs obohacena biologicky snadno rozložitelnými monosacharidy, silně se zvýší  $C_{hws}$  a tím biologická aktivita kompostu. To má za následek zvýšení teploty při fermentaci a tím urychlení běžných biochemických reakcí v kompostu, včetně transformačního procesu humifikace. Výsledkem je kompost s dobrou hodnotou KVK (dosáhla jsem 312 mmol.chem.ekv.H<sup>+</sup>/1000g), ale s dokonalou iontovýměnnou pružností, která zaručuje úměrnou výživu rostlin jednomocnými i dvojmocnými ionty. Postup je to levný, snadný, přirozený. Je analogický přidavku jakýchkoliv sacharidických odpadů (ovoce atd.) do směsi pro kompostování.

14. Pokusy vyrobit z kuchyňského odpadu sorbent pro irreverzibilní sorpci kadmia v půdě, který by mohl sloužit při remediaci kadmiiem zamořených půd, byly zcela neúspěšné. Nedosáhla jsem zdaleka ani hodnot sorpce kadmia, kterou při zpracování huminových kyselin z rašeliny na tento sorbent považovali za běžnou Cígler (1997) a moji školitelé. Vysvětlení je jednoduché: Sulfonovaný ionex z mého kuchyňského odpadu měl malou iontovýměnnou kapacitu a proto jeho konverze na kapacitu sorpční nemohla přinést kýžený výsledek. Další výzkum v tomto směru je zbytečný, kuchyňské odpady se k tomuto účelu nehodí.
15. Výsledky nádobových pokusů dokázaly, že můj sulfonovaný ionex z kuchyňského odpadu je opravdu nepoužitelný, protože byl i v nejnižších koncentracích fytotoxický a snižoval výnos sušiny pěstované kukuřice. Opakované pokusy s Ostionem KS v mých experimentech ukázaly stejně jako Podlešákové (1974), že katex má příznivý vliv na výnos sušiny, i když zhruba 10 x méně, než v pokusech této zkušené výzkumné pracovnice. Příčinou může být přece jen rozdílná náplň nádob, ale i jiná výrobní šarže Ostionu.

Nejpříznivěji se mi projevil výnosově ionex získaný kompostováním enzymaticky hydrolyzovaného kuchyňského odpadu, u něhož byly průměrné hodnoty zvýšení výnosu proti nulové kontrole až o řád vyšší, než u Ostionu. Je tedy zřejmé, že u tohoto produktu se příznivě neprojevuje jen jeho iontovýměnná složka, ale celý komplex příznivě působících jevů, např. příznivý vliv na vodně-vzdušný režim, ale i mikrobiální aktivitu a další produkci CO<sub>2</sub> a mnoha jevů dalších.

Na konci této závěrečné části si dovoluji ještě učinit poznámku, kterou jsem zřejmě měla diskutovat v diskusní části: Jde o to, že nemohu pochopit, proč syntetický katex Ostion, který nemá další příznivé vlivy na růst rostlin, jako kompostovaný vzorek s přirozeným humusem jako ionexem, se výnosově projevil v mých nádobových pokusech a zvláště v pokusech Podlešákové (1974) příznivě! Bylo by logické, kdyby tomu bylo naopak. Vždyť je z



technické praxe známo, že nejlépe a nejrychleji desorbuje iont z plně nasyceného ionexu. Nejhůře a nejpomaleji z ionexu nenasyčeného. V půdě musí proces probíhat naprosto stejně: při vysokém stupni sorpčního nasycení  $V$  je v půdě roztok snadno dosycován ionty živin, které rostliny spotřebovaly. Při nízkém  $V$  je tomu naopak. Obrazně řečeno, rostliny a ionex se v půdě o ionty živin doslova přetahují. Podle vzpomínek mého školitele to prý dokonce před mnoha desítkami let dokázal německý profesor Arland, který studoval u rostlin postmortální odpar. A tehdy zjistil, že při nízkém stupni sorpčního nasycení byl postmortální odpar vyšší. Příjem živin tedy metabolické procesy v rostlině zatěžoval tak značně, že energetické ztráty byly poznatelné i po smrti rostliny. Je tedy nutno připustit závěr, že vysoká hodnota KVK je významná pro omezení ztrát živin elucí z půdy a tím pro využití dodaných živin a rentabilitu hnojení. Ale vlastní příjem živin rostlinami spíše komplikuje. Svědčil by pro to i fakt, že rekordních výnosů dosahují i praktičtí zahradníci (na př. ve Vídni) v pískových kulturách, bez iontovýměnné kapacity. Pak si ale nedovedu představit, proč syntetický ionex působí na výnos příznivě a odpověď na tento poznatek z mé výzkumné práce na doktorské disertační práci zůstávám dlužna.

## G. Přehled literatury

1. Adi A. J., Moor Z. M., 2009: Waste recycling: Utilization of coffee grounds and kitchen waste in vermicomposting. *BIORESOURCE TECHNOLOGY*, 100(2): 1027-1030
2. Alagova Z. S., Stefanova O. K., Chatarova E. A., Šikanova M. S., 1969: Issledovanije električeskovo perenosa ionov  $Mg^{2+}$  a  $Ba^{2+}$  v sulfokationite. *Zvesti Leningrad. inst.*, 16, 123-126
3. Aleksejeva V. A., 1963: Efektivnost' torfomineralno-ammijačnych udobrenij različnych koncentracij. *Torfjanaja promyšlenost'*, Izd. Nedra, 3, 26-28, Moskva.
4. Alexandrova L.N., Nad' M. O., 1958: *Počvoveděnije*, 345,10.
5. Alloway B.J., Jakson A.P., 1991: The behaviour of heavy metals in sewage sludge-amended soils. *Sci. Tot. Environ.*, 100,151-176
6. Amer F. a kol., 1965 : Characterisation of soil phosphorus by anion exchange resin adsorption and  $p^{32}$  equilibration. *Plant and Soil*, 6: 391-408.
7. Amphlet C. B., 1964: *Inorganic ion exchangers*. Elsevier publishing company; Amsterdam, London, New York.
8. Antipov-Karatajev I. N., 1933: K izučeniju prirody počvennogo pogloščajuščego kompleksa. *Trudy Loviva*, 23.
9. Antipov-Karatajev I. N., 1951: *Počvennyj pogloščajuščij kompleks i voprosy zemledělja*. Izd. Vaschnil, Moskva.
10. Antipov-Karatajev I.N., 1939: Zakonomernosti kationovo obmena v počvach i zastvarach smesej nejtrabnych solej. *Kolloidnyj žurnal*, V, 5: 427-431
11. Applein I. E., Kljačko K. A., Lurie J. J., Smirnov A. S., 1949: *Ionty i ich priměnenije*. Standadgiz, Moskva.
12. Appuhn A., Joergensen R. G., Raubuch M., Scheller E., Wilke B., 2004: The automated determination of glucosamine, galactosamine muramic acid, and mannosamine in soil and root hydrolysates by HPLC. *J.Plant Nutr. Soil Sci.*, 167: 17-21.
13. Arnon D.I., Grossenbacher K. A., 1947: Nutrient culture crops with the use of synthetic ion-exchange materials. *Soil Sci.*, 63: 159-182.
14. Bachmann A., Beard U. L., Mc Carty P.L., 1985: Performance characteristic of the baffled reactor. *WATER RES.*, 19, 99-106
15. Baker A.J.M., Reeves R.D., Mc Grath S.P., 1990: In situ decontamination of heavy metal polluted soils using crops of metal-accumulating plants – A feasibility study (cit. Hinchee R.E., Offenbach R.F., 1991: *In situ bioreclamation*. Boston, Butterworth-Heinemann, 601-605
16. Baldock J. A., 2007: Composition and cycling of organic carbon in soil, 1-35. In: Marschner P., Rengel Z., 2007: *Nutrient cycling in terrestrial*

- ecosystems. *Soil Biology*, Vol. 10, Springer Verlag berlin, Heidelberg, 390 s.
17. Baldock J. A., Masiello C. A., Gélinas Y., Hedges J. I., 2004: Cycling and composition of organic matter in terrestrial and marine ecosystems. *Mar. Chem.*, 92: 39-64.
  18. Baldock J. A., Oades J. M., Waters A. G., Peng X., Vassallo A. M., Wilson M.A., 1992: Aspects of chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. *Biogeochemistry*, 16: 1-42.
  19. Baldock J. A., Oades J. M., Waters A. G., Peng X., Vassallo A. M., Wilson M. A., 1992: Aspects of the chemical structure of soil organic materials as revealed by solid-state <sup>13</sup>C NMR spectroscopy. *Biogeochemistry*, 16: 1-42
  20. Banks C. J., Chesshire M., Stringfellow A., 2008: A pilot-scale comparison of mesophilic and thermophilic digestion of source segregated domestic food waste. *WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 58 (7): 1475-1481
  21. Barančíková G., 2008: Application of NMR spectroscopy in studies of organic matter in soil. *Chemické listy*, 102: 1100 – 1106
  22. Baumann H., Stein W., 1971: Verfahren zur Sulfonierung von Kohlenwasserstoffgemischen. Pat. 1468013, NDR
  23. Baumann W.C., Eichhorn J., 1947: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2832 ( cit. griesbach R., 1957: Austausch adsorption in Theorie und Praxis, Akademie verlag, Berlin)
  24. Becker-Boost E.H., 1956: *Chemie – Ing.-Techn.*, 27, 579-596.
  25. Belitz H.D., Grosch W., 1992: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*. Springer – Verlag, 4. Aufl., Berlin-Heidelberg-NewYork, 966s.
  26. Belkevič P. I., Čistova L. R., 1957: Ionoobmennyje svojstva torfa. soobšč. 1. Obměn kationov na torfe. *Trudy Inst. torfa AN BSSR*, 6, 130 -141
  27. Beňo Z., Boráň J., Houdková L., Pěček J., Sponar J., 2008: Nakládání s kuchyňským odpadem. Sborník z konference "Odpady biodegradabilní" MZLU Brno, Agronomická fakulta.
  28. Bergmann W., 1959: Die Verwendung von Ionenaustauscherstau auf sorptionschwachen Pflanzenstandorten. *Die Deutsche Landwirtschaft*, 10, 1: 76-79.
  29. Bergmann W., 1962: Gefäßversuche mit Ionenaustauscher-Nährstoffe. *Albrecht. Thear.- Archiv*, Band 6, Heft 2: 128-144.
  30. Bergmann W., Wahl St. and Faust Chr., 1961: Gefäßversuche mit Ionenaustauschernährstoffen im Vergleich zu mineralischen Düngergaben. *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bdn. 93*, 138:137-148
  31. Berthchsen B.O., 1994: Mobility of heavy metals in pine forest soils influenced by experimental acidification. *Wat. Air Soil Pollut.*, 73: 28-48
  32. Bhatangar R. P., Arora R. C., 1965: *Studies in ionexchange equilibria*. Part. IV. Exchange of univalent cations of amberlite IR-112, amberlite IRC-

- 50, and sulfonated coal in aqueous ethanol. *J. Indian Chem. Soc.*, 42, 9, 640-642
33. Bhella H. S., Dawson M. D., 1972: The use of anion exchange resin for determining available soil molybdenum. *Soil Sci. Soc. Amer. Proc.* 36: 177-179.
  34. Bhumbla D.R., Mc. Lean E. O., 1965: Aluminium in Böden. 6. Mitt. Veränderungen von pH – abhängiger Acidität, Kationenaustauschkapazität und austauschbarem Aluminium durch Kalkung saurerer Krümmenböden. *proc. Soil Sci Soc. America* 39, 370-74.
  35. Blair G. J., Lefroy R. D. B., Lisle L., 1995: Soil carbon fractions based on their degree of oxidation and the development of carbon management index for agricultural systems. *Aust. J. Agric. Res.*, 46: 1459 – 1466
  36. Borowmann G., 1932: USA – patent 1994682, 24. 8. 1932
  37. Boyd G. E., Schubert J., Adamson A. W., 1947: *J. Am. Chem. Soc.*, 69, 2818-2829 (cit. Griesbach R., 1957: *Austausch adsorption in Theorie und Praxis*, Akademie Verlag, Berlin)
  38. Brdička R., 1952: *Základy fyzikální chemie*, Přírodovědecké vydavatelství Praha, 703s.
  39. Broun H. M., Berkowitz N., 1968: The coal ammonia-oxygen reaction route to coal – based nitrogenous fertilizers. *Chem. Engng Progr. Sympos. Ser.*, 64,85, 89-97
  40. Bugubajev A. B., Žorobekova Š. D., 1968: K voprosu o kinetika sobcii ionov torfjanoj. *Tr. Frunz. politěchn. inst.*, 28,88-91
  41. Bunt A., Adams P., 1966: Kritische Vergleiche von Torf – Sandkomposten und Komposten auf Lehmbasis mit besonderer Berücksichtigung der physikalischen und chemischen Analysen. *Plant and Soil*, 24, 213-21
  42. Capriel P., 1977: Hydrophobicity of organic matter in arable soils: influence of management. *Europ. J. Soil Sci.*, 48: 457 – 462
  43. Carbo – Norit Union, 1938: Francouzský patent 835371, 17. 3. 1938 s německou prioritou 17. 3. 1937
  44. Carill R.G., Cajuste L.J., 1992: Heavy metals in soils and alfalfa (*Medicago sativa* L.) irrigated with three sources of wastewater. *J. Environ. Sci. Health.*, A27, 7: 1771 -1783
  45. Černescu H., 1937: *Disertační práce*, Curych (cit. Griesbach R. 1963: *Teoria i praktika ionovo obmana*. Izd. Inostrannoj literatury, Moskva)
  46. Chan K. Y., Bowman A., Oates A., 2001: Oxidizable organic carbon fractions and soil quality changes in an oxic Paleustalf under different pasture layers. *Soil Sci.*, 166, 1: 61 – 67
  47. Chatiro Ch., Akijosi I., 1969: *Kagaku kogjo*, *Chem. Ind.*, 20, 4, 417 – 423. Japan
  48. Chen Y.M., Xiao B., Chang J., Fu Y., Wang X.W., 2009: Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using immobilized lipase in fixed bed reactor. *ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT*, 50 (3): 668-673

49. Chesworth W., 2008: Encyklopedy of Soil Science. Springer, Dordrecht (The Netherlands), ISBN 978-1-4020-3994-2.
50. Christensen T.M., 1984: Cadmium soil sorption at low concentration. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. (I) *Wat. Air Soil Pollut.*, 21: 105-114
51. Christensen T.M., 1985: Cadmium soil sorption at low concentration. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. (IV) *Wat. Air Soil Pollut.*, 26: 256-274
52. Christensen T.M., 1987: Cadmium soil sorption at low concentration. Effect of time, cadmium load, pH and calcium. (V) *Wat. Air Soil Pollut.*, 34: 293-303
53. Cígler P., Kužel S., Kolář L., Ledvina R., 1997: Sorbent s inkorporovanou sulfidickou sítou pro imobilizaci kadmia v roztoku. *Rostlinná výroba*, 43, 1: 7-12
54. Cígler p., Kužel S., kolář L., Ledvina R., 1997: Sorbent s inkorporovanou sulfidickou sítou pro imobilizaci kadmia v roztoku. *Rostlinná výroba*, 43, 1: 7-12
55. Cook I. J., Hislop J., 1963: Use of anion exchange resin for the assesement of available soil phosphate. *Soil Sci.*, 96: 308-312.
56. Davídek J., 1977: Laboratorní příručka analýzy potravin. SNTL Praha, 718 s.
57. Davies B.E., 1992: Inter-relationship between soil properties and the uptake of cadmium, copper, lead and zinc from contaminated soils by radisch (*Raphanus sativus* L.) *Wat. Air Soil Pollut.*, 63: 331 – 342
58. Davis B. E., Davis R. I., 1965: Changes in exchangeable Cations and in the exchange Capacity of Earth as the Result of the Oxidation of its Organic Substance. *J. agric. Sci., Univ. Coll. of North Wales, Dep. of Biochem. and Soil. Sci*, 65, 241-43, Bangor.
59. Derel H., 1950: *Experientia*, 6, 445-456.
60. Di Gleria J., 1962: *Bodenphysik und Bodenkolloidik*. VEB Gustav Fischer Verlag, Jena.
61. Diaconescu E., Chiriac F., 1967: Ionenaustauscher aus rumänischen Kohle. *Bul. Inst. politehn. Iasi*, 12/16, 1/2, 163 – 70.
62. Dima M., Diaconescu E., Ionescu i., Florea E., 1960: Schimbatori de ioni semicocs. *Bul. Inst. politehn. Iasi* 6, 3-4, 117 – 126.
63. Dokič V., 1970: Dubriva na bazi lignita Kosova. *Rud. Glas.*, 3, 55-61
64. Drožalina N. D., Barančikova M. I., 1969: Adsorpcionnaja sposobnost' torfjannovo aktivnovo uglja, polučennogo rozličnymi metodami aktivirovanija. *Žurn.fyz.chim.*, 43,9, 2319-2322
65. Dubský F., Soukup J., Sýkora V., Matouš J., 1995: The study of some physiological aspects on the use of syntetic ion exchangers as sorbents of plant nutrients. *Acta Průhoniciana*, 11: 1-28.
66. Echivard P., Isamberl G., Frank – reich, 1963: herstellung von Humusdünger. F. P. 1360557, 14. 6. 1963

67. Edwin J., Vavder M., Cres-Kill N. Y., 1965: Allied Chemical Corp., New York, N.Y., D.A.S. 1195299 Kl. 120, von 20. 9. 1963, Prior 26. 9. 1962
68. Egerszegis S., Gáti F., Láng I., Mikes J., 1963: Erhöhung der Wirksamkeit von Pflanzennährstoffen mit ionenaustauschenden Harzgerüsten. Ionenaustauschr u Anwend., Sympos., Balatonszrphah, 265-70, Budapest.
69. Elgabaly M. M., 1962: On the mechanism of anion uptake by plant roots. Soil Sci. 93: 350 – 352.
70. Elgabaly M. M., Handley B., 1962: On the mechanism of anion uptake by plant roots. V. Chloride uptake by maize root tips. Plant and Soil, XVI, 2: 165-170.
71. Elgabaly M. M., Wiklander L., 1962: The mechanism of anion uptake by plant roots. Soil Sci. 93: 281-285.
72. Elmitwalli, TA; van Leeuwen, M; Kujawa-Roeleveld, K; Sanders, W; Zeeman,G; 2006: Anaerobic biodegradability and digestion in accumulation systems for concentrated black CD water and kitchen organic-wastes. WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY, 53 (8): 167-175
73. Feng, Y (Feng, Y.); Behrendt, J (Behrendt, J); Wendland, C (Wendland, C.); Otterpohl, R (Otterpohl, R.); 2006: Parameter analysis of the IWA Anaerobic Digestion Model No. 1 for the anaerobic digestion of blackwater with kitchen refuse. WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY, 54 (4): 139-147
74. Ferda J., Havelka F., 1972: Výroba a využití kulturních rašelinných substrátů. ÚVTI, 10-21, Praha
75. Ferda J., Havelka F., 1972: Výroba a využití kulturních rašelinných substrátů. ÚVTI, 10-21, Praha
76. Fu S.T., Yu S.L., Fu-Ying LIU R.P., Zhang L.H., Yan X.J., 2006: Mesophilic co-digestion kitchen rubbish. Proceedings of 2006 Beijing International Environmental Technology Conference, Beijing, China, 84-92
77. Furnica G., Voicu V., 1967: Sulfonylve ionoobmeniki, merennyje S<sup>35</sup>. Radiochim. acta, 7, 2-3, 164 -165
78. Füzi L., 1960: Die Möglichkeiten der Herstellung und Anwendung von Sulfochloriden. Kolorisztikai Érte. sito, Kolorist. Rdsch., 2, 18-23
79. Gapon E. N., 1973: Počvennyj pogloščajuščij kompleks i voprosy zemledělja. Izd. Vaschnil, Moskva.
80. Gáti F., Kazó B., Láng I., Mikes J., 1963: Präparate zur Bodenverbesserung. R. 151 300 18.11.1960, Budapest
81. Gáti F., Mikes J., 1965: Steigerung der Wirkung von organischen Bodenverbesserungsmitteln durch ionenaustaschende Harzgerüste. Ionenatauscher. u. Anwed. Sympos. Balatonszéplak, 259-264, Budapest, Forsch. Inst. für Bodenkunde u. Agrochem. der Wagaru. Akad. der Wiss.
82. Gedrojc K. K., 1955: Izbrannyje sočiněnija I. AN SSSR, Moskva.

83. Ghani A., Dexter M., Perrott K. W., 2003: Hot-water extractable carbon in soils; a sensitive measurement for determining impacts of fertilisation, grazing and cultivation. *Soil Biology & Biochemistry*, 35 (9): 1231 – 1243
84. Gilbert E. E., Jones E. P., 1961: Sulfonieren und Sulfatieren. *Ind. Engn. Chem. int. Edit.* 53, 501 – 507
85. Gilbert E., 1969: Sulfitovanie organičeskich sojediněnij. *Chimija*, Moskva
86. Gorbunov N.I., 1948: Poglutiťelnaja sposobnost počv i jeho priroda. *Izd. AN SSSR*, Moskva.
87. Gorbunov N.I., 1957: Počvennyje kolloidy. *Izd. AN SSSR*, Moskva, 263s.
88. Gorbunov N.I., 1957: Počvennyje kolloidy. *Izd. AN SSSR*, Moskva.
89. Gorbutovič G. D., Nikiforov V. A., 1963: Vsesojuznoje soveščanije po proizvodstvu i primeněniju udobrenij na torfjanoj osnove. *Torf. pro vyšlenost'*, 3, 28-32, *Izd. Nědra*, Moskva.
90. Gordinski B. J., 1960: Sulfochlorierende Mischungen. P. 141 151, *UdSSR*.
91. Griesbach R., 1963: Teorija i praktika jonovovo obmena. *Izd. Inostrannojo literatury*. Moskva, 499s.
92. Griessbach P., 1957: Austauschadsorption in Theorie und Praxis. *Akademie-Verlag*, Berlín.
93. Griessbach P., 1963: Teorija i praktika ionovo obmena. *Izd. Inostr. lit.*, Moskva
94. Griessbach P., 1963: teorija i praktika ionovovo obměna. *Izd. Inostr.lit.*, Moskva.
95. Griessbach R., 1957: Austauschadsorption in Theorie und Praxis. *Akademie – verlag*, Berlín.
96. Haken D., 1972: Účinnost rašeliny a rašelinných hnojiv v písčitych půdách. *ÚVTI*, 21-33, Praha
97. Hamprecht G., Siegfriedt J. P., 1960: Verfahren zur Herstellung von ballastfreien Kaliumammoniumsalpeter – Düngemitteln. *NSR patent 1064080*, Badische Anilin Fabrik.
98. Handley M. F., Freeport, Keith, Seymom, Jackson L., 1963: The improvement in Plant Growth attained by the use of Synthetic Resinous Ion Exchanger. *U.S.P.* 3082 074 11,12. 1958
99. Hao W., Hongtao W., 2008: Thermochemical pretreatment for anaerobic digestion of sorted waste. *WATER DYNAMICS*, 987, 74-78
100. Hayens R. J., 2005. Labile organic matter fractions as central components of the quality of agricultural soils. *Advances in Agronomy*, 85, 85: 221 – 268
101. Hecht, C (Hecht, C.); Griehl, C (Griehl, C.); 2009: Investigation of the accumulation of aromatic compounds during biogas production from kitchen waste. *BIORESOURSE TECHNOLOGY*, 100 (2): 654-658
102. Helfferich F., 1959: Ionenaustauscher. Band I. *Grundlängen-Struktur, Herstellung Theorie*.
103. Helfferich F., 1959: Ionenaustauscher. *Verlag Chemie G.M.B.H. Weinheim*.

104. Helling Ch.S., Chesters G., Corey R. B., 1964: The influence of pH Saturator on the contribution of organic Substance and pome to the Cation Exchange Capacity of Soil. Proc. Soil Sci. Soc. America, 517-20, Madison.
105. Hepburn G. G., 1920: Anglický patent 173255, 24. 7. 1920
106. Higgins E. B., 1936: Anglický patent 47 36 47, 14. 4. 1936
107. Hoffmann G., 1966: Bestimmung der Kationen-austauschkapazität und austauschbaren Kationen von carbonatfreien Moorböden. Referat vor der Fachgruppe Bodenuntersuchung der LVFA, Würtburg.
108. Hoffmann U., Frenzel A., 1932: Kolloid – Zeitschrift, 58,8.
109. Hoffmann U., Holst R., 1939: Bergium, 72, 754 – 771.
110. Hoffmann U., König E., 1937: Zeitschrift für anorg. und allgem Chemie, 234, 311 – 336.
111. Hofmann U., Kottenhahn H., Morcos S., 1966: Adsorption von Methylenblau an Tonmineralen. Anorg. Chem. Inst. der Univ. heidelberg. Angew. Chem. 78, 208- 209
112. Horáček J., 1981: Stanovení HK spektrometrickými metodami. Diplomová práce VŠCHT Praha, fakulta chem. tenologická, katedra analytické chemie.
113. Horáček J., 1989: Studie interakcí půdního fosforu s humusovým horizontem HPa v závislosti na různém hnijení. Kandidátská disertační práce, VŠZ Praha, fakulta agronomická, katedra agrochemie a výživy rostlin.
114. Horáček J., 1995: Studie vlastností a přeměn organické hmoty v půdě. Docenská, habilitační práce. Jihočeská univerzita v Č. Budějovicích, katedra obecné produkce rostlinné.
115. Hraško J. a kol., 1962: Rozbory pod. SVPL, Bratislava.
116. Hrbková E., Benešová Z., Havlíková E., 1965: Absorptionseigenschaften von Oxyhumolit. Sbor. Vys, školy chem. technol., Mineralogie, Praha
117. I. G. Farbenindustrie A. G., 1937: anglický patent 49 23 16, 19.3. 1937, francouzský patent 81 78 81, 16. 2. 1937
118. I. G. Farbenindustrie A. G., 1942 : německý patent 54 697, 2. 4. 1942.
119. I. G. Farbenindustrie A. G., 1944: německý patent 6295, 19.11. 1944
120. Iřakova K.M., Litvinova L.P., Rizajev N. V., Jakubov A. M., 1966: Veděnie mikroelementov v počvu v ionoobmannoj smole. Uzb. chim. Ž. 10, 3, 15-18, Taškent.
121. Jamabe G., Sajto G., 1960: Ionoobmennoje ravnovesije v ionitov membranach. Kogjo kagaku zasshi, Chem ind., 63, 10, 1848, A 102
122. Janeček M., 1972: Rybniční mterióaly, výskyt a možnosti jejich uplatnění při zúrodňování půd. Sborník referátů a diskus. příspěvků. ÚVTI, 33-47, Praha.
123. Janiček G., Šandera K., Hampl B., 1967: Rukověť potravinářské analýzy, SNTL Praha 260 s.



124. Jiang P. K., Xu Q. F., 2006: Abundance and dynamics of soil labile carbon pools under different types of forest vegetation. *Pedosphere*, 16 (4): 505 – 511
125. Jonáš F., 1972: Význam oxyhumolitů při melioraci rostlých a devastovaných půd. *Stud. inf. ÚVTI*, 33-47, Praha
126. Juračka F., 1965: Měníče iontů. SNTL Praha
127. Juračka F., 1965: měniče iontů. SNTL Praha 149s.
128. Jurjev I. K., 1964: *Praktische Arbeiten in der organischen Chemie*. Verl d. Moskauer Univ.
129. Kadlec J., 1953: *Základy organické chemie*. SNP Praha, 678s.
130. Kalač P., Tříška J., Kolář L., Jírovcová E., 2010: *Chemie životního prostředí*. JČU, ZF České Budějovice ISBN 978-80-7394-232-8.
131. Karnačevskij L. O., Kiseleva H. K., 1969: Primenenije kationta KY – 2dlja izučenia dinamiki kalija v počve. *Agrochemija*, 1: 112-117.
132. Karpov O. N., Klimov V. V., Volkov V. I., 1968: Těrmogravimetričeskije issledovanije kationita KU-2 v N-forme. *Ž.fiz.chimii*, 42, 9, 2295-2299
133. Kašpar J., Kondelík P., 1965: Verwendung von Kaustobiolithen zur Erzeugung von Biomineraldüngern. *Sborník Vys. školy chem.-technol. v Praze, Mineralogie*, 529-540
134. Kašpar J., Kondelík P., 1965: Využití kaustobiolitů k výrobě biominerálních hnojiv. *Sbor. Vys. školy chem. - technol. v Praze, Mineralogie* 529 – 540
135. Kassatošir, V. I., Larina N. K., Jegorova O. I., 1965: Struktur und Eigenschaften der Huminstoffe von Torf und forsilen Kohlen. *Ž. prikl. chim.*, 38, 2059-2066
136. Kelley W. P., Jenny H., 1936: The relation of crystal structure to base exchange and its meaning on base exchange in soils. *Soil Science*, 41, 5.
137. Kelley W., 1948: *Cation exchange in soils*. Reinhold publishing corporation, New York.
138. Kelley W., 1948: *Cation exchange in soils*. Reinhold publishing corporation, New York.
139. Kelley W.P., 1936: The relation of crystal strukture to base exchange and its meaning on base exchange in soils. *Soil Science V. 41, N5*.
140. Kelley W.P., 1948: *kation exchange in Soils*. A.C.S. monograph 109, Reihold, New York.
141. Kick H., 1956: Vegetationscersuch zur Verfügbbarkeit der an Wofatite (syntetische Ionenaustauscherharze) gebundenen Ammonium-, Kalium-, und Phosphationen. *Z. Pflanzen. Düng., Bodenkunde*, 72, 1: 49-56.
142. Kolář L. 1978: Termodynamické hodnocení iontovýměnných schopností zemědělských půd. *Sborník VŠZ Praha, PEF v Č. Budějovicích*, 1, 17-28.
143. Kolář L., 1966: Sorpční vlastnosti elektrárenského popílku. *Rostlinná výroba*, 11, 10, 1055 – 1070.
144. Kolář L., 1966: Sorpční vlastnosti elektrárenského popílku. *Rostlinná výroba*, 12, 10: 1055-1070

145. Kolář L., 1967: Příspěvek k studiu iontové výměny na popílku z elektráren a tepláren. Sborník PEF VŠZ Č. budějovice, 12, V, 43-55
146. Kolář L., 1967: Příspěvek k studiu iontové výměny na popílcích z elektráren a tepláren. Sborník VŠZ Praha, PEF v Č. Budějovicích V, 12, 43-55
147. Kolář L., 1972: možnosti melioračního využití některých současných průmyslových odpadů. Symposium "Nové meliorační hmoty pro zúrodňování máloplodných půd", II. díl, ÚVTI, Praha, 21-42.
148. Kolář L., 1972: Možnosti melioračního využití některých současných průmyslových odpadů. Symposium "Nové meliorační hmoty pro zúrodňování máloplodných půd", II.díl, ÚVTI, Praha, 21 -42
149. Kolář L., 1974a: termodynamika půdní iontové výměny. Sborník VŠZ Praha, PEF v Č. budějovicích, 1, č. 671, 15-33
150. Kolář L., 1974b: Termodynamika iontovýmenných dějů k vyjádření schopnosti půd zásobit rostliny živinami. Rostlinná výroba 20 (XLVII), 6: 559-567
151. Kolář L., Klimeš F., Ledvina R., Kužel S., 2003: A method to determine mineralization kinetics of a decomposable part of soil organic matter in the soil. *Plant Soil and Environment*, 49, (1): 8-11
152. Kolář L., Kužel S., Horáček J., Čechová V., Borová-Batt J., Peterka J., 2009a: Labile fractions of soil organic matter, its quantity and quality. *PLANT, SOIL AND ENVIRONMENT*, 55 (5): 181-186
153. Kolář L., Kužel S., Peterka J., Štindl P., Plát V., 2008: Agrochemical value of organic matter of fermenter wastes in biogas production. *PLANT, SOIL AND ENVIRONMENT*, 54 (8): 321-328
154. Kolář L., Kužel S., Rybková H., 1995: Omezení mobility kadmia v půdním roztoku solemi huminových kyselin s inkorporovanou sulfidickou sírou. Sborník, "zemědělství v marginálních podmínkách" ZF JČU v Č. Budějovicích, 107 – 114
155. Kolář L., Kužel S., Štindl P., Peterka J., Borová-Batt J., 2009b: Agrochemical value of the liquid phase of wastes from fermenters during biogas production as mineral fertiliser and effect of the application of IFBB procedure. *PLANT, SOIL AND ENVIRONMENT*, 56 (1): 23-27
156. Kolář L., ledvina R., 1998: Chemisorpce kadmia v půdě sorbentem na bázi huminových kyselin. Sborník JU, ZF v Č. Budějovicích, 2/XV, 3-14
157. Kolář L., Ledvina R., Hanuš F., Horáček J., Průšová L., 1975: Termodynamika adsorpčních jevů v systému půda-mikroelementy jako kritérium pro hnojení půdy stopovými hnojivy. Sborník VŠZ Praha, PEF v Č. Budějovicích, 1-2, č. 692, 1-10.
158. Kolář I., Ledvina R., Kužel S., Cígler P., 1996: Imobilizace půdního kadmia selektivním sorbentem s inkorporovanou sulfidickou sírou. Sborník JU, ZF JČU v Č. Budějovicích, 1/ XIII, 35-42

159. Kolář L., Ledvina R., Kužel S., Klimeš F., Štindl P., 2006: Soil organic matter and its stability in aerobic and anaerobic conditions. *Soil Water Research*, 1, (2): 57-64
160. Kolář L., Ledvina R., Tichý R., 1998: Omezení mobility kadmia v půdním roztoku selektivním sorbentem. *Rostlinná výroba*, 44,(5), 231-235
161. Kolektiv, 1969: Spasob – polučeniya sulfokationita. Patent SSSR, 228939, 27. 4. 1964
162. Kolektiv, 1969: Sposob polučeniya sulfokationita. Patent SSSR, 228939, 27. 4. 1964
163. Komjakov Ju. A., Kurgjukov A. N., Lipkes M. I., Chardin A. P., Šrejbert A. I., 1970: O sulfochlorirovaniji prirodnych vysokomolekuljarnych sojediněnij. V sb. *Chimija i chim. tehnologija*, 84-87. Volgograd
164. Kovář J., Novák J., 1956: Preparativní reakce v organické chemii. III. Díl. Nitrace a sulfonace. ČSAV Praha.
165. Kozák J., Němeček J., Matula S., Valla M., Borůvka L., 2008: *Pedologie*. ČZU Praha, fakulta agrobiologie, potr. a přír. zdrojů. ISBN 978-80-213-0907-4.
166. Kremer J., 1972: Syntetické meliorační hmoty v zemědělství. ÚVTI, 174-186, Praha.
167. Kressmann T. R. E., Kitchener J. A., 1949: *J. Am. Chem. Soc.* 1196, 1212 (cit. griesbach R., 1957: *Austausch adsorption in Theorie und Praxis*, Akademie verlag, Berlin)
168. Krivčík Z. A., Jermolenko N. F., 1964: Sorpcionnyje i ionoobmennyje svojstva sulfirovaných uglej. *Kolloidn.ž.* 26, 1, 51-56
169. Kujawa-Roeleveld, K (Kujawa-Roeleveld, K.); Elmitwalli, T (Elmitwalli, T.); Zeeman, G (Zeeman, G.); 2006: Enhanced primary treatment of concentrated black water and kitchen residues within DESEAR concept using two types of anaerobic digesters. *WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 53 (9): 159-168
170. Kunin R., 1958: *Ion exchange resins*, J. Wiley a Sons, New York.
171. Kuo W.C., Cheng K.Y., 2007: Use of respirometer in evaluation of process and toxicity of thermophilic anaerobic digestion for treating kitchen waste. *BIORESOURSE TECHNOLOGY*, 98 (9): 1805-1811
172. Kuzin I. A., Straško B. K., 1966: Ionenaustauschvermögen oxydierter Kohle. *Ž. prikl. chimii*, 39, 603-608
173. Kögel-Knabcher I., 2002: The macromolecular organic composition of plant and microbial residues as inputs to soil organic matter. *Soil Biol. Biochem.*, 34: 139 – 162
174. Kögel-Knabcher I., de Leeuw J. W., Hatcher P. G., 1992a: Nature and distribution of alkyl carbon in forest soils profiles: implication for the origin und humification of aliphatic biomacromolecules. *Sci. Total Environ.*, 117/118: 175 – 185

175. Kögel-Knabcher I., Hatcher P. G., Tegelarr E. W., de Leeuw J. W., 1992 b: Aliphatic components of forest soil organic matter as determined by solid-state <sup>13</sup>C NMR and analytical pyrolysis. *Sci. Total Environ*, 113: 89 – 106
176. Leavitt S. W., Follett R. F., Paul E. A., 1996: Estimation of slow- and fast-cykling soil organic carbon pools from 6N HCl hydrolysis. *Radiocarbon*, 38: 231 – 239
177. Ledvina R., Kolář L., 1996: Adsorpční, chemisorpční a desorbční konstanty Freundlichových izotherem při sorpci kadmia z rašeliny izolovanými huminovými kyselinami s inkorporovanou sulfidickou sítou. *Sborník JU, ZF v Č. Budějovicích*, 1/XIII, 43-48
178. Lee, M (lee, Myungyeol); Hidaka, Taira); Hagiwara, Wataru); Tsuno, H (Tsuno, Hiroshi); 2009: Comparative performance and microbial diversity of hyperthermophilic co-digestion of kitchen garbage and excess sludge. *BIORESOURSE TECHNOLOGY*, 100(2): 578-585
179. Lefebre E., Drouet, 1966: Bilanz der austauschbaren kationen in verschiedenen Arten sauer Böden. *Ann. Agronom.* 17,553-570. Centre de Rech. agronom du Centre Est., Dijon.
180. Lhotský J., 1972: Principy účinnosti a praktické výsledky použití bentonitu k zúrodnování půd. *ÚVTI, Praha*, 84-96.
181. Li, RP (Li, Rongping); Chen, SL (Chen, Shulin); Li, XJ (Li, Xiujin; Lar, JS (Lar, Jam Saifullah); he, YF (He, Yanfeng; Zhu, BN (Zhu, Baoning); 2009: Anaerobic Codigestion of Kitchen Waste with Cattle manure for Biogas Production. *ENERGY& FUELS*, 23: 2225-2228 Sp
182. Loh C.W., Hassan M.A., Karim M.I.A., 1999: Production of organic acids from kitchen wastes. *ARTIFICIAL CELLS BLOOD SUBSTITUTES AND IMMOBILIZATION BIOTECHNOLOGY*, 27, 5-6, 455-459
183. Lohr J. W., 1968: Improvements in or relating to sulfonation and sulfuration processes. *The Andrew Jergens Co*, 109 9981, 15.1. 1965
184. López F., Rodríguez G., Kass M., 1992: *Manual of Routine Methods*. Laboratory of Animal Nutrition, CATIE, Tutzialba (In Spain)
185. Luostarinen, S (Luostarinen, S.); Rintala, J (Rintala, J.); 2006: Anaerobic on-site black water and kitchen waste treatment using UASB-septic tanks at low temperatures. *WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 54 (2): 143-149
186. Luostarinen, S (Luostarinen, S.); Rintala, J (Rintala, J.); 2007: Anaerobic on-site treatment of kitchen waste in combination with black water in UASB tanks at low temperatures. *BIORESOURSE TECHNOLOGY*, 98 (9): 1734-1740
187. Ma H.Z., Wang Q.H., Quian D.Y., Gong L.J., 2009: The utilisation of acid-tolerant bacteria on ethanol production from kitchen garbage. *RENEWABLE ENERGY*, 34 (6): 1466-1470
188. Ma H.Z., Wang Q.H., Zhang W.Y., Xu W.L., Zou D.X., 2008: Optimalization of the medium process parameters for ethanol production

- from kitchen garbage by *Zymomonas mobilis*. INTERNATIONAL JOURNAL OF GREEN ENERGY, 5 (6): 480-490
189. Malakahmad, A (Malakahmad, A.); Basri, NA (Basri, N. Ahmad); Zain, SM (Zain, S. Md.); 2008: An application of anaerobic baffled reactor to produce biogas from kitchen waste. WASTE MANAGEMENT AND ENVIRONMENT IV, 109: 655-664
  190. Marinsky J. A., 1966: Ion exchange. Vol. 1. Marcel Dekker, Inc., New York.
  191. Marinsky J. A., 1969: Ion exchange. Vol. 2. Marcel Dekker, Inc., New York.
  192. Marriot E. E., Wander m. M., 2006: Total and labile soil organic matter in organic and conventional farming systems. Soil Science of America Journal, 70 (3): 950-959
  193. Marschall P., Timperley, Blakeway J. M., 1964: Sulfonieren und Sulfatieren von organischen Verbindungen. D.A.S. 1 179 196 kl. 120, 18.5. 1962, Bowdon, Grossbritannien
  194. Marschner P., Rengel Z., 2007: Nutrient Cycling in Terrestrial Ecosystems. Springer, Berlin – Heidelberg.
  195. Martens D. A., Loeffelmann K. L., 2002: Improved accounting of carbohydrate carbon from plants and soils. Soil Biol. Biochem., 34: 1393-1399
  196. Martens D. A., Loeffelmann K. L., 2003: Soil amino acid composition quantified by acid hydrolysis and anion chromatography-pulsed amperometry. J. Agric. Food Chem., 51: 6521-6529
  197. Matouš J., Soukup J., Sýkora V., Dubský F., 1965: Příjem rostlinných živin sorbovaných na ionexech v podmínkách dělené výživy. Roslinná výroba 11: 93 -100.
  198. Matson S., 1938: Počvennyje kolloidy. Izd. Vashnil, Moskva.
  199. Meissl K., Smidt E., 2007: High quality composts by means of cocomposting of residues from anaerobic digestion. COMPOST SCIENCE&UTILISATION, 15 (2): 78-83
  200. Mohan, S (Mohan, S.); Bindhu, BK (Bindhu, B. K.); 2008: Effect of phase separation on anaerobic digestion of kitchen waste. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ENGINEERING AND SCIENCE, 7 (2): 91-103
  201. Montgomery R. S., Mc Murtrie R., 1964: Die alkalische Sauerstoff – Oxydation von bituminöser Kohle. U. S. Geol. Interior, Bur. Mines, Inforen., 8234, 74- 98, Midland Mich., USA.
  202. Morawe K., 1924: německý patent 460 743, 1. 11. 1924
  203. Moser K. S., Sutherland W. H., Black C. A., 1959: Evaluation of laboratory index of adsorption of soil phosphorus by plants. Plant and Soil, 10: 356-374.
  204. Němec A., 1928: Rozbory rašelin, hnojiv a půd. Nakl. ČAZ, Praha

205. Nikolajev A. V., Bogatyrev V. L., Žurko F. V., 1971: O mechanizme a kinětike obmena ionov meřdu zernami ionitov. Dokl. AN SSSR, 200, 4, 886- 889
206. Nikolajev N. I., Muromcev V. I., Čuvileva G. G., Kalinina M. D., 1967: Ispol'zovanije metoda EPR dlja analiza elementarnych processov v elektroionoobmennikach. V sb. Okislitel'no-vostanovít. vysokomolekuljar. sojedin., Chimija, 47-52
207. Nikolskij B. P., 1939: Zakony obmena janov meřdu tverdoj fazoj i rastvorom. Uspechi chimiji, tom VIII, 10.
208. Nikolskij B. P., 1948: Metody issledovanija adsorcii počvami iz rastvorov. Izd. AN SSSR, Moskva.
209. Park Y., Hong F., Cheon J., Hidaka T., Tsuno H., 2008: Comparison of thermophilic anaerobic digestion characteristic between single-phase and two phase systems for kitchen garbage treatment. JOURNAL OF BIOSCIENCE AND BIOENGINEERING, 105 (1): 48-54
210. Park, YJ (Park, Yong-Jin); Tsuno, H (Tsuno, Hiroshi); Hidaka, T (Hidaka, Taira); Cheon, JH (Cheon, Ji-Hoon); 2008: Evaluation of operational parameters in thermophilic acid fermentacion of kitchen waste. JOURNAL OF MATERIAL CYCLES AND WASTE MANAGEMENT, 10 (1): 46-52
211. Patejdl C., Fiedler B., 1972: Ověření karbohnobjiv ve výsypkových podmínkách a při zúrodňování máloplodných půd (písčitého charakteru). ÚVTI, 47-63, Praha
212. Paul E. A., Collins H. P., Leavitt S. W., 2001: Dynamics of resistant soil carbon of Midwestern agricultural soils measured by naturally occurring <sup>14</sup>C abundance. Geoderma, 104: 239 - 256
213. Perin J. H., 1965: Behandlung von Torf zu dessen rationeller ver. in der Landwirtschaft. F. P. 1386 436 10. 12. 1963, Francie
214. Permutit A. G., 1942: Německý patent 74 37 46, 25. 2. 1942
215. Permutit A.G., 1935: USA – patent 2069564, 31. 7. 1935, anglický patent 451 899, 5. 11. 1935
216. Permutit A.G., 1940: USA patent 2191060, 20.2.1940, USA patent 2206007, 25. 6. 1940
217. Permutit AG (Liebknecht O), 1937: Kanadský patent 373694, 15. 4. 1937 s německou prioritou 7. 5. 1936
218. Petěrburgskij A. V., 1959: Obmennoje pogloščenje v počve i usvojenie rastěnijami piptatel'nych věščestv. Izd. Nauka, Leningrad
219. Petěrburgsky A.V., 1942: K voprosu ob usvojeniji raštěnijami kalija iz adsorbentov. Izvěst. Akad.nauk SSSR, ser. biolog., 6.
220. Petěrburgsky A.V., 1948: O karaktere pitanija raštěnij za sčot ionov iz adsorbentov. Dokl. An. SSSR, 60:5.
221. Petěrburgsky A.V., 1954: Adsorbciijnije procesy v počve i korněvoje pitanije raštěnij. Izd. TSCHA, 3.
222. Petěrburgsky A.V., 1956: Ob usvojenii rastěnijami obmennopogloščenyh sredoj anionov. Dokl. Akad. nauk SSSR, 111: 209 – 212.

223. Peřerburgsky A.V., 1964: Ispolzovanije iontov v počvennyh i agrochimičeskich issledovanijach. Počvovedenije, Moskva, 6: 60-68.
224. Phillips, Pain, 1940: Francouzský patent 864089, 14. 3. 1940 s německou prioritou 18. 3. 1939
225. Podlešáková E. 1974b: Prověření ionexů tuzemské výroby pro účely zlepšení sorpční schopnosti deficitních půd. Záv. zpráva P16-329-059-03-06/4 VÚM Praha-Zbraslav.
226. Podlešáková E. a kol., 1971: Výzkum použití syntetických látek při zvyšování produkční schopnosti půd. Závěrečná práce za úkol R-VI-8/9.
227. Podlešáková E., 1970: Ionovýměnné rovnováhy na půdních koloidech. Písemná práce ke zkoušce z aspirantského minima.
228. Podlešáková E., 1974: Využití ionexů ke zvýšení produkční schopnosti půd. Kandidátská práce, VÚM.
229. Podlešáková E., Bouchal P., 1972: Zlepšování sorpčních vlastností půd syntetickými ionexy. Studijní informace ÚVTI, Praha, 186-193.
230. Podlešáková E., Bouchal P., 1973 b: Využití iontoměničů k posílení bazoidní složky půdního sorpčního komplexu. Rostlinná výroba 19, 4: 347-356.
231. Podlešáková E., Bouchal P., 1973 c: Vliv závlahy na účinnost ionexů. meliorace, 9, 1: 39 – 46.
232. Podlešáková E., Bouchal P., 1973: Zvyšování produkční schopnosti půd použitím syntetických iontoměničů. Rostlinná výroba 19, 2: 119 – 130.
233. Pospíchal Z., 2008: Potravinové odpady-možnosti komplexního řešení. Sborník z konference "Odpady biodegradabilní" MZLU Brno Agronomická fakulta.
234. Poulsen E., 1959: Nitrate fertilization by means of ion exchange. Physiologia Plantarum, 12: 826-833.
235. Poulsen E., 1962: Nitrate fertilization by means of anion
236. Pratt P. F., 1961: The influence of pH in the cation exchange of soil. Proc. Soil. Sci. Soc. America 25, 96-98, Riverside, Univ. of Calif. Citrus Exp. Stat., Dep. of Soil and Plant Nutrition.
237. Pruitt M. E., Jackson L., 1961: Plant Growth Medium. U.S. Patent 2988 441, 18.2.1959., Tex. USA.
238. Raney W., 1960: The dominant part of nitrogen in losses which arise by washing out soils in humid regions. Agronomy J. 52, 563 -566, Beltsville, Md., U.S.D.A.
239. Remezov N. P., 1957: Počvennyje kolloidy i poglotitělnaja spsobnosť počv. Izd. AN SSSR, Moskva.
240. Rethemeyer J., Kramer C., Gleixner G., John B., Yamashita T., Flessa H., Andersen N., Nadeau M. J., Grootes P. M., 2005: Transformation of organic matter in agricultural soils: radiocarbon concentration versus soil depth. Geoderma, 128: 94-105
241. Rizajev N. U., Gabrieljan N. A., Mirzajev F. M., Merenkov K. V., 1968: Primeněnije ionitov dlja polučenija obogaščennyh udobrenij iz fosforitov

- Karatau. V sb. Ionoobmennyye mat'rialy i jich prim'neniye, 240-246, Alma – Ata
242. Rossi W., 1939: Italský patent 377948, 13. 10. 1939
  243. Rovira P., Vallejo V. R., 2000: Examination of thermal and acid hydrolysis procedures in characterisation of soil organic matter. *Communication in Soil Science and Plant Analysis*, 31: 81-100
  244. Rovira P., Vallejo V. R., 2002: Labile and recalcitrant pools of carbon and nitrogen in organic matter decomposing in different depth in soil: an acid hydrolysis approach. *Geoderma*, 107 (1-2): 109-141
  245. Rovira P., Vallejo V. R., 2007: Labile, recalcitrant and inert organic matter in Mediterranean forest soils. *Soil Biology & Biochemistry*, 39 (1): 202 - 215
  246. Rovira P., Vallejo V.R., 2002: Labile recalcitrant pools of carbon and nitrogen in organic matter decomposing at different depths in soil: an acid hydrolysis approach. *GEODERMA* 107: 109-141
  247. Rulkens W. H., 1992: Bodemreniging via extractie en klasificatie. *Process Technol.*, 9: 43-55
  248. Sachs L., 1974: *Angewandte Statistik*. Springer Verlag, berlin-heidelberg, New York, 680s.
  249. Samuelson O., 1966: Měniče iontů v analytické chemii. SNTL Praha.
  250. Sandhoff H., 1954: Konduktometrische bestimmung der Sorptionkapazität der organischen Substanz im Boden. *Bodenkunde und Pflanzernahrung*, 21/22, 1940-1941
  251. Sawayama S., Inoue S., Tsukahara K., Yagashita T., Minowa T., Ogi T., 1999: Anaerobic treatment of liquidised organic wastes. *RENEWABLE ENERGY*, 16 (1-4): 1094-1097
  252. Sborník, 1963: Proizvodstvo i primen'eniye udobrenij na torfjanoj osnove. Sbornik dokladov na vsecojuz.nauč.-techn. soveščaniji, Inst. nauč.- techn. informaciji i propagandy Gos. Kom. Soveta Ministrov BSSR po koordinacii nauč.- issled.rabot
  253. Scaglione, D (Scaglione, D.); Caffaz, S (Caffaz, S.); Ficara, E (Ficara, E.); Malpei, F (Malpei, F.); Lubello, C (Lubello, C.); 2008: A simple method to evaluate the short-term biogas yield in anaerobic codigestion of wastes and organic wastes. *WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 58 (8): 1615-1622
  254. Schachtschabel P., 1940: Bearbeiter Torf, seine Herstellung und sein Düngewert. *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde* 84, (129).
  255. Schallinger K. M., 1968: Bearbeiteler Torf, seine Herstellung und sein Düngewert. *Z. Pflazenernähr., Düng., Bodenkunde* 84 (129)
  256. Scharpenssel H. W., 1965: Versuche zur Erhaltung der Pflanzenaufnehbarkeit der Phosphatfestlegungskapazität. *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde* 109, 214 - 27



257. Schnitzer M., 1965: The influence of organic Substances on the cation exchange capacity of soil. *Nature* 207, 667 -68, London, Soil. res. Inst., Canada Dep. of Agric., Ottawa, Ontario.
258. Schnitzer M., Kodama H., 1966: The influence of pH on the adsorption of compounds out of soil humus. *Science* 153, 70-71, Washington.
259. Schroeder D., 1914: Německý patent 282891, 14. 2. 1914
260. Sedláček M., 1978: *Metody rozboru kalů a pevných odpadů*. SNZ Praha, 706s.
261. Serdobolskij I. P., 1953: *Chimija počvy*. Izd. AN SSSR, Moskva.
262. Sergejev V. F., 1963: Über Wege der Aktivierung von Torfstickstoff. *Torf. Ind. UdSSR*, 40, 4, 20-21
263. Sherril R. D., Smith M. D., Pauley J. L., 1971: Ion exchange in water – alcohol mixtures. *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 33, 9, 3131 – 39.
264. Shi Y., Zhao X.T., Cao P., Hu Y.Y., Lu Z.Q., 2009: Hydrogen bio-production through anaerobic microorganism fermentation using kitchen wastes as substrate. *BIOTECHNOLOGY LETTERS*, 31 (9): 1327-1333
265. Shirato Y., Yokozawa M., 2006: Acid hydrolysis to partition plant material into decomposable and resistant fractions for use in the Rothamsted carbon model. *Soil Biolgy & Biochemistry*, 38 (4): 812-816
266. Sigodina A. B., Nikolajev N. I., Tunickij N. N., 1964: Kinetik des Ionenaustausches an Sulfokationiten. *Fortschr. d. Chem. UdSSR*, 33, 439 -461, Phys. chem. Karpow. – Inst.
267. Šimon T., 2005: Aliphatic compounds, organic C and N and microbial biomass and its activity in long term field experiments. *Plant, Soil and Environment*, 51: 276-282
268. Šimon T., 2007: Quantitative and qualitative characterisation of soil organic matter in the long term followed experiment with different fertilisation and tillage. *Archives of Agronomy and Soil Science*, 53: 241-251
269. Šiškov D. A., 1960: K voprosu ob opreděleniji obmennoj jemkosti sintetičeskich ionoobmenných veščestv v dinamičeskich uslovijach. *Godišnik Minno – geol. inst.*, 7, 1, 189 – 201, Bulharsko
270. Skogley E. O., 1963: Synthetic ion-exchange resin a medium for plant growth. *Nature*, 198 – 1328, 1329.
271. Skogley E. O., 1966: Ion-exchange resin medium: Micronutrient levels and the response of tomatoes. *Soil Sci.*, 102, 3: 167-172.
272. Skogley E. O., Dawson J. E., 1963: Syntetic ion-exchange resins as medium for plant growth. *Natura*, 198: 1328 -1329.E.
273. Skogley E. O., 1969: The "Donnan theory" in development of plant growth media from ion-exchange resins. *Agron. J.*, 61: 317-322.
274. Skokan E., 1972: Možnost využití některých průmyslových odpadů jako melioračních hmot. *ÚVTI*, 161 – 174, Praha.
275. Šmíd J. a kol., 1954: *Měniče iontů, jejich vlastnosti a použití*. SNTL Praha.

276. Soon Y. K., Arshad M. A., Haq A., Lupwayi N., 2007: The influence of 12 years of tillage and crop rotation on total and labile organic carbon in a sandy loam soils. *Soil & Tillage Research*, 95(1-2): 38-46
277. Sotáková S., 1982: Organická hmota a úrodnost půdy. SUPL Bratislava.
278. Soukup J., 1968: Sorption und Auswaschung von Nährstoffionen aus Ionenaustauschern. *Z. Pflanz. Düng. Bodenkd.* 120, 3: 67-174.
279. Soukup J., Matouš J., Sýkora V., Dubský F., 1962: Využití syntetických ionexů jako "sorbens" rostlinných živin. *Rostlinná výroba* 8, 11-12: 1477-1486.
280. SOVAK 2005: Drtiče odpadů-stanovisko SOVAK ČR. SOVAK 5/2005, 12, ISSN 1210-3039
281. Stach H., 1942: Brennstoff – *Chemie* 23, 211 -227.
282. Stach H., 1944: Glückauf, 80, 79 – 80
283. Stach H., Teichmüller M., 1953: Brennstoff – *Chemie*. 34, 275 – 281, 333 – 338.
284. Štamberg J., Rádl V., 1962: Ionexy. SNTL Praha
285. Štamberg J., Rádl V., 1962: Ionexy. STNL Praha.
286. Štamberg J., Rádl V., 1962: Ionexy. SNTL Praha, 169s.
287. Standhoff H., 1954: Konduktometrische bestimmung des T-Wertes von Böden und Bödenbestandteilen. *Zeitschrift für Pflanzenen Düngung ud Bodenkde* 62, 1-19 (1953) + 67, 24-38, (1954).
288. Stejskal J., 1960: Natürliche Sorbentien, Oxyhumolithe ("Kapuziner") und die Herstellung von Kompost aus diesen Ausgangsstoffen. *Věstník českosl. Akad. zeměd. věd* 7, 195 – 200, Praha
289. Stejskal J., 1960: *Věstník Českosl. Akad. zeměděl. věd*. 7, 195 -200, Praha.
290. Stevenson F. J., 1982: Humus chemistry, genesis, composition, reaktionen. John Willey, New York.
291. Straka F. 2006: Bioplyn. GAS s.r.o., PRAHA 2006, ISBN 80-7328-090-6
292. Straka F., Dohányos M, Zábranská J., Dědek J., Nealijevský A., Novák J., Oldřich J., 2003: Bioplyn. GAS Říčany, 517s.
293. Straško B. K., Kuzin I. A., 1968: Polučeniye okislennovo uglja i issledovaniye jevo ionoobmennych svojstv. *Sintez i svojstva ionoobmennych matěrialov*, 303 – 309, nauka, Moskva
294. Straško B. K., Kuzin I. A., Loskutov A. I., 1966: Chemische und thermische Bestandigkeit oxydierter Kohle. *Ž. Prikl. Chim.* 39, 2018 – 20, Leningr. technol. inst. im Lensoveta
295. Sýkora V., Matouš J., Dubský F., Soukup J., 1972: Release and uptake of nutritivo ions from the ion exchanger fertilizer. *Plant and Soil* 36: 1-14.
296. Sýkora, Matouš, Dubský, Soukup, 1963: Využití syntetických ionexů jako "sorbens" rostlinných živin. *Rostlinná výroba*, 9, 11, 1235 – 1246.
297. Sýkora, Matouš, Dubský, Soukup, 1963: Využití syntetických ionexů jako "sorbens" rostlinných živin. *Rostlinná výroba*, 9, 11, 1235-1246

298. Süssmuth R., Doser Ch., Lneders T., 1999: Determination of the biological biodegradability of organic substances under anaerobic conditions using the Oxi Top Control measuring system. Appl.rep. 0600412e, Universität Hohenheim, Inst, Inst. für Mikrobiologie, Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GmbH&Co., KG Weilheim
299. Szabolcs I., Szondy G., Torok L., 1962: Untersuchung über die Kompostierung von Stallung durch Beimischung von Lignitpulver. *Agrokém. és Talajtan*, 11, 97 – 104, Budapest
300. Tang Y. Q., Koike Y., Liu K., An M.Z., Morimura S., Wu X.L., Kida K., 2008: Ethanol production from kitchen waste using the flocculating yeast *saccharomyces cerevisiae* strain KF-7. *BIOMASS&BIOENERGY*, 32 (11): 1037-1045
301. Thiele H., 1937: *Kolloid – Zeitschrift*, 80, 1-20.
302. Thomson H. S., 1950: *J. Roy. Agr. Soc. Engl.* 11, 68 – 74.
303. Tichý R., 1994: Possibilities for using biologically produced sulphur for cultivation of thiobacilli with respect to bioleaching processes. *Bioresource Technol.*, 48, 221 – 227
304. Tichý R., 1996: Increased availability to plants of sewage-sludge-born cadmium. *water Air Soil Pollut.*, 43, 272-278
305. Tichý R., 1996: Increased availability to plants of sewage-sludge-born cadmium. *Wat. Air Soil Pollut.*, 43: 38-42
306. Tiger H. L., 1937: USA – patent 2069564, 2. 2. 1937
307. Tiger H. L., 1938: *Trans. Am. Soc. mechan. Eng. I.* 60, 315-325
308. Tirol-Padre A., Ladha J. K., 2004: Assessing the reliability of permanganate-oxidisable carbon as an index of soil labile carbon. *Soil Science Society of America Journal*, 68, 3: 969-978
309. Toth S. J., 1937: Anion adsorption by soil colloids in relation to changes in free ion oxides. *Soil Science*, v. 4, N 44.
310. Ubaldini I., 1938: Italský patent 364 060, 22.7. 1938
311. Ulrich B., 1966: Kationenaustausch – Gleichgewichte in Böden. *Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde* 113, 141 -58, Göttingen, Univ. Forstl. fak. Inst. für Bodenkunde.
312. Wachendorf M., Richter F., Fricke T., Grass R., Neff R., 2009: Utilization of semi-natural grassland through integrated generation of solid fuel and biogas from biomass. *GRASS AND FORAGE SCIENCE*, 64: 132-143
313. Van Loest P.J., 1963: Use of detergents in the analysis of fibrous feeds II. *J. Assoc. Off Anal. Chem.*, 46: 829-835
314. Vaněk V., 1999: *Výživa a hnojení polních plodin, ovoce a zeleniny.* FARMÁŘ Praha, 124 s.
315. Vasiljev A. L., 1971: *Sintez polimernych nĕrastvorimych sulfokislot. Sulfokyslotnych ionov.* Nauka, Moskva.
316. Way J. T., 1850: *J. Roy. Agr. Soc. Engl.*, 11, 313 – 379.
317. Way J. T., 1850: *J. Roy. Agr. Soc. Engl.*, 13, 123 – 143.

318. Weichgrebe, D (Weichgrebe, D.); Urban I (Urban, I.); Friedrich, K (Friedrich, K.); 2008: Energy- and CO<sub>2</sub>-reduction potentials by anaerobic treatment of wastewater and organic kitchen waste in consideration of different climatic condition. WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY, 58 (2): 379-384
319. Werkhoven C. H. E., Ohlrogge J. A., 1963: Uptake of rubidium by plants from cation-exchange resin suspensions and their equilibrium solutions. Soil Sci. Soc. Am. Proc. 27: 523-526.
320. Winkler R., 1963: Herstellung von Kationenaustauschern aus Tonen und humushaltigen Stoffen. D.A.S. 1 145 585 K. 12g, 26.8. 1959
321. Wolf F., Morgner M., 1961: Verfahren zur Sulfierung von Ionenaustauschharzen. Patent 20911, VEB farbenfabrik Wolfen, NDR
322. Votoček E., Lukeš R., 1949: Chemie organická I, III vydání, Československá společnost chemická, Praha 736s.
323. Vozbuckaja A. E., 1964: Chimija počvy. Izd. Vysšaja škola, Moskva.
324. Vozbuckaja A. E., 1964: chimuja počvy. Izd. "Vysšaja škola", Moskva, 397s.
325. Zavoralová M., Ledvina R., Průšová L., Horáček J., Kolář L., Pezlarová J., 1976: Optimální technologie sulfonace kaustobiolitů určených k zlepšení iontovýměnných vlastností půd. Sborník VŠZ Praha, PEF v Č. Budějovicích, řada B, 2, 49-68
326. Zhang B., Cai W.M., He P.J., 2007: Influence of lactic acid on the two phase anaerobic digestion of kitchen wastes. JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE-CHINA, 19 (2): 244-249
327. Zhang B., Zhang L.L., Zhang S.C., Shi H.Z., Cai W.M., 2005: The influence of pH on hydrolysis and acidogenesis of kitchen wastes in two phase anaerobic digestion. ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY, 26 (3): 329-339
328. Zhang J. B., Song C. C., Yang W. Y., 2006: Land use effects on the distribution of labile organic carbon fractions trough soil profiles. Soil Science Society of America Journal, 70 (2): 660-667
329. Znameňskij J., Kasperovič A. I., Byčkov N. V., 1969: Issledovanije kinětiky ionnovo obmena na sulfokationitach v razbavlennych rastvorach. V sb. Chimič. aktivnyje polimery i jich primeněnije. Chimija, 146 – 153, Leningrad

## H. Seznam vědeckých prací, ve kterých jako člen výzkumného kolektivu mých školitelů působím jako spoluautor

1. Kolář L., Kužel S., Horáček J., Čechová V., Borová-Batt J., Peterka J., 2009: Labile fractions of soil organic matter, its quantity and quality. PLANT, SOIL AND ENVIRONMENT, 55 (5): 181-186
2. Kolář L., Kužel S., Štindl P., Peterka J., Borová-Batt J., 2010: Agrochemical value of the liquid phase of wastes from fermenters during biogas production as mineral fertiliser and effect of the application of IFBB procedure. PLANT, SOIL AND ENVIRONMENT, 56 (1): 23-27
3. Kužel S., Kolář L., Gergel J., Peterka J., Borová-Batt J., 2010: Influence of the degree of soil organic matter lability on the calcium carbonate equilibrium of soil water. SOIL&WATER RES., 5 (2): 58-68
4. Kolář L., Frelich J., Brouček J., Kužel S., Borová-Batt J., Peterka J., Šlachta M., Volfová K., Pezlarová J., Hřebečková J., Čechová V. 2010: Anaerobic degradability of organic matter of cattle faeces and a possibility of its utilization. CZECH J. ANIM. SCI., 55 (12): 538-547
5. Kolář L., Vaněk V., Kužel S., Peterka J., Borová-Batt J., Pezlarová J. 2011: Relationship between quality and quantity of soil labile fraction of the soil carbon in Cambisols after liming during a 5-year period. PLANT SOIL ENVIRONMENT, 57 (5): 193 - 200
6. Kolář L., Kužel S., Peterka J., Batt J., Pezlarová J., Hřebečková J., Čechová V., 2000: Bezodpadové zpracování kuchyňských odpadů na zahradnický substrát, k zlepšení anaerobní digesce běžných bioplynových stanic a na elektrickou energii kogenerací vlastního bioplynu. Užitný vzor UV-20855, Úřad průmyslového vlastnictví, Praha (3.5.2010)
7. Kužel S., Kolář L., Peterka J., Batt J., Pezlarová J., Bouček J., Moudrý J. jur. Šlachta M., Maroušek J., Filistein J., Novák J., 2011: Zařízení pro bezodpadové zpracování organických odpadů. Užitný vzor UV 22457, Úřad průmyslového vlastnictví, Praha (11.7. 2011)
8. Kolář L., Kužel S., Peterka J., Batt J., Pezlarová J., Hřebečková J., Čechová V., 2011: Organominerální substrát zejména pro krajinné úpravy a zahrádkáře. Užitný vzor UV-21609, Úřad průmyslového vlastnictví, Praha (10.1.2011)
9. Kužel S., Kolář L., Frelich J., Peterka J., Batt J., 2009: Potravinářský polotvar pro přípravu bílkovinných dietních funkčních potravin. Užitný vzor UV-19959, Úřad průmyslového vlastnictví, Praha (17.8.2009)
10. Kužel S., Kolář L., Peterka J., Batt J., 2011: Utilization of Waste from Digesters for Biogas production. In: Marco Aurelio dos Santos Bernardes: Biofuel's Engineering Process Technology, INTECH Publisher, ISBN 978-953-307-480-1, Chapter 9 (Process Systems Engineering), 742p., Rijeka, Croatia, 191-220.



