

TRNAVSKÁ UNIVERZITA V TRNAVE
PEDAGOGICKÁ FAKULTA

31724

BIOUHLIE AKO NÁSTROJ PRE ZMIERNENIE DOPADOV
KLIMATICKÝCH ZMIEN
BAKALÁRSKA PRÁCA

2022

Lucia Poltáková

TRNAVSKÁ UNIVERZITA V TRNAVE
PEDAGOGICKÁ FAKULTA

Biouhlie ako nástroj pre zmiernenie dopadov klimatických zmien

Bakalárska práca

Študijný program: Učiteľstvo biológie a chémie (XB-Ch-D1)
Študijné pracovisko: Pedagogická fakulta Trnavskej univerzity v Trnave
Študijný odbor: 7605 Učiteľstvo a pedagogické vedy
Pracovisko (katedra/ústav): Katedra chémie
Vedúci práce/ školiteľ: RNDr. Vladimír Frišták, PhD.

Trnava 2022

Lucia Polt'áková

ZADANIE ZÁVEREČNEJ PRÁCE

pre:

Lucia Polt'áková, rod. Polt'áková

Odbor: Učiteľstvo a pedagogické vedy

Študijný program: učiteľstvo biológie a chémie

Vzhľadom k tomu, že ste splnili požiadavky učebného plánu, zadáva Vám dekan fakulty na návrh vedúceho vedecko-pedagogického pracoviska v zmysle zákona o VŠ č.131/2002 Z.z a Študijného poriadku TU §15, ods. 3, túto tému záverečnej práce:

Biouhlie ako nástroj pre zmiernenie dopadov klimatických zmien

POKYNY NA VYPRACOVANIE

Osnova práce:

- vypracovanie literárneho prehľadu doterajších poznatkov na tému klimatických zmien, kolobehu uhlíka, degradácie pôd, možnosti stabilizácie pôdneho uhlíka (biouhlie, pyrolýza)
- fyzikálno-chemická charakterizácia (stanovenie pH, EC, obsah popola, obsah uhličitanov, CEC, AEC, zastúpenie funkčných skupín) pripraveného

biouhlia na báze morských rias (chaluhy) a rastlinnej biomasy (drevná a listová časť pálky širokolistej)
- posúdenie pripravených pyrolýznych materiálov ako potenciálnych nástrojov znižovania emisií skleníkových plynov a dopadov klimatických zmien (určenie GWP)

Rozsah laboratórnych a grafických prác:

Rozsah záverečnej práce:

Zoznam odporúčanej literatúry:

Vedúci záverečnej práce: RNDr. Vladimír Frišták, PhD.

Konzultant:

Dátum zadania záverečnej práce: 17.02.2021

Dátum priradenia záverečnej práce študentovi: 08.03.2021

Dátum odovzdania záverečnej práce:

.....
doc. Ing. Viera Peterková, PhD.
dekanka fakulty

.....
vedúci vedecko-pedagogického pracoviska

Čestné vyhlásenie

Čestne vyhlasujem, že som bakalársku prácu Biouhlie ako nástroj pre zmiernenie dopadov klimatických zmien vypracovala samostatne pod vedením RNDr. Vladimíra Frištáka, PhD. s použitím uvedenej odbornej literatúry.

V Trnave 20. apríla 2022

Pod'akovanie

Touto cestou by som sa chcela poďakovať môjmu školiteľovi RNDr. Vladimírovi Frištákovi, PhD. za cenné rady, ochotu, odbornú pomoc a v neposlednom rade za usmerňovanie pri realizácii tejto bakalárskej práce. Rovnako ďakujem aj prof. Andrewovi Zimmermanovi z UF Florida za pyrolýzne spracovanie vzoriek, Dr. Eduardovi Morenovi-Jimenézovi z UAM Madrid za realizáciu NMR analýzy vzoriek, Dr. Liborovi Ďuriškovi z MTF STU v Bratislave za realizáciu SEM-EDX analýzy a Dr. Šimonovi Budzákovi z FPV UMB za realizáciu FTIR analýzy.

ABSTRAKT

POLŤÁKOVÁ, Lucia: Biouhlie ako nástroj pre zmiernenie dopadov klimatických zmien. [Bakalárska práca]. Trnavská univerzita v Trnave. Pedagogická fakulta. Katedra chémie. Vedúci bakalárskej práce: RNDr. Vladimír Frišták, PhD. Stupeň odbornej klasifikácie: Bakalár (Bc.). Trnava: Pedagogická fakulta TU, 2022. 66 s.

Degradácia pôd predstavuje jeden z najzávažnejších dopadov klimatických zmien na poľnohospodárstvo. Degradovaná pôda má nízky obsah organického C a následne sa stáva zdrojom emisií skleníkových plynov prítomných v atmosfére. Využitie biouhlia ako pôdneho aditíva predstavuje možnosť stabilizácie pôdneho organického uhlíka a zvyšovania schopnosti rastlín sekvestrovať uhlík. V praktickej časti sme sa zamerali na fyzikálno-chemickú, morfológickú a štruktúrnu charakterizáciu a výpočet zmierňujúceho vplyvu vzoriek biouhlia z hnedých rias (BC_{BA}), listov pálky širokolistej (BC_{LF}), stonky pálky širokolistej (BC_{ST}). Fyzikálno-chemická charakterizácia poukázala na hodnoty pH klesajúce v poradí BC_{BA} (9,72) > BC_{ST} (9,52) > BC_{LF} (7,84). Elektrická vodivosť rástla v poradí BC_{ST} (1,46 mS/m) < BC_{LF} (5,14 mS/m) < BC_{BA} (6,59 mS/m). Obsah popola a vlhkosť klesali v poradí BC_{BA} > BC_{LF} > BC_{ST} . Množstvo uhličitanov rástlo v smere BC_{LF} (1,5%) < BC_{ST} (5,5%) < BC_{BA} (11%). RFS analýza vzoriek nám potvrdila zvýšené koncentrácie Cu 313 mg/kg vo vzorke BC_{ST} a As 67 mg/kg vo vzorke BC_{BA} . Kationovú výmennú kapacitu (CEC) rástla v poradí BC_{LF} (38,71 cmol/kg) < BC_{ST} (58,78 cmol/kg) < BC_{BA} (77,06 cmol/kg). Stanovenie aniónovej výmennej kapacity (AEC) potvrdilo vyššie hodnoty pri nižšej hodnote pH pre všetky vzorky biouhlia. Stanovenie celkového uhlíka vo vzorkách klesalo v poradí BC_{ST} (74,24%) > BC_{LF} (69,97%) > BC_{BA} (47,94%), pričom tento výsledok koreluje so zastúpením organického uhlíka vo vzorkách. V prípade morfológickej charakterizácie BC_{BA} , BC_{ST} , BC_{LF} sme využili SEM-EDX analýzu, ktorá preukázala štruktúrne rozdiely a zastúpenie kyslíka a horčíka na povrchu vzoriek. Výsledky Boehmovej titrácie, ktorou sme stanovili zastúpenie kyslíkatých funkčných skupín s výrazným zastúpením skupín zásaditého charakteru, pričom výsledky korešpondujú s FTIR analýzou. Analýza ^{13}C NMR nám charakterizovala majoritné zastúpenie uhlíka v aromatických štruktúrach vo všetkých vzorkách. Zo skúmaných vzoriek biouhlia sa ako najvhodnejšie pôdne aditívum na základe charakterizácie a výpočtov, javí biouhlie pripravené z listov pálky širokolistej (*Typha latifolia*), ktoré dosahuje najvyššiu hodnotu zmierňujúceho vplyvu biouhlia na emisie skleníkových plynov a spĺňa kritéria prémiovej kvality biouhlia.

Kľúčové slová: biouhlie, degradácia pôd, GWP, klimatické zmeny, sekvestrácia C

ABSTRACT

POLŤÁKOVÁ, Lucia: Biochar as a tool for climate change mitigation. [Bachelor thesis]. Trnava University in Trnava. Faculty of Education: Chemistry department. Adviser: RNDr. Vladimír Frišták, PhD. Level of professional qualification: Bachelor (Bc.). Trnava: Pdf. 2022. 66 p.

Soil degradation is one of the most serious impacts of climate change on agriculture. Degraded soil has a low content of organic carbon and subsequently becomes a net source of greenhouse gasses which are presented in the atmosphere. The use of biochar as a soil additive represents the possibility of stabilizing soil organic carbon and increasing plant C sequestration. In the practical part, we focused on the physico-chemical, morphological and structural characterization and calculation of the mitigating effect of biochar samples, from brown algae (BC_{BA}), leaves of *Typha latifolia* (BC_{LF}), woody stems of *Typha latifolia* (BC_{ST}). Physico-chemical characterization indicated pH values decreasing in the order BC_{BA} (9,72) > BC_{ST} (9,52) > BC_{LF} (7,84). Electrical conductivity increased in the order BC_{ST} (1,46 mS/m) < BC_{LF} (5,14 mS/m) < BC_{BA} (6,59 mS/m). Ash content and moisture decreased in the order BC_{BA} > BC_{LF} > BC_{ST}. The amount of carbonates increased in the order BC_{LF} (1,5%) < BC_{ST} (5,5%) < BC_{BA} (11%). RFS analysis of the samples confirmed increased Cu concentrations 313 mg/kg in the BC_{ST} and As 67 mg/kg in the BC_{BA} sample. Cation exchange capacity (CEC) increased in the order BC_{LF} (38,71 cmol/kg) < BC_{ST} (58,78 cmol/kg) < BC_{BA} (77,06 cmol/kg). Determination of anion exchange capacity (AEC) confirmed higher values at lower pH for all biochar samples. The determination of total carbon content in the samples decreased in the order BC_{ST} (74,24%) > BC_{LF} (69,97%) > BC_{BA} (47,94%), and this result correlates with the proportion of organic carbon in the samples. In the morphological characterization of BC_{BA}, BC_{ST} a BC_{LF} was used SEM-EDX analysis, which showed structural differences and the presence of oxygen and magnesium on the surface of analyzed samples. The result of the Boehm titration, by which we quantify oxygen functional groups, shows a significant representation of basic groups on the surface of all samples, which corresponds to the result of FTIR analysis. Analysis ¹³C NMR has shown major representation of C in the aromatic structures. From the analyzed samples, the biochar prepared from leaves of *Typha latifolia* appears to be the most suitable one as a soil additive. It has the highest value of mitigating biochar effect on greenhouse gasses and meet the criteria of premium quality biochar.

Keywords: biochar, climate change, C sequestration, GWP, soil degradation

OBSAH

ABSTRAKT	7
ABSTRACT	8
OBSAH	10
ZOZNAM ILUSTRÁCIÍ A TABULIEK.....	12
ILUSTRÁCIE.....	12
TABULKY	13
ZOZNAM SKRATIEK.....	14
ÚVOD	15
1 Literárny prehľad.....	16
1.1 Klimatické zmeny.....	16
1.1.1 Prirodzené klimatické zmeny.....	16
1.1.2 Podstata a história skleníkového efektu.....	16
1.1.3 Klimatická zmena podmienená antropogénnou činnosťou	18
1.1.4 Predikcie globálneho otepľovania.....	19
1.2 Kolobeh uhlíka	21
1.2.1 Sekvestrácia uhlíka.....	24
1.3 Uhlík a pôda	24
1.3.1 Formy uhlíka v pôde	24
1.3.2 Pôda a klimatické zmeny.....	26
1.3.3 Degradácia pôd	26
1.3.4 Stabilizácia pôdneho uhlíka.....	29
1.4 Biouhlie.....	30
1.4.1 Pyrolýza.....	31
1.5 Štandardizácia biouhlia.....	34
1.6 Biouhlie a klimatické zmeny.....	35
2 CIELE BAKALÁRSKEJ PRÁCE	38

3	MATERIÁLY A METÓDY	39
3.1	Vstupná biomasa	39
3.2	Priebeh termochemickej konverzia vstupnej biomasy	39
3.3	Použité roztoky, chemikálie a laboratórne zariadenia	40
3.4	Fyzikálno-chemická charakterizácia vzoriek biouhlia	41
3.4.1	Stanovenie pH.....	41
3.4.2	Stanovenie elektrickej vodivosti (EC)	41
3.4.3	Stanovenie obsahu uhličitanov	41
3.4.4	Stanovenie kationovej výmennej kapacity (CEC).....	42
3.4.5	Stanovenie aniónovej výmennej kapacity (AEC).....	42
3.4.6	Stanovenie obsahu popola a vlhkosti	43
3.4.7	Stanovenie bodu nulového náboja	44
3.4.8	Stanovenie povrchových funkčných skupín.....	44
3.4.9	RFS, FTIR, NMR a SEM-EDX analýza	45
4	VÝSLEDKY A DISKUSIA.....	46
4.1	Fyzikálno-chemická charakterizácia vzoriek BC.....	46
4.2	Charakterizácia morfológie a štruktúry vzoriek BC.....	51
4.3	Výpočet GHG_{BC}	54
5	Záver	55
6	Bibliografia	56

ZOZNAM ILUSTRÁCIÍ A TABULIEK

ILUSTRÁCIE

Obr. 1 Schematické znázornenie skleníkového efektu	18
Obr. 2 Predikčné trajektórie nárastu oxidu uhličitého v atmosfére do roku 2100.....	20
Obr. 3 Príspevok skleníkových plynov a aerosólov k zvýšeniu teploty zemského povrchu do konca 21. storočia so zreteľom na emisie CO ₂	21
Obr. 4 Kolobeh uhlíka	22
Obr. 5 Biologická pumpa.....	23
Obr. 6 Typy degradácie pôd.....	27
Obr. 7 Vstupná biomasa (A,C,E) a pyrolyzny produkt (B,D,F) listov pálky širokolistej (A;B), hnedých rias (C;D) a stoniek pálky širokolistej (E;F).....	40
Obr. 8 FTIR spektrá BC _{LF} , BC _{ST} , BC _{BA} v oblasti vlnočtov 400-4000 1/cm.....	49
Obr. 9 ¹³ CNMR spektrá analyzovaných vzoriek BC _{LF} (A), BC _{BA} (B), BC _{ST} (C).....	50
Obr. 10 SEM mikrosnímky BC _{BA} (A;B), BC _{ST} (C;D), BC _{LF} (E;F) pri zväčšení 250x a 1000x.....	51
Obr. 11 EDX analýza mapovania prvkov na povrchu vzorky BC _{BA} zameraná na Mg (B), O (C) a C (D).....	52
Obr. 12 EDX analýza mapovania prvkov na povrchu vzorky BC _{ST} so zameraním na O (B), C (C) a Mg (D).....	53
Obr. 13 EDX analýza mapovania prvkov na povrchu vzorky BC _{LF} so zameraním na O (B), C (C) a Mg (D).....	53

TABUĽKY

Tab. 1 GWP hodnoty skleníkových plynov.....	19
Tab. 2 Porovnanie základných metodík pyrolýzy biomasy a parametrov.....	32
Tab. 3 Porovnanie biouhlia prémiovej a základnej kvality z pohľadu vlastností produktu, organických kontaminantov a ťažkých kovov.....	35
Tab. 4 Koeficienty H/C_{org} a závislosť F_{perm} od pyrolýznej teploty udávané pre sekvestráciu biouhlia v pôde za 10 ročné obdobie.....	37
Tab. 5 Fyzikálno-chemická charakterizácia vzoriek biouhlia z hnedých rias (BC_{BA}), vnútornej stonky pálky širokolistej (BC_{ST}) a listov pálky širokolistej (BC_{LF}).....	46
Tab. 6 Stanovené koncentrácie povrchových funkčných skupín na vzorkách BC_{BA} , BC_{ST} , BC_{LF} pomocou Boehmovej titrácie.....	47
Tab. 7 Celkové koncentrácie As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe a Hg vo vzorkách BC_{LF} , BC_{ST} , BC_{BA} stanovené metódou RFS.....	48

ZOZNAM SKRATIEK

IR – infračervené žiarenie (infrared radiation)

ODS – látky poškodzujúce ozónovú vrstvu (ozone depleting substances)

GWP – potenciál globálneho otepľovanie (global warming potential)

ppm – milióntina (parts per million)

ppb – miliardtina (parts per billion)

IPCC – Medzivládny panel o zmene klímy (Intergovernmental Panel on Climate Change)

C – uhlík (carbon)

SIC – pôdny anorganický uhlík (soil inorganic carbon)

SOC – pôdny organický uhlík (soil organic carbon)

SOM – pôdna organická hmota (soil organic matter)

OM – organická hmota (organic matter)

GHG – skleníkové plyny (greenhouse gases)

EBC – Európsky certifikát biouhlia (European Biochar Certificate)

BC_{LF} – biouhlie z listov pálky širokolistej (biochar leaf)

BC_{ST} – biouhlie z drevnej stonky pálky širokolistej (biochar stem)

BC_{BA} – biouhlie z hnedých rias (biochar brown algae)

ÚVOD

Zintenzívnenie priemyselných aktivít a následné antropogénne emisie skleníkových plynov so sebou prinášajú zmeny klímy preklápajúce sa do globálnych problémov našej spoločnosti. Úplné pochopenie toho ako bude pôdna organická hmota reagovať na tieto zmeny v klimatickom systéme je veľmi dôležité. Organická hmota je totiž multifunkčnou zložkou pôdy, ktorá poskytuje podporu primárnej rastlinnej produkcie. Okrem toho pôdna organická hmota predstavuje jednu z najbohatších zásobární C na Zemi. Obsahuje viac ako trojnásobok množstva C, ktoré sa v súčasnosti nachádza v atmosfére vo forme CO₂ a má vplyv na zmiernenie alebo zhoršenie klimatických zmien. Poľnohospodársku pôdu na celom svete ohrozuje úbytok organického uhlíka v dôsledku intenzívneho obrábania pôdy a nevhodných pestovateľských postupov. Približne 45 % všetkých minerálnych pôd v Európe má nízky obsah organického uhlíka (0 - 2 %). To zvyšuje ich zraniteľnosť voči strate biodiverzity, erózii pôdy, zhutneniu, zníženej úrodnosti a nízkej schopnosti zadržiavať vodu.

Využívanie moderných technológií spracovania, ako je pyrolýza a karbonizácia biologických odpadových materiálov, má schopnosť poskytnúť riešenia problémov s organickým C. Pyrolýza sa vzťahuje na techniku karbonizácie, pri ktorej sa biomasa alebo iné organické materiály termochemicky transformujú na v podstate stabilné, rekalcičované organické zlúčeniny C. Tento proces si vyžaduje inertnú atmosféru chudobnú na kyslík, pyrolýzne teploty 300 - 1 000 °C a čas zotrvania v rozmedzí od niekoľkých sekúnd do niekoľkých hodín. Pripravený pyrolýzny materiál (biouhlie) má zvýšený (dvoj- až trojnásobný) obsah celkového C a ďalších prvkov (P, Zn a Ca) v porovnaní so vstupnou surovinou. Tým silne prispieva k celkovej sekvestracii C v životnom prostredí a môže slúžiť ako vhodný nástroj pri znižovaní dopadov klimatických zmien pri stabilizácii organického uhlíka v pôde, pri podpore rastlinnej produkcie a pri redukcii CO₂ emisií.

Na základe uvedených skutočností je hlavným cieľom predkladanej práce posúdenie vhodnosti troch pyrolýznych materiálov pripravených z odpadovej rastlinnej biomasy pálky širokolistej a morských hnedých rias ako potenciálnych pôdnych aditív. Detailná fyzikálno-chemická charakterizácia získaných vzoriek biouhlia predstavuje kľúčový predpoklad pre realizáciu dlhodobých pôdnych experimentov zameraných na možnosti redukcii emisií skleníkových plynov, stabilizácie pôdneho organického uhlíka ako aj fixácie nutrične dôležitých látok.

1 LITERÁRNY PREHĽAD

1.1 Klimatické zmeny

1.1.1 Prirodzené klimatické zmeny

Zmeny v klíme nastávajú na Zemi od počiatku sveta. Primárne sa jednalo o prirodzené dlhodobé klimatické zmeny ako sú zmeny v celosvetovej teplote ovzdušia, v celosvetovom množstve zrážok a výparov. Tieto klimatické zmeny sa označujú ako prirodzené z dôvodu ich ovplyvnenia prírodnými javmi ako sú sopečná aktivita, pohyb kontinentov, jav El Niño La Niña, či množstvo slnečného žiarenia dopadajúceho na zemský povrch. Medzi dlhodobé prirodzené klimatické zmeny zaraďujeme napríklad prechod z ľadovej doby do medziľadovej. Prechod medzi danými obdobiami často trval aj niekoľko tisícročí, čo potvrdzuje aj fakt, že sa momentálne nachádzame 11 700 rokov od poslednej ľadovej doby. Jedným z typov klimatických zmien je globálne otepľovanie, ktoré je poháňané zvýšenou intenzitou skleníkového efektu. (Vojtilla a Široký, 2009; Riedy, 2016). Skleníkový efekt je prirodzený proces starý milióny rokov, ktorý udržiava teplotu Zeme optimálnu pre život. Bez skleníkového efektu by teplota Zeme bola -19°C (Kweku a kol., 2017).

1.1.2 Podstata a história skleníkového efektu

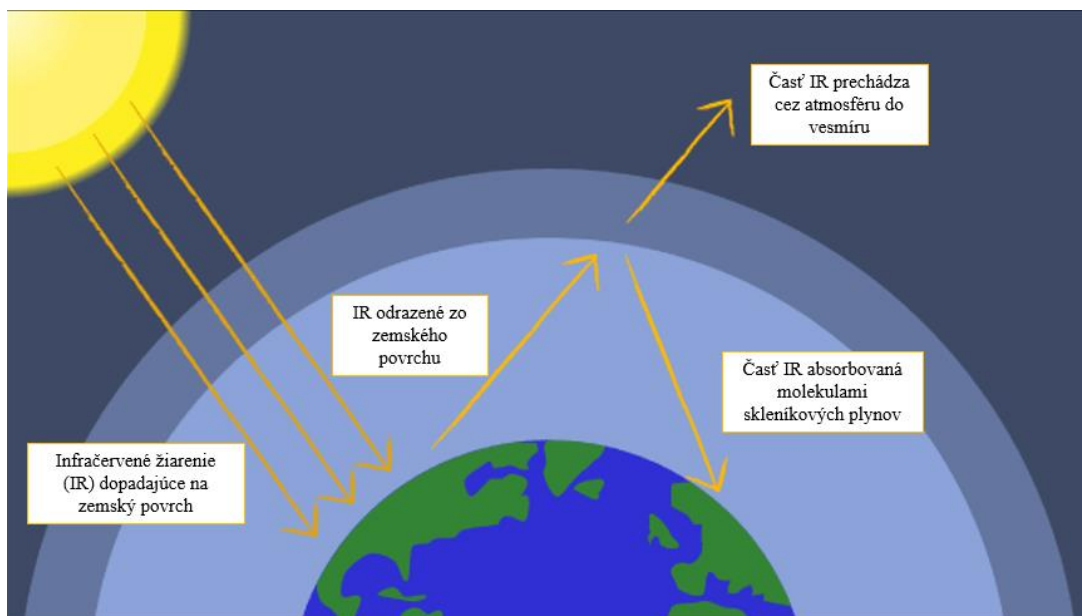
Na začiatku 19. storočia si Joseph Fourier (1827) položil otázku smerovanú na pôvod určenia priemernej teploty našej planéty. Vychádzal z predpokladu, že slnečné žiarenie dopadajúce na Zem zohrieva zemský povrch, ale Zem nikdy nedosiahne teplotu Slnka. Vo svojej práci preukázal, že zohriaty zemský povrch emituje neviditeľné infračervené žiarenie, ktoré prenáša tepelnú energiu naspäť do vesmíru. To by ale znamenalo, že teplota Zeme by bola omnoho chladnejšia než v skutočnosti je. Fourier si všimol, že tento rozdiel je spôsobený tým, že atmosféra určitým spôsobom zachytáva tepelné žiarenie. Zachytávanie tepelného žiarenia vysvetlil porovnaním Zeme s vzduchovým obalom a sklenenou nádobou - interiér nádoby sa zahrieva vtedy, keď do nej vstupuje slnečné žiarenie, zatiaľ čo teplo nemôže uniknúť. Takéto vysvetlenie bolo veľmi jednoduché a nie úplne pravdivé, ale ľudia chápali jeho analógiu a zachytávanie tepla atmosférou sa začalo označovať termínom skleníkový efekt (Obr. 1) (Weart, 2003).

Skleníkový efekt niektorých plynov bol však v skutočnosti opísaný až Johnom Tyndallom (1861). Autor predikoval akým spôsobom by mohla atmosféra vplývať na teplotu

Zeme. Vo vedeckej komunite prevládal názor, že plyny prítomné v ovzduší sú priepustné voči infračervenému žiareniu (IR z angl. infrared radiation). Tyndall sa rozhodol tento názor preskúmať a potvrdil, že hlavné plynné zložky atmosféry ako sú kyslík a dusík, sú skutočne priepustné voči IR. Okrem iného priniesol zistenie, že existujú plyny, ktoré sú nepriepustné voči IR. Bol to napríklad uhoľný plyn, ktorý vznikal pri spaľovaní uhlia. Dnes ho poznáme ako skleníkový plyn CO₂ (Weart, 2003).

Tyndall (1861) po prvýkrát opísal spôsob, akým CO₂ ovplyvňuje otepľovanie. Časť infračerveného žiarenia odrazená zo zemského povrchu je absorbovaná molekulami CO₂ prítomnými v ovzduší. Tepelná energia absorbovaného žiarenia oxidom uhličitým sa zachytáva v ovzduší, na rozdiel od kyslíka, pri ktorom prechádza až do vesmíru. Nielen, že je ovzdušie zahrievané, ale časť energie zachytená v atmosfére je vyžarovaná naspäť na zemský povrch a opäť ho zohrieva (Weart, 2003). To znamená, že teplota Zeme je vyššia práve vďaka prítomnosti skleníkových plynov a ich schopnosti absorbovať žiarenie (Kweku a kol., 2017).

Na konci 19. storočia švédsky vedec Svante Arrhenius preukázal, že zmeny v koncentrácií CO₂ v ovzduší by mohli mať vplyv na priemernú teplotu planéty, čím by mohli vplývať aj na prechod medzi ľadovou a medzilľadovou dobou. Na jeho prácu nadviazal Guy Stewart Callendar (Fleming, 2007). Callendar (1938) dokázal, že so vzrastajúcim spaľovaním fosílnych palív, akými sú uhlie a ropa, rovnako vzrastá aj množstvo CO₂ v atmosfére. S narastajúcim množstvom CO₂ v ovzduší sa spája absorbovanie infračerveného žiarenia a následný nárast priemernej teploty ovzdušia. Autor vo svojej vedeckej práci uvádza, že ľudia od konca 19. storočia zvýšili koncentráciu CO₂ v ovzduší približne o 150 000 miliónov ton, pričom 75% zostáva v atmosfére, čím spôsobili za pol storočie ročný nárast teploty o 0,005°C. Podľa jeho výpočtov by znamenalo zdvojnásobenie množstva CO₂ oteplenie o 2°C. Vďaka tomuto zisteniu sa mu podarilo upozorniť na závažnosť globálneho otepľovania. Práve táto pozornosť zohrala veľkú úlohu pri financovaní projektov na dôkladnejšie monitorovanie klímy a úrovne CO₂ v ovzduší, ktoré sa v konečnom dôsledku ukázali ako prospešné (Fleming, 2007; Callendar, 1938).



Obr. 1 Schematické znázornenie skleníkového efektu (Upravené podľa Hildebrand, 2008)

1.1.3 Klimatická zmena podmienená antropogénnou činnosťou

Od začiatku industrializácie hovoríme o antropogénnej klimatickej zmene. Antropogénna klimatická zmena je vyvolaná ľudskou činnosťou. Jedná sa najmä o zvýšené emisie skleníkových plynov prostredníctvom spaľovania fosílnych palív, odlesňovania a urbanizácie (Vojtilla a Široký, 2009; Riedy, 2016). Uvedomenie si, že zvýšené emisie určitých látok môžu výrazne poškodiť ozónovú vrstvu a tým ohroziť ľudské zdravie, klímu a životné prostredie, viedlo 198 členských štátov OSN k podpísaniu Montrealského protokolu. Montrealský protokol (1987) je dohoda, ktorá reguluje výrobu a spotrebu látok označovaných ako látky poškodzujúce ozónovú vrstvu (ODS z ang. Ozone depleting substances), medzi ktoré klasifikuje halóny a chlorofluorokarbóny. Následne v roku 1997 bolo uvedených v Kjotskom protokole 6 skleníkových plynov, ktoré sú schopné absorbovať infračervené žiarenie. Sú to oxid uhličitý, oxid dusný, metán, hydrofluorokarbóny, perfluorokarbóny a fluorid sírový (Nations, 1998). Okrem iného sa za skleníkový plyn považuje aj vodná para a fluorid dusitý (Mgbemene a kol., 2016).

Prítomnosť skleníkových plynov prirodzene ovplyvňuje klimatickú rovnováhu Zeme. Skleníkové plyny sa od seba líšia rozličnou schopnosťou absorbovať infračervené žiarenie, ktoré je odrazené zo zemského povrchu. V roku 1990 bola pre každý skleníkový plyn uvedená hodnota potenciálu globálneho otepľovania (GWP z angl. global warming potential), ktorá opisuje dlhodobý príspevok plynu ku globálnemu otepľovaniu vzhľadom na čas, ktorý dokáže zotrvať v atmosfére. Umožňuje nám porovnať množstvo energie, ktoré

emisie 1 tony plynu absorbujú za dané časové obdobie, zvyčajne 20, 100 a 500 rokov, pričom sa porovnáva s hodnotami pre CO₂. Hodnoty GWP dôležitých skleníkových plynov sú uvedené v Tab.1 (Pulselli, 2008; Vallero, 2019).

Tab.1 GWP hodnoty skleníkových plynov (Upravené podľa Pulselli, 2008)

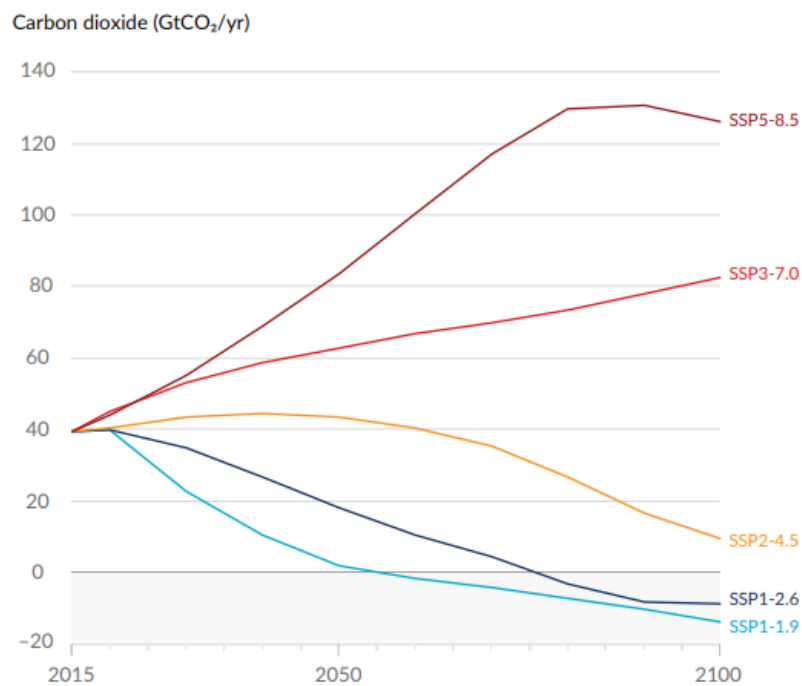
Plyn (názov)	Plyn (vzorec)	Životnosť v atmosfére	GWP _{20Y}	GWP _{100y}	GWP _{500y}
Oxid uhličitý	CO ₂	50-200	1	1	1
Metán	CH ₄	8,4-12	62	23	7
Oxid dusný	N ₂ O	114-120	275	296	156
HFC-23	CHF ₃	260	9400	12000	10000
HFC-32	CH ₂ F ₂	5	1800	550	170
Fluorid sírový	SF ₆	3200	15100	22200	32400

Zvýšené emisie skleníkových plynov, predovšetkým CO₂, CH₄ a N₂O, sú najvýznamnejšou hybnou silou pozorovateľnej klimateckej zmeny od polovice 20. storočia (Mgbemene a kol., 2016). Od roku 2011 sa koncentrácie uvedených plynov naďalej zvyšujú, dosahujú v roku 2019 ročný priemer 410 ppm (milióntina z angl. parts per million) pre CO₂ 1866 ppb (miliardtina z angl. parts per billion) pre CH₄ a 332 ppb pre N₂O. Pôda a oceány absorbovali takmer konštantný podiel antropogénnych emisií CO₂, a to približne 56% ročne v závislosti od regiónu. V poslednej dekáde, 2011-2020, globálna teplota bola vyššia v priemere o 1,09°C v porovnaní s druhou polovicou 19. storočia (IPCC, 2021).

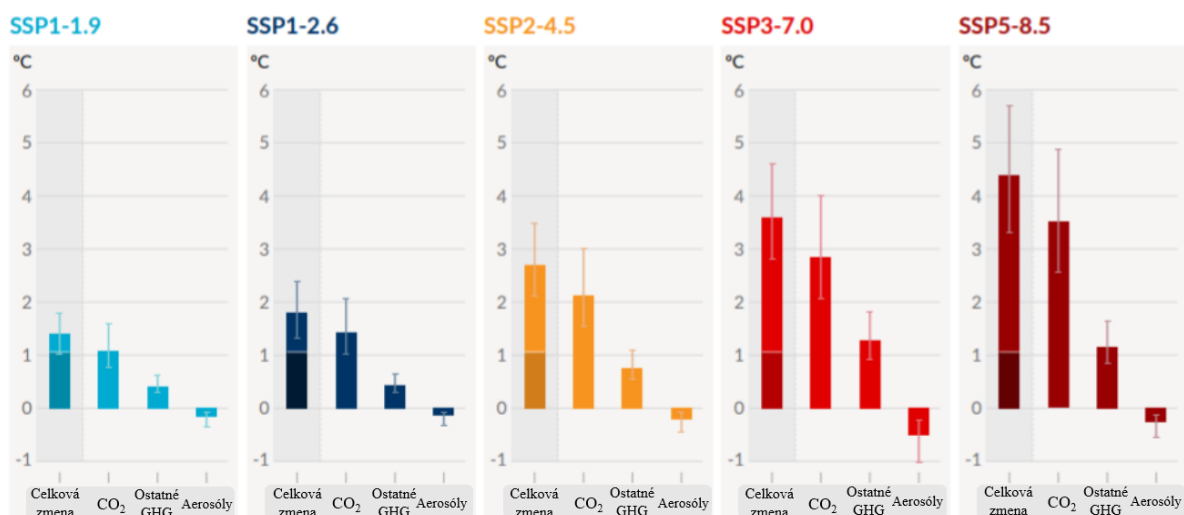
1.1.4 Predikcie globálneho otepľovania

V správe World Development Report 2010: Development and Climate Change (2010) nachádzame zhrnutie možných dôsledkov oteplenia Zeme o viac ako 2°C do konca 21. storočia. K najzávažnejším dôsledkom oteplenia patrí topenie ľadových vrstiev Grónska a západnej Antarktídy a s tým spojené zvyšovanie hladín oceánov, zvýšený výskyt povodní, sucha a lesných požiarov, vyhynutie viac ako štvrtiny všetkých známych druhov rastlín a živočíchov a pokles svetovej produkcie plodín (Mgbemene a kol., 2016). V roku 2015 bola 195 krajinami prijatá Parížska dohoda (Nations, 2015). Cieľom parížskej dohody je limitovať globálne otepľovanie tak, aby na konci 21.storočia bola priemerná teplota planéty vyššia maximálne o 2°C v porovnaní s teplotou z obdobia pred industrializáciou. Krajiny majú za úlohu zvýšiť schopnosť prispôbiť sa nepriaznivým klimatickým zmenám, znížiť množstvo emisií skleníkových plynov a finančne podporiť výskumy zaoberajúce sa možnosťami zníženia emisií (Nations, 2015).

Podľa aktuálneho množstva CO₂ poznáme 5 predikcií zmeny globálnej teploty, ktoré môžu nadobudnúť reálnu podobu do konca 21. storočia (Obr. 2 a Obr. 3). Obr. 2 opisuje 5 možných trendov koncentrácie CO₂ v atmosfére. Obr. 3 opisuje príspevky antropogénnych faktorov a celkovú zmenu globálnej teploty. Medzi grafmi vidíme spojitosť, napríklad trajektória SSP5-8.5 opisuje čo by sa dialo v prípade veľmi vysokých emisií skleníkových plynov od roku 2015 do roku 2100. Priemerné ročné zvýšenie CO₂ o približne 123Gt bude mať za následok oteplenie zemského povrchu o približne 4.5°C, čo by malo pre ľudstvo katastrofálne následky (IPCC, 2021).



Obr. 2 Predikčné trajektórie nárastu oxidu uhličitého v atmosfére do roku 2100 (GtCO₂/rok) (IPCC, 2021), pričom SSPx -y (z angl. Shared Socio-economic Pathways x) predstavuje sociálno-ekonomické trendy, ktoré sú základom predikcie a y predstavuje približnú úroveň slnečného žiarenia (W. m⁻²)



Obr. 3 Príspevok skleníkových plynov a aerosólov k zvýšeniu teploty zemského povrchu do konca 21. storočia so zreteľom na emisie CO₂ (IPCC, 2021)

1.2 Kolobeh uhlíka

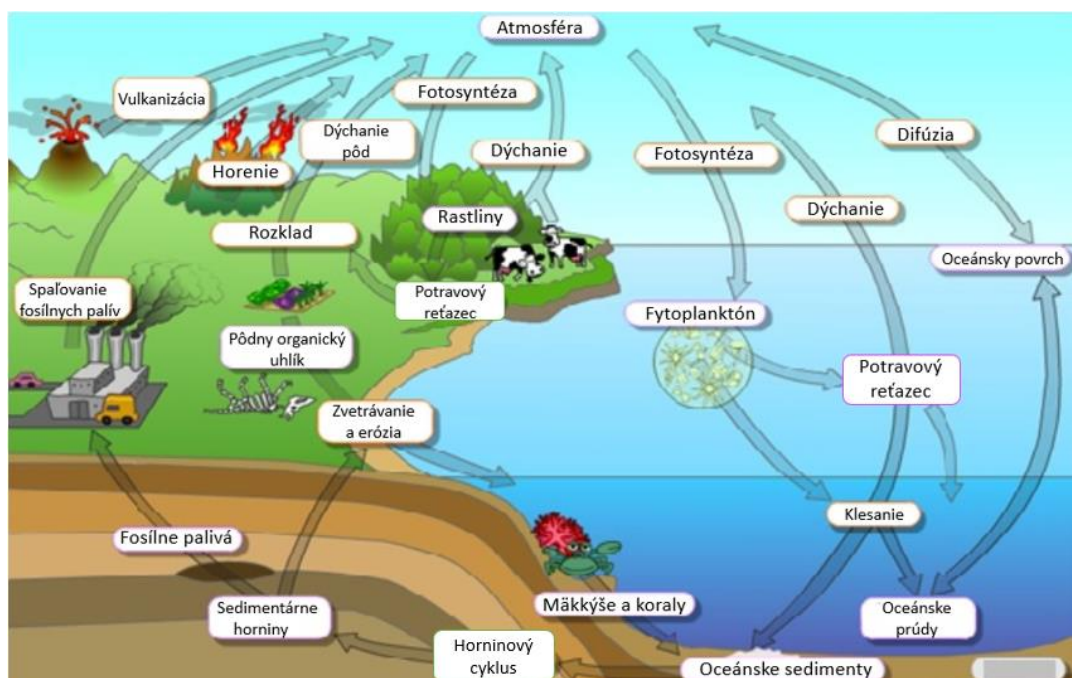
Kolobeh uhlíka (Obr. 4) je základnou časťou bio-geochemickej dynamiky Zeme. Uhlík je kontinuálne vymieňaný medzi štyrmi hlavnými rezervoármi, a to atmosférou, oceánmi, pevninou a fosílnymi zložkami. Uhlík môže byť vo forme zlúčenín transportovaný z jedného rezervoáru do druhého vo veľmi krátkom čase prostredníctvom procesov ako fotosyntéza a respirácia alebo môže ísť o dlhodobé procesy ako je napríklad hromadenie fosílného uhlíka. V atmosfére uhlík existuje v plynnej forme ako oxid uhličitý, metán, oxid uhoľnatý a rozličné typy uhľovodíkov. V oceánoch je uhlík prítomný vo formách ako rozpustený HCO₃⁻, molekulárny CO₂ alebo ako súčasť fytoplanktónu. Na pevnine tvorí uhlík súčasť živých a odumretých rastlinných a živočíšnych tel. Rovnako je prítomný aj vo forme uhličitanov, prípadne vo forme uhlia, ropy, zemného plynu a metánu (Pulselli, 2008; Houghton, 2014).

Samotný bio-geochemický cyklus C vychádza z pôvodne prvotných organizmov, ktoré vytvorili sériu organických molekúl, potrebných pre ich rast prostredníctvom fotosyntézy. V procese fotosyntézy je anorganická forma uhlíka CO₂ fixovaná z atmosféry prostredníctvom zeleného farbiva chlorofylu do organickej molekuly s využitím slnečnej energie. Fotosyntézu možno zapísať prostredníctvom reakcie:

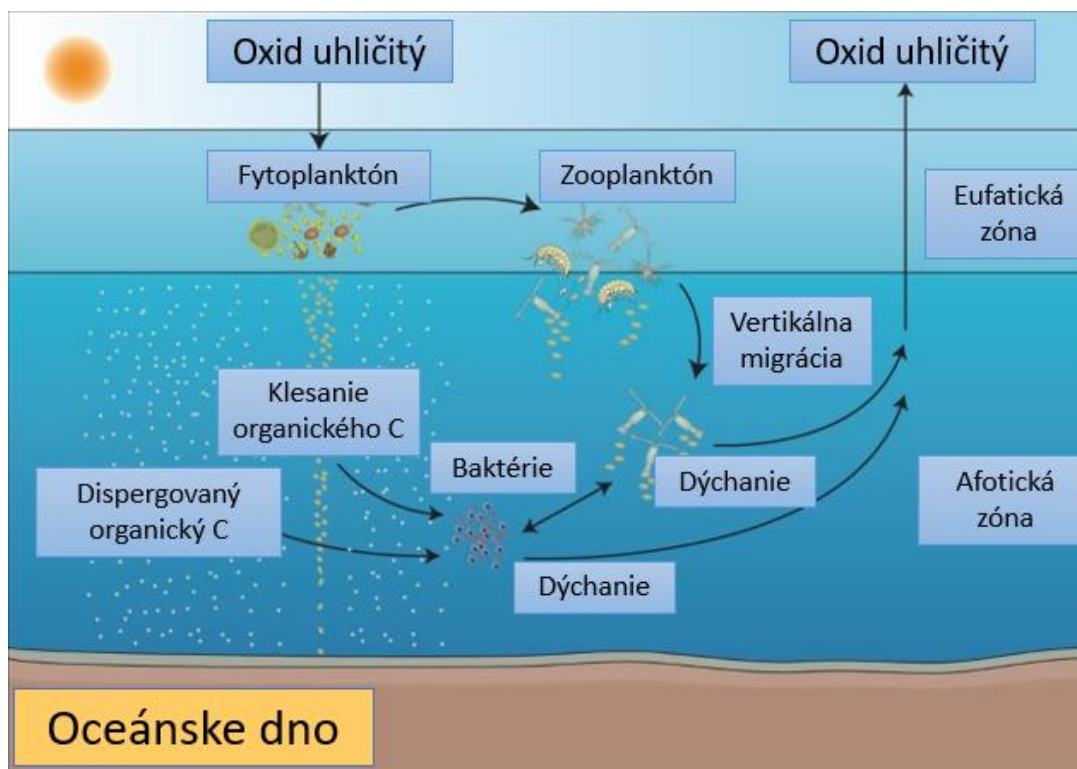


Fixáciou CO₂ na glukózu sa ukladá časť slnečnej energie do energie chemickej väzby vzniknutej molekuly organickej látky. Glukóza, celulóza, sacharidy, proteíny a lipidy sú

všetky odvodené z fotosyntézy. Uhlík, ktorý je fixovaný ako CO_2 z atmosféry je vrátený do ovzdušia alebo do mora. Do ovzdušia sa dostáva prostredníctvom dýchania konzumujúcich organizmov alebo spaľovaním, pričom chemická energia uložená v organickej molekule je postupne uvoľňovaná. Ďalším procesom zodpovedným za návrat fixovaného CO_2 do ovzdušia je dekompozícia mŕtvych organizmov prostredníctvom mikroorganizmov, ktoré rozkladajú organickú hmotu a vracajú ju do minerálneho stavu. V oceánoch je uhlíkový cyklus odlišný. Sú tu prítomné dva procesy, a to disociácia a biologická pumpa (Obr. 5). Proces disociácie je založený na skutočnosti, že CO_2 je rozpustnejší v studených vodách. V oceánoch je dvakrát viac rozpustený v strednej vrstve a hĺbkach než na povrchu. Biologická pumpa prenáša povrchový organický uhlík do strednej vrstvy oceánu a hĺbiny. To znamená, že nie všetky organické látky vyprodukované fytoplanktónom sú v povrchových vodách, ale niektoré sa presunú do nižšej vrstvy. Nakoniec sa táto organická hmotu rozkladá. Organizmy oceánskeho dna, ktoré podliehajú dekompozícii, využívajú organický sediment, čím produkujú CO_2 , ktorý je čiastočne absorbovaný v hĺbkach oceánov a čiastočne uvoľnený do ovzdušia. Oceány taktiež absorbujú CO_2 z atmosféry a zemskeho povrchu prostredníctvom dažďového cyklu a povrchovej absorpcie, čo znamená, že najviac CO_2 je uloženého v hĺbkach oceánov (Pulselli, 2008; Houghton, 2014).



Obr. 4 Kolobeh uhlíka (Upravené podľa Rieebek, 2021)



Obr. 5 Biologická pumpa (Upravené podľa Herndl & Reinthaler, 2013)

Dôležitosť uhlíkového cyklu z hľadiska klimatických zmien spočíva v prítomnosti uhlíka vo forme metánu a oxidu uhličitého, ktoré prispievajú k prirodzenému skleníkovému efektu ako dva hlavné skleníkové plyny (Houghton, 2014). Antropogénna činnosť prispieva k skleníkovému efektu produkciou CO₂ prostredníctvom spaľovania fosílnych palív (uhlia, zemského plynu, ropy) a odlesňovaním. Biomasa a fosílna palivá sú spaľované za účelom získania energie, pričom uvoľňujú CO₂ do atmosféry čím narúšajú rovnováhu biosféry (Pulselli, 2008). Dôvodom narušenia rovnováhy biosféry je fakt, že fosílna palivá sa vytvárali stovky miliónov rokov hromadením fosílného uhlíka v sedimentárnych horninách a ich spálenie a uvoľnenie do ovzdušia trvá pár sekúnd (Denning, 2018).

Klimatické zmeny vyvolané zvýšením CO₂ majú vplyv na mechanizmy kolobehu uhlíka. Zvyšovaním koncentrácie CO₂ v ovzduší sa zvyšuje fotosyntetická aktivita a množstvo zásobného uhlíka v biomase. Avšak, zvýšenie teploty vedie k zvýšeniu rýchlosti rastlinného a pôdneho dýchania, ktoré znižuje zásoby pôdneho uhlíka. V niektorých regiónoch, klimatické zmeny ako znížený výskyt zrážok negatívne ovplyvňujú fotosyntézu rastlín a tým znižujú ich schopnosť ukladania uhlíka. Časť antropogénneho CO₂, ktorá je absorbovaná v oceánoch klesá so zvyšovaním koncentrácie v dôsledku zníženia pufrovacej kapacity uhličitanového systému. Taktiež, oteplenie vzduchu redukuje rozpustnosť CO₂ a tým znižuje jeho absorbovanie oceánom (Pulselli, 2008).

1.2.1 Sekvestrácia uhlíka

V správe Medzivládnej skupiny pre klimatické zmeny (IPCC z angl. Intergovernmental Panel on Climate Change) (1998) sa uvádza, že sekvestrácia uhlíka v pôde je jednou z možností zníženia emisií skleníkových plynov. Sekvestrácia uhlíka predstavuje zachytávanie atmosférického CO₂ a jeho následné uloženie v pôde s cieľom zabrániť jeho opätovnému uvoľneniu do atmosféry (Singh a kol., 2018). Uhlík sa do pôdy sekvestruje pomocou rastlín, rastlinných zvyškov a iných pevných organických látok, ktoré sú súčasťou humusu (Lal a kol., 2015). Existujú dva hlavné procesy ovplyvňujúce sekvestráciu a to zásobovanie pôdy biomasou a rozklad pridaných organických materiálov (Singh a kol., 2018). Sekvestrácia závisí od rovnováhy medzi vstupmi a výstupmi C z pôdy. Kladný zostatok C v pôde indikuje sekvestráciu, zatiaľ čo negatívny zostatok indikuje degradáciu C v pôde (Singh a kol., 2018). Okrem iného sekvestrácia uhlíka v pôdach znižuje nielen množstvo CO₂ v atmosfére, ale zlepšuje kvalitu pôdy zvyšovaním podielu organickej hmoty, čím v podstate zvyšuje úrodnosť (Janzen, 2005; Lal, 2004).

1.3 Uhlík a pôda

Uhlík je základným stavebným prvkom na Zemi. Nájdeme ho v atmosfére, rastlinách, živočíchoch, neživej organickej hmote, horninách, mineráloch, vo fosílnych palivách a disociovaný v oceánoch (Rice, 2005). V pôde sa nachádza v anorganickej (SIC z angl. soil inorganic carbon) a v organickej forme (SOC z angl. soil organic carbon) (Guo a kol., 2016). Pôda obsahuje viac ako trojnásobné množstvo organického uhlíka než atmosféra a teda predstavuje podstatnú súčasť globálneho kolobehu uhlíka, ako aj dopadov klimatických zmien (Chappell a kol., 2016).

1.3.1 Formy uhlíka v pôde

Pôdny anorganický uhlík sa vyskytuje predovšetkým vo forme uhličitanu vápenatého (príp. horečnatého) a vzniká v pôde najmä prostredníctvom reakcií:



Jeho formovanie je ovplyvnené vlastnosťami pôdy, ktorými sú množstvo CO₂, koncentrácia Ca²⁺ iónov, množstvo vody a pH. Zvýšenie pH pôdy spôsobí posun rovnováhy reakcie (2) doprava, čo vedie k tvorbe HCO₃⁻ iónov. To znamená, že ak je v pôde prítomný

rozpusťný Ca^{2+} vyžráža sa uhličitan vápenatý. Naopak, v prípade zvýšenia CO_2 v pôde alebo zníženia pH sa rovnováha reakcie (3) posúva doľava. Kyslé podmienky vedú k hydrolyze uhličitanu, čo spôsobuje zníženie zásob SIC, zatiaľ čo alkalické prostredie prospieva jeho tvorbe. Aj keď je SIC dôležitou súčasťou sekvestrácie uhlíka a zmierňovania klimatických zmien neexistuje dostatok štúdií, ktoré by sa zaoberali vplyvom prostredia na dynamiku SIC (Guo a kol., 2016).

Pôdny organický uhlík je heterogénna zmes širokého spektra organických látok vrátane jednotlivých jednoduchých molekúl (aminokyseliny, monosacharidy a i.), polymérnych molekúl (celulóza, lignín a i.), rastlinných a mikrobiálnych zvyškov. SOC sa rozdeľuje na základe zloženia a rýchlosti rozkladu do troch kategórií, a to na SOC s rýchlym (mesiac až pár rokov), s miernym (desaťročným) a s pomalým (tisícročným) rozkladom (Baldock, 2007). Rozklad rastlinného materiálu je urýchlený pôdnou biotou, pre ktorú sú rastlinný materiál a produkty rozkladu primárnym zdrojom energie a živín. Rýchlosť rozkladu jednotlivých zložiek v konečnom dôsledku závisí od preferovaného zdroja energie pôdnej bioty (Bell a Lawrence, 2009). Pôdny organický uhlík s rýchlym rozkladom pozostáva z mikrobiálnej biomasy pričom tvorí menej ako 5% organického uhlíka v pôde. Sú to napríklad zvyšky plodín na povrchu pôdy. SOC s miernym rozkladom tvorí 20 – 40 % celkového organického uhlíka, zaraďujeme tu čerstvú alebo rozkladajúcu sa rastlinnú a živočíšnu hmotu s identifikovateľnou bunkovou štruktúrou. Až 60 – 70% celkového uhlíka v pôde tvorí organický uhlík s pomalým rozkladom, obsahujúci humínové a fulvínové kyseliny, ktoré vznikajú procesmi chemického štiepenia. Medzi SOC s pomalým rozkladom zaraďujeme uhlie a humus. Každoročne degraduje 2 – 5% organického uhlíka s pomalým rozkladom, nakoľko rýchlosť tvorby sa rovná rýchlosti degradácie uhlíka s pomalým rozkladom (Rice, 2005; Edwards, 2021).

Organický uhlík je súčasťou organickej zložky pôdy (SOM), pričom ovplyvňuje jej fyzikálne, biologické a chemické vlastnosti. Fyzikálny účinok spočíva v zlepšení agregácie pôdnych častíc, čo má za následok zlepšenie štruktúry pôdy, lepší transport pôdneho vzduchu a vody, ako aj lepšie zakoreňovanie rastlín. Významným chemickým vplyvom SOC je zlepšenie výmennej kationovej kapacity pôdy, nakoľko 20-80% kationovej výmeny je viazaných na SOM. Z biologického hľadiska SOC predstavuje zdroj uhlíka a energie pre väčšinu pôdnych mikroorganizmov a živočíchov. Zvýšením SOC sa zvýši aj podiel biomasy a diverzita pôdnej bioty (Rice, 2005).

Akumulácia a distribúcia SOM vyplýva zo stabilizačných a destabilizačných procesov, ktoré sú ovplyvnené biotickými, abiotickými a antropogénnymi faktormi. Medzi

biotické faktory radíme počet a alokáciu rastlín, ako aj potravinový reťazec pôdnych organizmov. Klímu, topografiu, mineralógiu a výskyt prírodných požiarov zaraďujeme medzi dôležité abiotické faktory. Antropogénne faktory ako obrábanie a využívanie pôd, požiar a antropogénna klimatická zmena čoraz viac ovplyvňujú distribúciu SOM (Jackson a kol., 2017). Za najdôležitejší faktor ovplyvňujúci úroveň SOC možno považovať klímu, ktorá prostredníctvom zrážok a teploty reguluje produktivitu rastlín a mikrobiálnu aktivitu. V púštnych oblastiach je najnižšia úroveň SOC, práve kvôli horúcemu podnebiu a nízkemu počtu zrážok (Rice, 2005). Pochopenie toho ako dynamika SOM reaguje na zmenu klímy je dôležité pre zmiernovanie klimatických zmien, ale aj pre ochranu biodiverzity a udržania rozvoja poľnohospodárstva (Luo a kol., 2019).

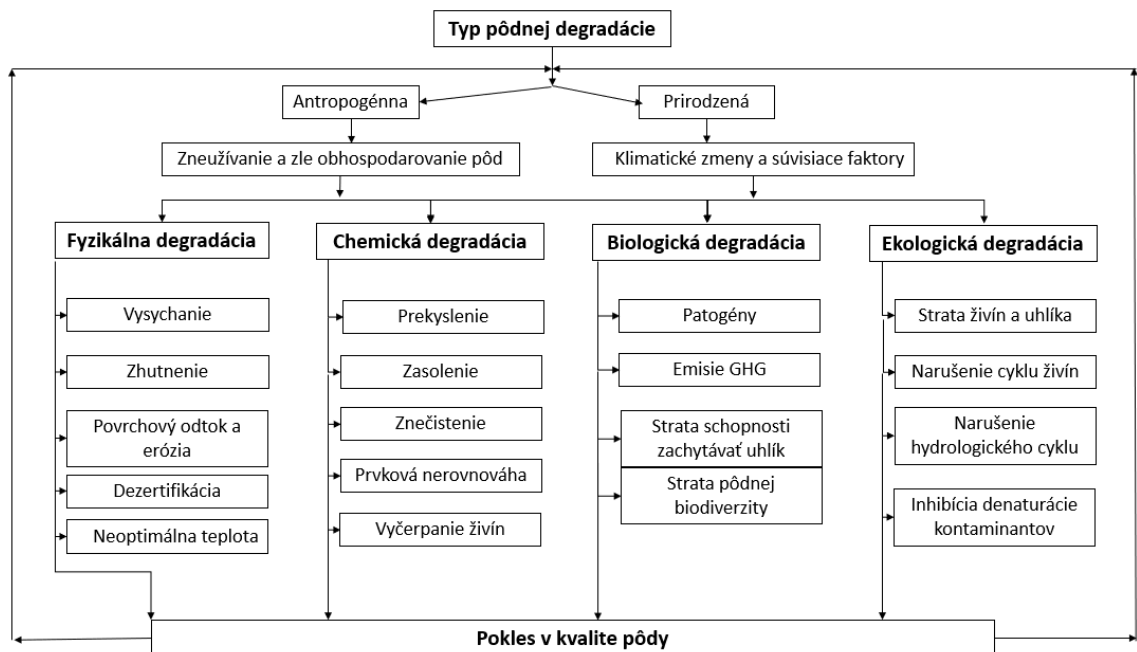
1.3.2 Pôda a klimatické zmeny

Otepľovanie pôdy prebieha rýchlejšie než globálne otepľovanie. Podľa IPCC (2019) bola teplota pôd v období 2006 - 2015 vyššia v priemere o 1,53°C v porovnaní s rokmi 1850 – 1900. Táto zvýšená teplota spolu so zmenami výskytu a objemu zrážok zmenili vegetačné obdobia rastlín, prispeli k zníženiu rastlinnej produkcie a zásob pitnej vody (IPCC, 2019). Nakoľko pôda obsahuje viac ako dvojnásobok uhlíka ako atmosféra je dôležité pochopiť ako SOC reaguje na zvýšenú teplotu pôdy. Malé zmeny v množstve SOC môžu dramaticky ovplyvniť koncentráciu CO₂ v atmosfére. Zníženie množstva SOC by totižto viedlo k pozitívnej spätnej väzbe v kolobehu uhlíka, čo znamená k zvýšeniu globálneho otepľovania (Smith a kol., 2008). Okrem zmeny klímy na zásobu uhlíka v pôde vplyva aj typ a intenzita využívania pôdy človekom. V obhospodarovaných pôdach, v ktorých sa vyčerpajú zásoby SOC, sa vytráca pôdna diverzita, znižuje sa schopnosť pôdy ukladať uhlík, čo vedie k zvýšeným emisiám GHG z pôdy. Fakt, že sa pôda stáva čistým zdrojom emisií skleníkových plynov CO₂ a CH₄ je jedným z najzávažnejších problémov degradácie pôd (Lal, 2015; IPCC,2019).

1.3.3 Degradácia pôd

Degradácia pôd je podľa IPCC (2019) definovaná ako negatívny trend v stave pôd, spôsobený priamou alebo nepriamou aktivitou človeka vrátane antropogénnej zmeny klímy, vyjadrený ako dlhodobé zníženie alebo strata biologickej produktivity, ekologickej nedotknuteľnosti a hodnoty pre ľudí.

Globálne je 33% zemského povrchu ovplyvnených jedným z typov degradácie pôd. Vo všeobecnosti sa rozlišuje medzi faktormi a procesmi degradácie pôdy. Procesy degradácie pôdy zahŕňujú chemické, fyzikálne a biologické akcie a interakcie, ktoré ovplyvňujú samoreguláciu pôdy a jej produktivitu. Faktory degradácie pôdy sa rozlišujú na prirodzené a antropogénne činitele a katalyzátory, ktoré vedú k zmenám vlastnosti pôdy (Lal a kol., 1989). Konceptne existujú 4 typy degradácie pôd na základe faktorov, ktoré ich ovplyvňujú (Obr. 6) (Lal, 2015).



Obr. 6 Typy degradácie pôd (Upravené podľa Lal, 2015)

Chemická degradácia pôdy vedie k zníženej schopnosti pôdy inaktivovať toxické zlúčeniny. Úbytok hlavných rastlinných nutrične dôležitých prvkov, hromadenie solí a ťažkých kovov v koncentráciách toxických pre rast rastlín, akumulácia Mn^{2+} a Al^{3+} sú hlavné procesy chemickej degradácie pôdy. Tieto procesy sú často spojené s kyslými dažďami, intenzívnym pestovaním, hromadením vedľajších produktov priemyselnej výroby a likvidáciou priemyselných, živočíšnych a ľudských odpadov (Lal a kol., 1989; Baumhardt a kol., 2015).

Obrábanie pôdy je spojené s rýchlejšim rozkladom SOM a prispieva k degradácii pôdy. Pokles množstva SOM, ktorá potláča mineralizáciu N, súčasne znižuje dostupnosť P, K a iných nutrične dôležitých prvkov pri intenzívnej produkcii plodín. Nahradenie týchto základných rastlinných prvkov použitím amónnych hnojív vedie k zvýšeniu pH pôdy v dôsledku prebiehajúcej hydrolyzy (Baumhardt a kol., 2015). Prekyslenie pôdy nenastáva len z dôsledku využitia hnojív, ale aj z dôvodu produkcie kyselín v pôde, dusíkových

transformácií a sedimentáciou kyselín z atmosféry (Blake, 2005). Prekyslenie pôdy následne znižuje účinok hnojív na úrodnosť. Ďalším z dôsledkov zvýšenia kyslosti pôdy je transport hliníka, železa a mangánu do vôd (Norton a Veselý, 2003).

Zasoľovanie pôdy je hlavným procesom pôdnej degradácie, ktorá znižuje úrodnosť pôdy a je súčasťou procesov dezertifikácie v suchých oblastiach sveta. K akumulácii rozpustných solí v horných vrstvách pôdy dochádza v dôsledku evaporácie vody z pôdy, ktorá prevyšuje objem zrážok. Prirodzené pôdne zasolenie, označované ako „primárne zasolenie“, sa vyskytuje v suchých a polosuchých klimatických oblastiach. „Sekundárne zasolenie“ je termín používaný na opis zasolenia pôdy v dôsledku priamej ľudskej aktivity, napríklad zavlažovaním pôdy s vysokým obsahom rozpustných solí. Nadmerná salinita pôdy následne vedie k dehydratácii a úhynu rastlín. Korene rastlín absorbujú vodu z pôdy prostredníctvom osmózy. Osmóza presúva vodu z oblasti s nižšou koncentráciou soli do oblasti s vyššou koncentráciou soli. V rastlinných bunkách je koncentrácia solí približne 1,5%, pričom v zasolených pôdach môže koncentrácia solí prevyšovať rastlinnú bunkovú koncentráciu. To znamená, že voda sa bude presúvať z koreňov do pôdy, čím spôsobí dehydratáciu a následný úhyn rastliny (Vengosh, 2003).

Najzávažnejším problémom chemickej degradácie pôd je znečistenie. Znečistenie pôdy sa vzťahuje na prítomnosť látok, ktoré sú v pôde vo vyššej koncentrácii a majú nepriaznivý účinok na akýkoľvek necieľový organizmus. Hoci väčšina z nich má antropogénny pôvod, niektoré kontaminanty sa môžu prirodzene vyskytovať v pôdach ako zložky minerálov a až vo vysokých koncentráciách sú toxické. Jedným z prirodzených kontaminantov je arzén, ktorý vo zvýšených koncentráciách predstavuje riziko pre životné prostredie a ľudské zdravie, ale je súčasťou mnohých zvetraných minerálov a rúd, napríklad arzenopyritu. Za hlavné antropogénne zdroje znečistia sa považuje produkcia chemikálií priemyselnou činnosťou, domový a komunálny odpad, odpadové vody, agrochemikálie a produkty získané z ropy. Tieto látky sa do životného prostredia uvoľňujú náhodne, napríklad dekompozíciou na skládkach alebo zámerne v prípade používania hnojív, pesticídov a aplikáciou čistiarenských kalov (Rodríguez-Eugenio a kol., 2018).

Erózia pôdy, spôsobená vetrom alebo vodou, je najväčšia hrozba degradácie pôdy. Spôsobuje zhoršenie fyzikálnych vlastností pôdy, stratu živín a zmenu štruktúry pôdy (Baumhardt a kol., 2015). Pri veternej erózií sa odstraňuje horných 2,5cm pôdy, ktoré sú najbohatšie na SOM. Zníženie obsahu SOM znižuje výmenné kapacity nutrične dôležitých prvkov ako sú N, P a S, a taktiež v dôsledku jej schopnosti tlmiť účinky toxických látok môže do prostredia uvoľňovať škodlivé látky (Lorenz a kol., 2019).

1.3.4 Stabilizácia pôdneho uhlíka

Stabilizácia SOC je metóda, na ktorej sú založené aktuálne stratégie znižovania atmosférického CO₂ a prispôsobenia sa poľnohospodárstva zmenám v klíme (Castellano a kol., 2015). Aktuálne poznáme tri mechanizmy stabilizácie SOC, a to chemickú, fyzikálnu a biochemickú stabilizáciu (Six a kol., 2002).

Chemická stabilizácia sa týka intermolekulárnych interakcií medzi organickými a anorganickými látkami, pričom sa tvoria komplexné zlúčeniny a mení sa ich konformácia. Komplexné zlúčeniny sa tvoria prostredníctvom sorpcie organických látok na pôdne minerály a následným vyžrážaním (Guggenberger a Kaiser, 2002). Vývoj takého typu organominerálnych komplexov je dôležitým procesom v pôdnom C cykle, nakoľko stabilizuje SOC voči mikrobiálnemu rozkladu. Stabilita SOC je značne ovplyvnená prítomnosťou amorfných a kryštalických minerálov, ktoré majú vysokú chemickú kapacitu vytvoriť kovalentnú väzbu s OM (Singh a kol., 2018). Mikkuta a kol. (2006) vo svojej práci dokázal, že pridávaním NaOCl a HF do pôdy sa až 73% OM stabilizuje mineralizáciou. Stabilizácia OM je spojená s tvorbou komplexov s polymérnymi hydroxidmi Fe a Al, ferihydritom a kryštalickými oxidmi Fe.

Biochemická stabilizácia sa chápe ako stabilizácia SOM vďaka jej vlastnému chemickému zloženiu. Pod chemickým zložením sa myslí prítomnosť rezistentných štruktúr v OM ako sú lignín a polyfenoly (Mikkuta a kol., 2006; Six a kol., 2002). Odolné frakcie SOM sú totižto obohatené o alkylové štruktúry a odolávajú rozkladu v dôsledku vnútro-molekulárnych vlastností. Chemická odolnosť môže byť inherentná vlastnosť molekulovej štruktúry, ale môže sa rovnako dosiahnuť tvorbou krížových väzieb medzi biomakromolekulami, ktoré inhibujú enzymatickú degradáciu. Dosiahnuť sa môže aj neenzymatickou polymerizáciou zlúčenín s nízkou molekulovou hmotnosťou do makromolekúl. Nanesením hydrofóbnej zlúčeniny obsahujúcej alifatické skupiny na povrch OM, môžeme prispieť k SOC stabilizácii. Nakoľko sa odolné biomakromolekuly vyskytujú v živom organizme len vo veľmi malom množstve, aj stopovými prídavkami rezistentných zlúčenín a ich prekursorov môžeme významne prispieť k stabilizácii SOC (Lorenz a kol., 2007).

Formovanie agregátov, v dôsledku akumulácie OM a vytvorenia bariér medzi mikroorganizmami a enzýmami, sa označuje ako fyzikálna stabilizácia OM (Mikkuta a kol., 2006). Prirodzene je agregát vytváraný spájaním rozložených mŕtvych organizmov a exkrementov, obsahujúcich sacharidy, s pôdnymi časticami pomocou kohéznych síl

(Mizuta a kol., 2015). Agregácia pôdy je vo veľkej miere zodpovedá za štruktúru pôdy, a teda za základ jej fungovania a poľnohospodárskej produktivity. Agregáty nielen fyzikálne chránia OM pred rozkladom, ale taktiež ovplyvňujú štruktúru mikrobiálneho spoločenstva, obmedzujú difúziu kyslíka, regulujú mobilitu vody, určujú adsorpciu a desorpciu nutrične dôležitých prvkov a znižujú eróziu. Agregácia je ovplyvnená pôdnou biotou, koreňovým systémom, pôdnou štruktúrou a mineralógiou (Six a kol., 2004). Wang a kol. (2017) vo svojej práci preukázal, že jednou z možností zvýšenia fyzikálnej stabilizácie SOM je použitie biouhlia. Biouhlie zvyšuje podiel C uloženého vo vnútri makroagregátov čím ponúka nový mechanizmus zlepšenia agregácie pôdy a sekvestrácie C. Dokonca v koncepte udržateľného hospodárenia s pôdou sa využitie biouhlia ako pôdneho aditíva považuje za organický spôsob zníženia degradácie pôd a zlepšenia pružnosti pôdy. Pojem pružnosť pôdy sa, na rozdiel od odolnosti pôdy, vzťahuje na schopnosť pôdy obnoviť svoju kvalitu v reakcii na akúkoľvek prírodnú alebo antropogénnu poruchu (Lal, 2015).

1.4 Biouhlie

Biouhlie je materiál bohatý na organický C vyprodukovaný termochemickou konverziou biomasy v prostredí, ktoré je ochudobnené o kyslík (Pipíška a Frišták, 2020), pri teplote aspoň 350-700°C (Lehmann a Joseph, 2009). V prípade, že materiál vyprodukovaný takýmto postupom nie je vhodné použiť ako pôdne aditívum, stráca označenie biouhlie a získava označenie drevné uhlie (Shackley a kol., 2012).

Použitie biouhlia ako nástroja na zlepšenie úrodnosti pôdy a produktivity súvisí s objavom pôd *Terra Preta*. Tieto pôdy tisícky rokov obsahovali veľké množstvá biouhlia, čím si po dlhú dobu udržali vysokú úrodnosť (Arif a kol., 2020). Využívanie biouhlia ako pôdneho aditíva má aj iné dôvody než len zvýšenie podielu C v makroagregátoch. Patrí k nim schopnosť biouhlia zadržiavať vodu, zvýšiť dostupnosť nutrične dôležitých prvkov, upraviť pH pôdy a zvýšiť mikrobiálnu aktivitu (Arif a kol., 2020; Lal, 2015). Biouhlie zlepšuje rast rastlín, čo spôsobuje pozitívnu spätnú väzbu v kolobehu uhlíka prostredníctvom zvyšovania množstva odstráneného CO₂ z atmosféry (Woolf a kol., 2019). CO₂ sa odstráni z atmosféry prostredníctvom fotosyntetickej fixácie rastlín a následne sa dostáva do pôdy skrz rastlinné korene a ukladá sa vo forme SOC (Lorenz a kol., 2014). Zväčšené množstvo vyprodukovanej biomasy môže byť následne využité ako surovina pri tvorbe biouhlia (Woolf a kol., 2019). Biouhlie sa taktiež preukázalo ako účinný sorbent organických a anorganických kontaminantov. Efektívna sorpčná schopnosť biouhlia vychádza z jeho

značnej veľkosti povrchov, porozity a prítomnosti kyslíkatých funkčných skupín na jeho povrchu. Funkčné skupiny pritom slúžia ako väzbové miesta pre kontaminanty a povrchový obsah spolu s mikroporozitou sú priamo úmerné sorpčnej kapacite biouhlia (Arif a kol., 2020).

1.4.1 Pyrolýza

Existuje niekoľko technologických procesov, ktorými je možné pripraviť biouhlie, pričom najbežnejším z nich je pyrolýza (Shackley a kol., 2012). Pyrolýza je proces termochemického štiepenia makromolekúl biomasy prebiehajúca pri zvýšenej teplote, v inertnej alebo anoxickej atmosfére. Pri pyrolýze vznikajú tri hlavné produkty (Wei a kol., 2020). Produkty pyrolýzy sú látky v tuhom (biouhlie), kvapalnom (bio-olej) a plynnom skupenstve (bioplyn/pyrolýzny plyn). Pomer a chemické zloženie produktov závisí od reakčných podmienok, typu použitého reaktora a zloženia biomasy. Porovnanie jednotlivých frakcií produktov v závislosti od typu reakčných podmienok uvádzame v Tab. 2 (Li a kol., 2013).

1.4.1.1 Produkty pyrolýzy a ich využitie

Biouhlie má rôzny obsah uhlíka zvyčajne v rozmedzí 60 – 90%, pričom je to približne 50% hmot. z celkového obsahu C vo vstupnej biomase (Shackley a kol., 2012). Kvalitu biouhlia hodnotíme prostredníctvom siedmich vlastností, a to pH, obsah prchavých zlúčenín, obsah popola, vodozadržná kapacita, objemová hustota, objem pórov a špecifický povrch (Sohi a kol., 2010). Biouhlie môže byť použité v rôznych priemyselných aktivitách ako surovina pri výrobe aktívneho uhlia, uhlíkových nanorúrok a samozrejme ako pôdne aditívum.

Kvapalný produkt pyrolýzy sa často označuje ako bio-olej (z angl. biooil, crude-oil). Jedná sa o voľne tečúcu, viskóznou kvapalinu, ktorá sa skladá z komplexnej zmesi obsahujúcej kyslíkaté organické zlúčeniny, dechty a vodu. Bio-olej môže obsahovať až 300 typov organických zlúčenín (Li a kol., 2013). Bio-olej nie je vhodný ako pohonná hmota, skôr nachádza využitie ako vykurovacie palivo. Oproti typickým vykurovacím olejom má pri spaľovaní nulové emisie SO_x a nízke emisie NO_x (Sohi a Bol, 2009).

Pyrolýzny plyn je plynná horľavá zmes, ktorá sa skladá z CO_2 (9-55%obj.), CO (16-51%), H_2 (2-43%), CH_4 (4-11%) a malého množstva vyšších uhl'ovodíkov (Shackley a kol.,

2012). Využitie nachádza pri výrobe tepla alebo elektriny prostredníctvom plynovej alebo parnej turbíny (Sohi a Bol, 2009).

1.4.1.2 Klasifikácia pyrolýzy a reakčné podmienky

Aktuálne poznáme 4 typy pyrolýzy, a to bleskovú, rýchlu, stredne-rýchlu a pomalú. Pyrolýza je klasifikovaná na základe reakčnej teploty a použitej rýchlosti ohrevu, ktorá zodpovedá dobe zotrvania tuhej látky vo vyhrievacej zóne reaktora. Tento parameter priamo ovplyvňuje aj rýchlosť prenosu tepla a celkovú teplotnú distribúciu. V Tab. 2 sú zhrnuté základné parametre jednotlivých typov pyrolýzy. Výber používaného typu pyrolýzy závisí od mnohých faktorov, ako napríklad povaha a forma biomasy a požadované zloženie produktu. V prípade, ak chceme v produktoch mať vyššie zastúpenie biouhlia sa zvyčajne na základe charakteru biomasy využíva stredne-rýchla alebo pomalá pyrolýza. Stredne-rýchla pyrolýza sa používa na konverziu materiálov s varujúucim zložením, vrátane odpadového dreva a splaškových kalov (Li a kol., 2013). V prípade pomalej pyrolýzy sa využíva biomasa vo forme sušených peliet alebo štiepok rôznych veľkostí, pričom sú privádzané do vyhrievanej pece a vystavené rovnomernému zohrievaniu (Sohi a Bol, 2009).

Tab. 2 Porovnanie základných metodík pyrolýzy biomasy a parametrov (Upravené podľa Li, 2013).

	Blesková	Rýchla	Stredne-rýchla	Pomalá
	Biomasa			
Veľkosť častíc	veľmi malé	Malé	stredne malá	stredne veľká
Vlhkosť	veľmi nízka	veľmi nízka	nízka	nízka
	Parametre			
Teplota, °C	650 - 1300	425 - 650	~ 400 - 500	≤ 500
Rýchlosť ohrevu °C/s	>1000	>200	1-200	0,01-2
Tlak, bar	0,1 - 1	1	1	1
Doba zotrvania, s	≤ 0,5	0,5 - 5	1 - 60	600 - 172800
	Produkty			
Pyrolýzny plyn, %	< 70	< 75	~ 50	< 30
Bio-olej, %	< 20	< 12	~ 30	< 35
Biouhlie, %	< 20	< 13	~ 20	< 35

1.4.1.3 Pyrolýzne zariadenia

Tradičné technológie na výrobu uhlia sú energeticky neefektívne a vysoko znečisťujúce životné prostredie. So zámerom zdokonaľiť proces výroby biouhlia boli navrhnuté pyrolýzne zariadenia s určitými špecifickými cieľmi. K nim patria zníženie emisií a zlepšenie energetickej účinnosti pyrolýzy prostredníctvom kontinuálneho dávkovania a zaistenie priebehu exotermickej reakcie bez prívodu kyslíka. Pomocou kontroly prevádzkových podmienok možnosť meniť výťažky a vlastnosti produktov. A v neposlednom rade prostredníctvom regenerácie vedľajších produktov zlepšiť ekonomickosť procesu, znížiť emisie a zvýšiť výťažok biouhlia. K zariadeniam, ktoré sľubujú dosiahnutie týchto cieľov radíme bubnové, rotačné a špirálovité pece, bleskový karbonizátor, rýchle pyrolýzne reaktory a mnoho iných (Brown, 2009).

1.4.1.4 Biomasa

Fyzikálno-chemické vlastnosti biouhlia závisia nielen od spôsobu prípravy a zvolených parametrov. Za dôležitý faktor, sa považuje charakter vstupného organického materiálu (Crombie a kol., 2013). Vstupným materiálom je odpadová biomasa, ktorú možno definovať ako organický materiál alebo biorezíduá pochádzajúce zo živej hmoty alebo komplexov organických/anorganických materiálov (Shalini a kol., 2020). Najčastejšie využívaná biomasa ako prekurzor biouhlia je drevná štiepka, drevné pelety, kôra stromov, slama, orechové škrupiny, ryžové šupky, kukuričné oklasky, bagasa z cukrovej trstiny, organický odpad ako papierenský a splaškový kal, kuracia podstielka a maštalný hnoj.

Pri výbere rastlinnej biomasy sa zohľadňuje podiel hemicelulózy, celulózy a lignínu nakoľko ovplyvňujú podiel stabilizovaného uhlíka v biouhľí a prechavého uhlíka v bio-oleji a syntetickom plyne (Sohi a Bol, 2009). Biomasa, v ktorej sú prítomné menované zlúčeniny sa označuje ako lignocelulósová. Lignocelulósová biomasa pozostávajúca z tvrdého dreva ako je napr. kôra brezy a buku obsahuje 43 – 47 % celulózy, 25 – 35% hemicelulózy a 16 – 24 % lignínu, zatiaľ čo biomasa z mäkkého dreva ako napr. kukuričné oklasky a slama obsahuje 40 – 44 % celulózy, 25 – 29 % hemicelulózy a 25 – 31 % lignínu (Li a kol., 2013). Zväčša biomasa s vyšším podielom lignínu vedie k vyšším výťažkom biouhlia, pričom ostatné zložky biomasy vedú k vyšším výťažkom kvapalného a plyného produktu (Sohi a Bol, 2009). Biouhlie, obsahuje dvoj- až trojnásobný obsah C v porovnaní so vstupnou biomasou.

Vstupná biomasa sa často modifikuje resp. upravuje za účelom zmeny vlastností výsledného produktu. Modifikačné metódy možno rozdeliť na 4 základné typy, a to fyzikálne, tepelné, chemické a biologické. Medzi fyzikálne metódy radíme napr. drvenie za účelom zmenšiť veľkosť častíc biomasy, čo uľahčí jej prívod do pyrolýzneho reaktora. Taktiež sa zlepši prenos tepla, ktorý je potrebný na vytvorenie rovnakej teploty v reaktore počas pyrolýznej reakcie. Torefikáciu zaraďujeme k tepelnej úprave, nakoľko odstraňuje vodu a znižuje obsah kyslíka v biomase. Torefikácia prebieha pri teplote 200-300°C. V prípade chemických úprav sa využíva premývanie biomasy kyselinami, zásadami alebo iónovými zlúčeninami s cieľom zbaviť biomasu nečistôt, prípadne narušiť stabilitu lignínu a hemicelulózy a vyvolať deštrukciu celulózy a hemicelulózy. Biologická modifikácia spočíva v očkovaní biomasy mikroorganizmami, prípadne hubami (Pipíška a Frišták, 2020).

1.5 Štandardizácia biouhlia

Nakoľko vlastnosti biouhlia sú ovplyvnené viacerými faktormi ako typ vstupnej biomasy, využitá technológia a parametre prípravy, získané biouhlie následne disponuje rôznymi fyzikálno-chemickými charakteristikami. Z tohto dôvodu boli zavedené produktové štandardy, prostredníctvom ktorých sa určuje kvalita biouhlia a jeho zloženie (Rashidi a Yusup, 2020). Aktuálne poznáme normy stanovené Medzinárodnou iniciatívou pre biouhlie (IBI z angl. International Biochar Initiative) a aj ich európskou verziou označovanou ako EBC (z angl. European Biochar Certificate) (Pipíška a Frišták, 2020). Spoločným cieľom pri vytváraní noriem IBI a EBC bolo poskytnúť indikátor kvality a bezpečnosti využitia biouhlia ako pôdneho aditíva, podporovať jeho priemyselný rast a komercializáciu a pripraviť základ pre legitimizáciu (Rashidi a Yusup, 2020). Za účelom získania certifikátu EBC musí výrobca biouhlia podrobiť vzorku analýze v akreditovanom laboratóriu. Využitím metód danými normami EBC sa analyzuje prvkové zloženie (C, H, N, O, S), obsah popola, ťažkých kovov, hlavných štruktúrnych prvkov (Ca, Mg, P, K, Na), organických kontaminantov, pH, EC a špecifický povrch. V súlade s EBC normami sa potom rozlišuje medzi biouhlím základnej a prémiovej triedy. Tie sa od seba odlišujú prahovými hodnotami z pohľadu obsahu ťažkých kovov, organických kontaminantov a od požiadaviek týkajúcich sa vstupnej biomasy. V Tab. 3 sú uvedené limity pre porovnanie biouhlia základnej a prémiovej kvality. EBC okrem iného uvádza zoznam povolenej vstupnej biomasy pre produkciu biouhlia a sú to napríklad živočíšne produkty (koža, perie, srst', kosti), záhradný odpad (kvety, korene rastlín, seno, tráva a iné), materiály

z potravinárstva (zvyšky korenia, zvyšky zo spracovania mlieka a mliečnych výrobkov, z liehovarníctva a iné), zvyšky jedál z kuchýň, jedálni a reštaurácií a mnoho iných (Meyer a kol., 2017; Pipíška a Frišták, 2020).

Tab. 3 Porovnanie biouhlia prémiovej a základnej kvality z pohľadu vlastností produktu, organických kontaminantov a ťažkých kovov (Upravené podľa Pipíška & Frišták, 2020)

Typ biouhlia	Vlastnosti biouhlia												
	C _{org} (%)	$\frac{H}{C_{org}}$		$\frac{O}{C_{org}}$	Obsah popola (%)	pH	Elektrická vodivosť (mS/m)	Obsah prchavých látok (%)					
Základné	≥50	<0,7		<0,4	–	–	–	≥ 30					
Prémiové					–	–	–						
	Organické kontaminanty												
	PAH(mg/kg)			PCB (mg/kg)			PFT(mg/kg)			PCDD (mg/kg)			
Základné	<12			<0,2			–			<20×10 ⁻⁵			
Prémiové	<4						–						
	Ťažké kovy (mg/kg)												
	As	Cd	Cr	Co	Cu	Pb	Hg	Mn	Mo	Ni	Se	Tl	Zn
Základné	<13	<1,5	<90	–	<100	<150	<1	–	–	<50	–	–	<400
Prémiové	<13	<1,0	<80	–	<100	<120	<1	–	–	<30	–	–	<400

1.6 Biouhlie a klimatické zmeny

Väčšina scenárov zmiernovania dopadov klimatických zmien uznáva, že udržiavanie bezpečnej klímy si vyžaduje redukciu koncentrácie CO₂ v ovzduší, kompenzáciu ťažko odstrániteľných emisií skleníkových plynov a potencionálne zotavenie sa z prekročenia bezpečnej koncentrácie CO₂ (Woolf a kol., 2021). V roku 2005 bol po prvýkrát termín „biouhlie“ použitý v kontexte zmiernovania dopadov klimatických zmien. Potenciál biouhlia zmiernovať dopady klimatických zmien pramení predovšetkým z jeho pomalšej degradácii na rozdiel od biomasy, z ktorej je vyprodukovaný. Pomalší rozklad biouhlia má za následok zníženie rýchlosti, ktorou sa fotosynteticky fixovaný uhlík vracia do atmosféry (Woolf a kol., 2019). Dôvodom pomalšej degradácie je jeho chemická odolnosť, ktorá je spôsobená prítomnosťou benzénového jadra. Aj keď obsahuje zlomok nestáleho uhlíka, ktorý sa ľahko rozkladá, veľká časť biouhlia pozostáva zo stabilnej formy C (Arif a kol., 2020). Stabilná forma uhlíka dokáže, podľa mnohých štúdií (Haefele a kol., 2011; Kuzuakov a kol., 2014, Singh a kol., 2012), sekvestrovať uhlík v pôde na dlhšie časové úseky, v niektorých prípadoch o viac ako 1000 rokov. Uhlík, ktorý by sa uvoľnil vo forme CO₂ z degradujúcej biomasy sa neuvolní z biouhlia danej biomasy (Brassard a kol., 2016).

Celkový vplyv biouhlia na zmiernenie klimatických zmien závisí aj od mnohých sekundárnych mechanizmov. Konverzia biomasy na biouhlie môže zabrániť emisiám oxidu dusného (N_2O) a metánu (CH_4), ktoré by inak vznikli pri rozklade alebo spaľovaní použitej biomasy (Woolf a kol., 2019). Okrem iného používanie biouhlia ako pôdneho aditíva nepriamo znižuje emisie GHG, nakoľko sa minimalizuje používanie dusíkatých hnojív. Sekvestrácia uhlíka premenou biomasy na biouhlie bola predstavená v práci Wang, a kol. (2013) ako riešenie zmiernovania vplyvu klimatických zmien na poľnohospodárstvo, nakoľko biouhlie produkované pri teplote pod 500°C dokáže znížiť emisie oxidu dusného. Výroba biouhlia spojená so sekvestráciou C predstavuje jednu z metód, ktorá poskytuje odstránenie CO_2 z ovzdušia v miere dostatočnej veľkosti, aby zmiernila globálne otepľovanie. Case a kol. (2014) v dvojročnej štúdii dokázali, že aplikáciou biouhlia z dubového, čerešňového a jaseňového dreva pyrolyzovanom pri 400°C sa redukujú emisie ekvivalentu CO_2 o 37%. Za dominantné mechanizmy zodpovedné za redukcii emisií označujú ovplyvnenú enzymatickú aktivitu a adsorpciu CO_2 na povrchu biouhlia. Woolf a kol. (2010) preukázali, že aplikáciou biouhlia do pôdy môžu vykompenzovať 12% antropogénnych emisií ekvivalentu CO_2 a súčasne zlepšiť kvalitu pôdy. Je však potrebné aby sa biouhlie produkovalo z odpadového materiálu, ktorý by inak podliehal mikrobiálnemu rozkladu, a tým by prispieval k antropogénnym C emisiám (Hyland a Sarmah, 2014). Efektivita produkčného procesu je taktiež dôležitým parametrom. Dôraz sa kladie najmä na reaktory, ktoré produkujú veľmi málo alebo žiadne skleníkové plyny (Brassard a kol., 2016). Pokharel a kol. (2018) dokázali, že aplikáciou biouhlia z pilín kórejskej borovice pyrolyzovanej pri 550°C znížime emisie CO_2 a N_2O v lesných pôdach. Zhang a kol. (2020) dospeli k záveru, že aplikáciou biouhlia rôzneho typu v priemere znížime GWP o 23% pričom sa zvyšuje výnos pestovaných plodín na pôde s prídavkom biouhlia o 20%. Aplikčná dávka biouhlia, pH pôdy/biouhlia a podiel C/N označili za faktory najviac ovplyvňujúce emisie GHG. V prípade aplikčných dávok od 10 t/ha do 40 t/ha autori pozorovali nárast emisií CO_2 . Na základe výsledkov sa odporúča dodržiavať aplikčnú dávku pod 10 t/ha. Biouhlie obsahujúce väčšie množstvo kyslíkatých funkčných skupín, ktoré sú alkalického charakteru, má vyššiu hodnotu pH. Biouhlie s vysokým pH inhibuje emisie N_2O z pôdy, pretože zvyšuje kapacitu výmeny kationov v pôde a následne adsorbuje ióny NH_4^+ a NO_3^- v pôde. Taktiež aplikácia alkalického biouhlia mení pH pôdy, čo má za následok zníženie tvorby a oxidácie CH_4 .

Zistenie, že biouhlie vplýva na emisie skleníkových plynov si vyžadovalo vytvorenie hodnoty, ktorá by reprezentovala zmierňujúci vplyv biouhlia na emisie GHG. Táto hodnota

je analogická s hodnotou GWP skleníkových plynov. Jej podstatou je dynamický proces sekvestrácie C, kedy uhlík sekvestrovaný v pôde postupne mineralizuje. Ekvivalent CO₂ biouhlia je zobrazením tohto dynamického procesu a získava sa definovaním časového obdobia počas ktorého sa zahrňa efekt biouhlia na skleníkové plyny. Výpočet zmierňujúceho vplyvu biouhlia na emisie skleníkových plynov je opísaný v práci Woolf a kol. (2021) pomocou rovnice (1):

$$GHG_{bc} = M_{bc}F_cF_{perm}\frac{44}{12} + 0,23 \times n \times GWP_{N_2O} \quad (1)$$

pričom GHG_{bc} je zníženie emisií GHG v ekvivalentoch CO₂ (CO₂e), M_{bc} predstavuje množstvo biouhlia pridaného do pôdy, pričom by malo presahovať aplikačnú dávku 10 tC/ha (t), F_c je časť organického uhlíka v biouhli (%), F_{perm} je časť organického uhlíka v biouhli po uplynutí definovaného časového obdobia (zvyčajne 100 rokov), $\frac{44}{12}$ je prepočítavací faktor na ekvivalent CO₂, n predstavuje množstvo N₂O emisií z pôdy pred aplikáciou biouhlia a GWP_{N₂O} je potenciál globálneho otepľovania oxidu dusného. Časť rovnice týkajúca sa emisií N₂O môže byť z praktických dôvodov vynechaná, nakoľko zníženie emisií oxidu dusného je z dlhodobého hľadiska nízka a výrazne neovplyvní výslednú hodnotu GHG_{bc}. F_{perm} sa získava pomocou vzťahu (2) a koeficientov c_{hc} a m_{hc} uvedených v Tab. 4. V prípade, že nepoznáme molárny pomer H/C_{org} môžeme hodnotu F_{perm} určiť z pyrolýznej teploty produkcie BC Tab. 4.

$$F_{perm} = c_{hc} - m_{hc}\left(\frac{H}{C_{org}}\right) \quad (2)$$

Tab. 4 Koeficienty H/C_{org} a závislosť F_{perm} od pyrolýznej teploty udávané pre sekvestráciu biouhlia v pôde za 100 ročné obdobie, pričom teplota pôdy je uvádzaná v prvom stĺpci. Teploty sú udávané v 5°C rozdieloch a taktiež je uvedená priemerná teplota orných pôd na svete (14,9°C) a teplota ornej pôdy v US (10,9°C) (Upravené podľa Woolf a kol., 2021).

teplota pôdy (°C)	F _{perm} ako závislosť pyrolýznej teploty			H/C _{org} koeficienty		
	350 - 450°C	450 - 600°C	≥ 600°C	c _{hc}	m _{hc}	R ²
5	0,84	0,89	0,94	1,13	0,46	0,31
10	0,72	0,79	0,88	1,1	0,59	0,33
15	0,63	0,71	0,82	1,04	0,64	0,32
20	0,57	0,67	0,79	1,01	0,65	0,31
25	0,54	0,64	0,76	0,98	0,66	0,3
10,9	0,7	0,77	0,87	1,09	0,6	0,33
14,9	0,63	0,71	0,81	1,04	0,64	0,32

2 CIELE BAKALÁRSKEJ PRÁCE

- vypracovanie literárneho prehľadu doterajších poznatkov na tému klimatických zmien, kolobehu uhlíka, degradácie pôd, možností stabilizácie pôdneho uhlíka (biouhlie, pyrolýza)
- fyzikálno-chemická charakterizácia (stanovenie pH, EC, obsah popola, obsah uhličitanov, CEC, AEC, zastúpenie funkčných skupín Boehmovou titráciou, CHN analýza, ^{13}C NMR, FT-IR, SEM-EDX) pripraveného biouhlia na báze morských rias (chaluhy) a rastlinnej biomasy (drevná a listová časť pálky širokolistej)
- posúdenie pripravených pyrolýznych materiálov ako potenciálnych nástrojov znižovania emisií skleníkových plynov a dopadov klimatických zmien (určenie GWP)

3 MATERIÁLY A METÓDY

3.1 Vstupná biomasa

Pre realizáciu praktickej časti práce sme využili 3 typy vstupnej biomasy. Listy a vnútorná stonka pálky širokolistej (*Typha latifolia*) boli zozbierané vo vodohospodárskom obvode Južnej Floridy, USA (26°22'55.0"N 80°31'35.0"W) v období máj – jún 2019. Biomasa hnedých rias (chaluhy) bola zozbieraná na pláži Fort Lauderdale, Florida, USA (26°06'46.0"N 80°06'15.2"W) v rovnakom časovom období. Po zbere bola biomasa všetkých troch typov (Obr. 9) viacnásobne detailne premytá vodovodnou a deionizovanou vodou. Biomasa sa premývala za účelom zníženia elektrickej vodivosti, salinity a odstránenia prítomných nečistôt. Po premytí sa listy a drevné stonky pálky širokolistej nasekali na časti o rozmeroch 2 cm × 0,5 cm × 5 cm a následne sa aj s hnedými riasami sušili 7 dní pri teplote 60°C v laboratórnej sušiarňi.

3.2 Priebeh termochemickej konverzia vstupnej biomasy

Spracovaná biomasa drevnej stonky a listov pálky širokolistej, ako aj hnedých rias, bola podrobená procesu termochemickej konverzie pri teplote 500°C pomocou pyrolýzneho reaktora o celkovom objeme 0,04 m³ (Department of geological sciences, University of Florida, Gainesville, Florida, USA) za striktno anoxických podmienok. Vzorky biomasy boli zabalené do inertnej fólie a vložené do vnútornej trubice reaktora s priemerom 5,5 cm a dĺžkou 50 cm. Pre zaistenie anoxickej atmosféry bol využitý plynný N₂ prietokom 2,3 výmenného objemu reaktora/min. Proces pyrolýzy prebiehal pri rýchlosti ohrevu 26°C/min, po ktorej nasledovala 1 hodina udržiavania maximálnej teploty (doba zdržania biomasy v reaktore) a následne ochladzovanie pri rýchlosti chladenia 3°C/min. Po ochladení bolo pripravené biouhlie (Obr. 9) z biomasy vnútornej drevnej stonky pálky širokolistej (BC_{ST}), listov pálky širokolistej (BC_{LF}) a hnedých rias (BC_{BA}) jemne rozdrvené a preosiate na frakciu 0,25 – 1 mm pomocou normovaných sít. Zo získanej frakcie biouhlia boli odstránené zvyšky popola opakovaným premývaním v demineralizovanej a deionizovanej vode (<0,4 µS/cm). Premyté biouhlie bolo vysušené do konštantnej hmotnosti pri 55°C počas 4 dní a uložené do polypropylénových nádob. Pyrolýzne materiály BC_{ST}, BC_{LF} a BC_{BA} boli pred charakterizačnými experimentami opakovane homogenizované, sitované na frakciu 0,25 – 1 mm a kvartované pre získanie reprezentatívnej vzorky materiálu.



Obr. 7 Vstupná biomasa (A,C,E) a pyrolýzny produkt (B,D,F) listov páľky širokolistej (A;B), hnedých rias (C;D) a stoniek páľky širokolistej (E;F) (Foto: Frišták)

3.3 Použité roztoky, chemikálie a laboratórne zariadenia

Pri experimentálnej časti práce sme pracovali s roztokmi a látkami s chemickou čistotou p.a. Roztoky sme pripravovali s použitím deionizovanej vody ($EC\ 2,02\ \mu S/m$). Pri experimentálnej práci sme využívali laboratórne zariadenia pH/EC multimeter 3420 (WTW, Nemecko), laboratórna trepačka Orbital shaker Multri-RS 60 (Biosan, Lotyšsko), analytické váhy Ohaus (Kern, Nemecko), Jankov vápnometer (Česká republika), centrifúga EBA 200S (Hettich, Nemecko), laboratórna sušiareň (Binder, Nemecko), muflova pec, pH/EC multimeter (HANNA, USA), zariadenie na báze reverznej osmózy na prípravu demineralizovanej vody (Crystal water, Nemecko), zariadenie na prípravu deionizovanej vody (MilliporeSigma, USA) a magnetické miešadlo (VWR, Rakúsko). Pri jednotlivých metódach detailnejšie uvádzame využívané chemikálie a laboratórne zariadenia.

3.4 Fyzikálno-chemická charakterizácia vzoriek biouhlia

3.4.1 Stanovenie pH

Stanovenie aktívneho pH analyzovaných vzoriek BC_{ST}, BC_{LF}, BC_{BA} prebiehalo pridaním 10 ml deionizovanej vody k 1 ml vzorky BC. Následne sme vzorky vložili do orbitálvej laboratórnej trepačky (Biosan, Lotyšsko) a nechali miešať 1 h pri 45 rpm. Po následnej 1h stabilizácii pri laboratórnej teplote a sme oddelili supernatant od pevnej vzorky centrifugáciou počas piatich minút (Hettich, Nemecko) pri 4000 rpm. V prípade stanovenia potenciálneho pH sme k 1 ml vzorky BC pridali 10 ml 1 mol/l KCl a nechali miešať 24 hodín na laboratórnej trepačke. Meranie pH prebiehalo pri laboratórnej teplote (23,2°C) využitím pH/EC multimetra 3420 (WTW, Nemecko) a pH/EC multimetra HI2550 (HANNA, USA), pričom sme pracovali v troch opakovaníach.

3.4.2 Stanovenie elektrickej vodivosti (EC)

V prípade stanovenia EC jednotlivých vzoriek sme pracovali v troch opakovaníach. K 1 ml vzorky BC sme pridali 10 ml deionizovanej vody a nechali miešať na laboratórnej trepačke (Biosan, Lotyšsko) 24 hodín pri 45 rpm. Po 24 hodinách sme zmerali elektrickú vodivosť použitím pH/EC multimetra 3420 (WTW, Nemecko).

3.4.3 Stanovenie obsahu uhličitanov

Na zistenie obsahu uhličitanov vo vzorkách BC_{ST}, BC_{LF} a BC_{BA} sme využívali Jankov vápnometer. Je to laboratórne zariadenie založené na meraní objemu vznikajúceho CO₂, ktorý vytláča vodu z trubice vápnometra. CO₂ vzniká prostredníctvom rozkladnej reakcie uhličitanov účinkom HCl:



Prvým krokom bola kalibrácia Jankovho vápnometra použitím zmesi CaCO₃ (0,05g) a morského piesku (5,0g). Uistili sme sa, aby hladina vody v kalibrovaných trubiciach pri uzatvorenom dvojcestnom ventile dosahovala nulovú hodnotu. Otvorením dvojcestného ventilu a vertikálnou manipuláciou zásobnej fľaše sme docielili vyrovnanie hladín v trubiciach. Malú zásobnú banku s gumovou zátkou sme pomocou pipety naplnili vodným roztokom HCl (1:1) tak, aby hladina roztoku v banke bola približne 5mm od vývodného otvoru. Do rozkladnej banky sme vložili pripravenú reakčnú zmes a uzatvorili ju

prostredníctvom naplnenej zásobnej banky s gumenou zátkou. Následne sme otvorili dvojcestný ventil, cez ktorý pri reakcii prechádzal vznikajúci CO₂, čím vytlačal vodu z ľavej trubice do pravej. Naklonením rozkladnej banky sme pomaly aplikovali roztok HCl na reakčnú zmes. Nakoniec sme odčítali hodnotu zo stupnice ľavej kalibrovanej trubice a hodnotu prepočítali na 20g návažok reakčnej zmesi. Obdobne sme pracovali aj s našimi vzorkami BC_{LF}, BC_{ST} a BC_{BA}.

3.4.4 Stanovenie kationovej výmennej kapacity (CEC)

Analýza kationovej výmennej kapacity (CEC z angl. cation exchange capacity) bola uskutočnená modifikovanou metódou ISO 11260 podľa Frišták a kol. (2013), pričom sme pracovali v troch opakovaníach. K 0,5g BC_{LF}, BC_{ST} a BC_{BA} sme pridali 6 ml 0,1 mol/l roztoku BaCl₂. Vzorky sme nechali miešať 1 h na laboratórnej trepačke pri 45 rpm a 22°C. Po uplynutí 1 h sme vzorky centrifugovali 5 minút pri 4000 rpm. Po odstredení sme vzorky dekantovali a uvedené kroky zopakovali ešte raz. Po druhej dekantácii sme k sedimentu v plastových skúmavkách pridali 6 ml 0,025 mol/l roztoku BaCl₂. Vzorky sme nechali miešať na laboratórnej trepačke 19 h pri 45 rpm. Po uplynutí 19 h cyklu sme vzorky vložili do centrifugy na 5 minút pri 4000 rpm a po odstredení dekantovali. V ďalšom kroku sme k sedimentu pridali 6 ml 0,02 mol/l MgSO₄ a vložili do laboratórnej trepačky na 19 h cyklus pri 45 rpm a 22°C. Po 19 h sme vzorky centrifugovali 5 minút pri 4000rpm a prefiltrovali prostredníctvom striekačkového filtra (0,45 μm). Využitím chelátometrickej titrácie sme stanovili koncentráciu kationov Mg v supernatante. Pri titrácií sme využívali štandardizovaný roztok chelatónu 3 (Na₂EDTA) s koncentráciou 0,02 mol/l. Použitím vzťahu (3) sme vypočítali hodnotu kationovej výmennej kapacity:

$$CEC = \frac{(M_0 \times V_V - M \times V_V) \varepsilon}{10^{-3}} \quad (3)$$

pričom M₀ je molárna koncentrácia Mg pridaného do vzorky (mol/l), V₀ predstavuje objem Mg pridaného k sedimentu (l), M je koncentrácia Mg v supernatante (mol/l), V_V predstavujem objem titrovanej vzorky (l), ε prepočítavací faktor s hodnotou 800meq pre bivalentné ióny s návažkom vzorky 0,25g.

3.4.5 Stanovenie aniónovej výmennej kapacity (AEC)

Využitím metódy opísanej detailne v práci Lawrinenko a Laird (2015) sme stanovili hodnoty aniónovej výmennej kapacity (AEC z angl. anion exchange capacity) vzoriek BC_{LF},

BC_{ST} a BC_{BA}. V dvoch opakovaníach sme navážili 0,15g vzoriek BC_{LF}, BC_{ST} a BC_{BA} a pridali 5ml deionizovanej vody. Použitím pH/EC multimetra (HANNA, USA) sme zistili aktuálnu hodnotu pH vzoriek. Pomocou 0,1 mol/l HCl a 0,1 mol/l NaOH sme upravili pH vzoriek na hodnoty 6 a 8 a následne miešali na laboratórnej orbitálovej trepačke (Biosan, Lotyšsko) 24 h. Úpravu pH a miešanie vzoriek na laboratórnej trepačke sme opakovali dokým sa hodnoty pH neustálili na určenom pH. Následne sme k vzorkám napipetovali po 1 ml 1 mol/l roztoku KBr a vzorky nechali miešať na laboratórnej trepačke 72 h. Po skončení 72 h cyklu sme počas 10 minút vzorky odstredili na centrifúge pri 4000 rpm. Využitím dekantácie sme oddelili sediment od supernatantu. Sediment sme premývali deionizovanou vodou, dokým vodivosť neklesla pod hodnotu 5μS/m. K premytým BC_{LF}, BC_{ST} a BC_{BA} sme pridali 5 ml deionizovanej vody, 1 ml 2,5 mol/l roztoku KCl a miešali na laboratórnej trepačky na 72 h. Po uplynutí kontaktného času sme vzorky centrifugovali 5 minút pri 4000 rpm. Využitím Mohrovej titračnej metódy sme stanovili koncentráciu bromidových iónov v supernatante jednotlivých vzoriek, ktorá bola použitá pre výpočet AEC.

3.4.6 Stanovenie obsahu popola a vlhkosti

V prípade zisťovania obsahu popola a vlhkosti sme si do vyčistených a vysušených žihacích téglíkov navážili po 0,5 g vzorky BC_{LF}, BC_{ST} a BC_{BA}. Následne sme odvážené téglíky s biouhlím prikryli hliníkovou fóliou a vložili do sušiarne (Biosan, Lotyšsko) na 22 h pri teplote 105°C. Po 22h sme téglíky vložili do exsíkátora a nechali vychladnúť na laboratórnu teplotu a odvážili. Po zistení hmotnosti sme téglíky s BC_{LF}, BC_{ST} a BC_{BA} vložili do mufflevej pece vyhriatej na teplotu 700°C. Po uplynutí 2 hodín sme téglíky opatrne vybrali a vložili do exsíkátora. Po vychladnutí vzoriek na laboratórnu teplotu sme ich odvážili a vypočítali pomocou uvedených vzťahov (4) a (5) obsah popola a vlhkosť:

$$\text{vlhkosť (\%)} = \frac{m_{105}}{m_0} \times 100 \quad (4)$$

$$\text{obsah popola (\%)} = \frac{m_{700}}{m_{105}} \times 100 \quad (5)$$

pričom m_{105} je hmotnosť BC po vysušení v sušiarne pri 105°C, m_{700} je hmotnosť BC po spálení v mufflevej peci pri 700°C a m_0 je počiatočný návažok vzorky BC.

3.4.7 Stanovenie bodu nulového náboja

Stanovenie bodu nulového náboja (pH_{PZC}) sme realizovali pomocou série roztokov 0,01 mol/l NaCl s pH v rozmedzí 1-12. pH hodnoty boli upravované pomocou 0,1 mol/l HCl a 0,1 mol/l NaOH. 30 mg BC_{LF} , BC_{ST} a BC_{BA} sme zmiešali s 10 ml daného roztoku a miešali na laboratórnej trepačke pri 90 rpm 24h (BIOSAN, Lotyšsko). Po uplynutí cyklu sme roztoky v skúmavkách prefiltrovali pomocou striekačkového filtra ($< 0,45 \mu m$) a zistili ich pH použitím pH/EC multimetra (HANNA, USA).

3.4.8 Stanovenie povrchových funkčných skupín

Využitím metódy podľa Goertzen a kol. (2010) sme stanovili koncentráciu povrchových funkčných skupín BC_{LF} , BC_{ST} a BC_{BA} . 0,25 g biouhlia sme preniesli do 15ml plastových skúmaviek, a pridali k nim po 12,5 ml 0,05 mol/l NaOH, $NaHCO_3$, Na_2CO_3 a HCl. Skúmavky sme následne vložili do laboratórnej trepačky (Biosan, Lotyšsko) na 48 hodinový cyklus pri 45 rpm. Po uplynutí cyklu sme zo suspenzie odpipetovali po 10ml a preniesli ich do nových 50ml plastových skúmaviek. K nim sme pridali po 30, 20 a 30ml 0,05 M HCl, pričom poradie množstva pridávanej kyseliny sa zhoduje s poradím vyššie uvedených sodných roztokov. Roztoky sme následne prebublali plynným N_2 , pre odstránenie prebytočného CO_2 . Následne sme do roztokov sodných solí pridali indikátor metylovej červenej a do roztokov obsahujúcich len HCl 1% fenoftaleín a titrovali štandardizovaným 0,05 mol/l NaOH. Hodnoty koncentrácií laktónových, karboxylových, fenolových a zásaditých povrchových funkčných skupín sme získali využitím vzťahov (6), (7) a (8):

$$n(HCl) = \frac{V_0(V_a \cdot c_0 - V_{t(NaOH)} \cdot c_{t(NaOH)})}{m \cdot V_a} \quad (6)$$

$$n(NaOH, NaHCO_3) = \frac{V_0 \cdot [(V_a \cdot c_0) - (V_{HCl} \cdot c_{HCl} - V_{t(NaOH)} \cdot c_{t(NaOH)})]}{m \cdot V_a} \quad (7)$$

$$n(Na_2CO_3) = \frac{2V_0 \cdot [(V_a \cdot c_0) - (\frac{V_{HCl} \cdot c_{HCl} - V_{t(NaOH)} \cdot c_{t(NaOH)}}{2})]}{m \cdot V_a} \quad (8)$$

kde n je koncentrácia funkčných skupín (mmol/g), V_0 je počiatočný objem roztokov NaOH / $NaHCO_3$ / Na_2CO_3 / HCl (ml), c_0 predstavuje koncentráciu príslušných roztokov s objemom V_0 (mol/l), V_a je objem roztoku odpipetovaného po 48 hodinách (ml), V_{HCl} je objem pridávaný po 48 hodinách k roztoku (ml), c_{HCl} predstavuje koncentráciu HCl, V_{NaOH}

je objem titrantu (ml) a c_{NaOH} predstavuje koncentráciu štandardizovaného roztoku NaOH (mol/l).

Celkové množstvo funkčných skupín na povrchu získame zo vzťahu (7) pre NaOH, nakoľko NaOH neutralizuje karboxylové, fenolové a aj laktónové funkčné skupiny. Koncentráciu zásaditých funkčných skupín na povrchu biouhlia získame zo vzťahu (6), koncentráciu fenolových funkčných skupín získame z rozdielu $n(\text{NaOH})$ a $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$, koncentráciu laktónových funkčných skupín z rozdielu $n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ a $n(\text{NaHCO}_3)$ a koncentrácia karboxylových skupín je rovná $n(\text{NaHCO}_3)$.

3.4.9 RFS, FTIR, NMR a SEM-EDX analýza

Pre kvantifikáciu celkovej koncentrácie As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe a HG vo vzorkách BC_{ST}, BC_{LF} a BC_{BA} bola využitá metóda röntgenofluorescenčnej spektrometrie (RFS) použitím spektrometra Xepos (SPECTRO, Kleve, Nemecko).

Zastúpenie funkčných skupín vzoriek BC_{ST}, BC_{LF} a BC_{BA} bolo charakterizované spektrálnou analýzou v infračervenej oblasti (FT-IR). Vzorky po 24 h sušení pri teplote 60°C boli analyzované spektrometrom Nicolet iS50 FT-IR s ATR modulom (thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Pre každú vzorku bolo zozbieraných 32 skenov v rozsahu vlnočtov 400-4000 cm^{-1} , pri rozlíšení 4 cm^{-1} a data spacingu 0,482 cm^{-1} .

Charakterizácia morfológie a štruktúry vzoriek BC_{ST}, BC_{LF} a BC_{BA} bola uskutočnená pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu (SEM) JEOL JSM-7600F (Tokio, Japonsko). Mikroskop pracoval pri akceleračnom napätí 20 kV v režime sekundárnych elektrónov (LEI). Na mapovanie prvkov sa použila energeticky disperzná röntgenová spektroskopia (EDX) pomocou spektrometra Oxford Instruments X-max 50, ktorým bol mikroskop vybavený. Údaje sa zhromažďovali a spracovávali v softvéri INCA.

Spektra ^{13}C (100,73 MHz) CPMAS NMR vzoriek BC_{ST}, BC_{LF} a BC_{BA} boli získané pomocou spektrometra Bruker AV WB 400 pri teplote 300 K s použitím 4 mm trojkanálovej hlavice sondy. Vzorky boli starostlivo zabalené vo valcovom zirkónovom rotore s priemerom 4 mm s koncovými uzávermi Kel-F. Pracovné podmienky zahŕňali 2,75 μs 90° ^1H impulzy a intenzitu dekaplingového poľa 90,9 kHz pomocou sekvencie TPPM. Rýchlosť otáčania rotora bola nastavená na 10 kHz. Pre každú vzorku ~ 50 mg BC_{ST}, BC_{LF} a BC_{BA} sa nahromadilo 2048 skenov s relaxačným oneskorením 4 s a kontaktným časom 3 ms. ^{13}C spektrá sa pôvodne vzťahovali na vzorku adamantánu a potom sa chemické posuny prepočítali na Me₄Si [pre atóm CH₂ δ (adamantán) = 29,5 ppm].

4 VÝSLEDKY A DISKUSIA

4.1 Fyzikálno-chemická charakterizácia vzoriek BC

Tab. 5 Fyzikálno-chemická charakterizácia vzoriek biouhlia z hnedých rias (BC_{BA}), vnútornej stonky pálky širokolistej (BC_{ST}) a listov pálky širokolistej (BC_{LF})

	BC_{BA}	BC_{ST}	BC_{LF}
pH_{H_2O}	$9,72 \pm 0,03$	$9,52 \pm 0,03$	$7,84 \pm 0,02$
pH_{KCl}	$9,32 \pm 0,15$	$9,47 \pm 0,03$	$8,23 \pm 0,11$
pH_{ZPC}	10,6	10,9	9,6
EC (mS/m)	$6,59 \pm 0,25$	$1,46 \pm 0,16$	$5,14 \pm 0,02$
CEC (cmol/kg)	$77,06 \pm 0,69$	$58,78 \pm 0,81$	$38,71 \pm 0,41$
AEC_{pH6} (cmol/kg)	4,02	4,84	3,89
AEC_{pH8} (cmol/kg)	3,94	3,95	3,86
C_{total} (%)	47,94	74,24	69,97
$C_{org.}$ (%)	$36,94 \pm 0,07$	$68,74 \pm 0,04$	$68,47 \pm 0,04$
$C_{anorg.}$ (%)	$11 \pm 0,07$	$5,5 \pm 0,04$	$1,5 \pm 0,04$
N (%)	1,11	0,63	2,27
H (%)	4,12	2,35	6,1
H/ C_{org}	0,112	0,034	0,089
vlhkosť (%)	$8,33 \pm 0,84$	$5,89 \pm 0,71$	$6,51 \pm 0,19$
obsah popola (%)	$33,51 \pm 0,39$	$7,77 \pm 0,51$	$27,47 \pm 1,5$

Na základe výsledkov sledovaných vlastností skúmaných vzoriek biouhlia (Tab. 5) môžeme usúdiť, že vzorka BC_{BA} má hodnotu aktívneho a aj potencionalneho pH najvyššiu zo všetkých troch analyzovaných vzoriek. Hodnoty pH rástli v poradí $BC_{LF} < BC_{ST} < BC_{BA}$. Zistené hodnoty korelujú s výsledkami práce Yu, a kol. (2017), ktorá porovnávala vlastnosti biouhlia z biomasy rôznych rias a iného lignocelulózneho materiálu. Okrem iného autori uvádzajú, že biouhlie z hnedých, červených a zelených morských rias má zvyčajne nižšie percentuálne zastúpenie C v porovnaní s inými lignocelulózovými materiálmi, čo taktiež korešponduje so stanovením C vo vzorkách BC_{LF} , BC_{ST} , BC_{BA} . Zastúpenie C_{org} v BC_{BA} je $< 50\%$ a podľa EBC táto vzorka nemôže byť označená ako biouhlie základnej kvality. Roberts, a kol. (2015) preukázali, že biouhlie z morských rias má síce nízku hodnotu C_{org} ale má vysoké zastúpenie nutrične dôležitých prvkov, čím sa stáva výhodným pôdnym aditívom. Pomerne vysoké zastúpenie N majú vzorky BC_{LF} a BC_{BA} . Nízky obsah N v BC_{ST} je podľa Pipiška a Frišták (2020) spôsobený drevným charakterom biomasy, pretože N sa v rastlinnej biomase nachádza ako súčasť proteínov a drevná hmota má zvyčajne nízky obsah proteínov. Zastúpenie H vo vzorkách je charakteristické pre biouhlie pripravené

pomalou pyrolýzou, pričom klesá v poradí $BC_{LF} > BC_{BA} > BC_{ST}$, rovnako ako aj zastúpenie N vo vzorkách.

Hodnota pH_{PZC} predstavuje hodnotu pH, na ktorej sa celkový povrchový náboj biouhlia rovná nule. V prípade našich vzoriek boli hodnoty pH_{PZC} vysoké, pričom najvyššiu hodnotu dosahuje BC_{ST} . Podľa Tran a kol. (2015) vyššia hodnota pH_{PZC} indikuje dominantné zastúpenie zásaditých funkčných skupín na povrchu biouhlia, čo korešponduje aj s výsledkami Boehmovej titrácie pre naše vzorky (Tab. 7). Vo všetkých troch vzorkách biouhlia, bolo zastúpenie zásaditých funkčných skupín výrazne vyššie na rozdiel od súčtu laktónových, fenolových a karboxylových skupín.

Tab. 6 Stanovené koncentrácie povrchových funkčných skupín na vzorkách BC_{BA} , BC_{ST} , BC_{LF} pomocou Boehmovej titrácie

	BC_{BA}	BC_{ST}	BC_{LF}
fenolové (mmol/g)	$0,683 \pm 0,003$	$0,311 \pm 0,03$	$0,757 \pm 0,002$
karboxylové (mmol/g)	$0,252 \pm 0,01$	$0,156 \pm 0,02$	$0,199 \pm 0,05$
laktónové (mmol/g)	$0,279 \pm 0,006$	$0,08 \pm 0,02$	$0,285 \pm 0,03$
zásadité (mmol/g)	2,287	$1,446 \pm 0,04$	$2,376 \pm 0,003$

Stanovenie elektrickej vodivosti jednotlivých vzoriek biouhlia nám ukazuje zaujímavý trend týkajúci sa vodivosti BC_{LF} a BC_{ST} . Vodivosť jednotlivých vzoriek sa od seba značne líši, aj keď biomasa pochádza z rovnakej materskej rastliny. Rehrah a kol. (2014) vo svojej práci porovnávaním biouhlia z bavlny, arašidovej škrupiny, škrupiny pekanových orechov a popínavej trávy potvrdili, že elektrická vodivosť biouhlia je úzko spojená s obsahom popola. Obsah popola v našich vzorkách stúpal v poradí $BC_{ST} < BC_{LF} < BC_{BA}$ rovnako ako aj elektrická vodivosť. S poradím nárastu obsahu popola je zhodné aj poradie vlhkosti vzoriek biouhlia. Zo získaných hodnôt vyplýva, že BC_{BA} má zo všetkých vzoriek najvyššie zastúpenie popoloviny a súčasne aj vysokú vlhkosť. Vysoké percentuálne zastúpenie popola v BC_{BA} je typické pre bioulie vyprodukované z morských rias pomalou pyrolýzou, o čom svedčia aj výsledky získané vo vedeckých prácach Yu a kol. (2017) a Chaiwong a kol. (2013). Porovnateľný obsah popola s BC_{ST} a BC_{LF} pozorovali vo svojej práci Intani a kol. (2018) pri biouhli pripravenom z kukuričných stoniek a listov pri pyrolýznej teplote $450^{\circ}C$.

Katiónová výmenná kapacita (CEC) biouhlia podľa Sigh a kol. (2017) úzko závisí od pH hodnoty biouhlia. Pri vysokom pH stúpa disociácia kyslíkatých funkčných skupín na povrchu, čím sa zvyšuje záporný náboj biouhlia, v dôsledku čoho sa zvyšuje aj CEC. Naše

výsledky potvrdzujú túto závislosť, nakoľko hodnota CEC klesá v poradí $BC_{BA} > BC_{ST} > BC_{LF}$ rovnako ako hodnoty aktívneho pH.

Aniónová výmenná kapacita (AEC) nemodifikovaného biouhlia je vo všeobecnosti nižšia než jeho CEC (Sight a kol., 2017). AEC výmenná kapacita je podľa Lawrinenko a Laird (2015) zvyčajne veľmi málo rastúca s klesajúcou hodnotou pH, pri ktorej sa stanovuje. Z našich výsledkov stanovovania AEC pri pH 6 a 8 sme pozorovali menší nárast hodnoty AEC jednotlivých vzoriek pri pH 6. Lawrinenko a Laird (2015) pozorovali pomerne vysoký rozdiel AEC vzoriek biouhlia pyrolizovanom pri 500°C z mletých kukuričných stoniek, lucernovej múčky a mikrocelulózy až pri pH 4. Pri pH hodnotách 6 a 8 autori dospeli k výsledkom, ktoré sú porovnateľné s hodnotami AEC vzoriek BC_{BA} , BC_{ST} , BC_{LF} .

Tab. 7 Celkové koncentrácie As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Fe a Hg vo vzorkách BC_{LF} , BC_{ST} , BC_{BA} stanovené metódou RFS

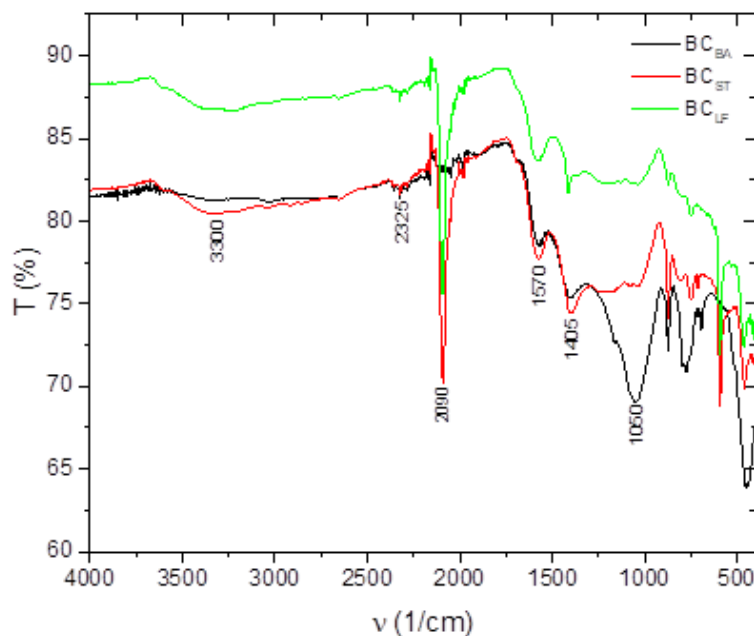
	BC_{BA}	BC_{ST}	BC_{LF}
As (mg/kg)	67	< LOQ*	< LOQ*
Cd (mg/kg)	< LOQ*	< LOQ*	< LOQ*
Cr (mg/kg)	< LOQ*	< LOQ*	< LOQ*
Cu (mg/kg)	68	313	44
Ni (mg/kg)	13	25	10
Pb (mg/kg)	28	20	7
Zn (mg/kg)	70	47	43
Fe (mg/kg)	< LOQ*	591	< LOQ*
Hg (mg/kg)	3	< LOQ*	< LOQ*

* LOQ – medza stanovenia pre As- 1 mg/kg, Cd- 1 mg/kg, Cr- 5 mg/kg, Fe- 500 mg/kg, Hg- 2 mg/kg

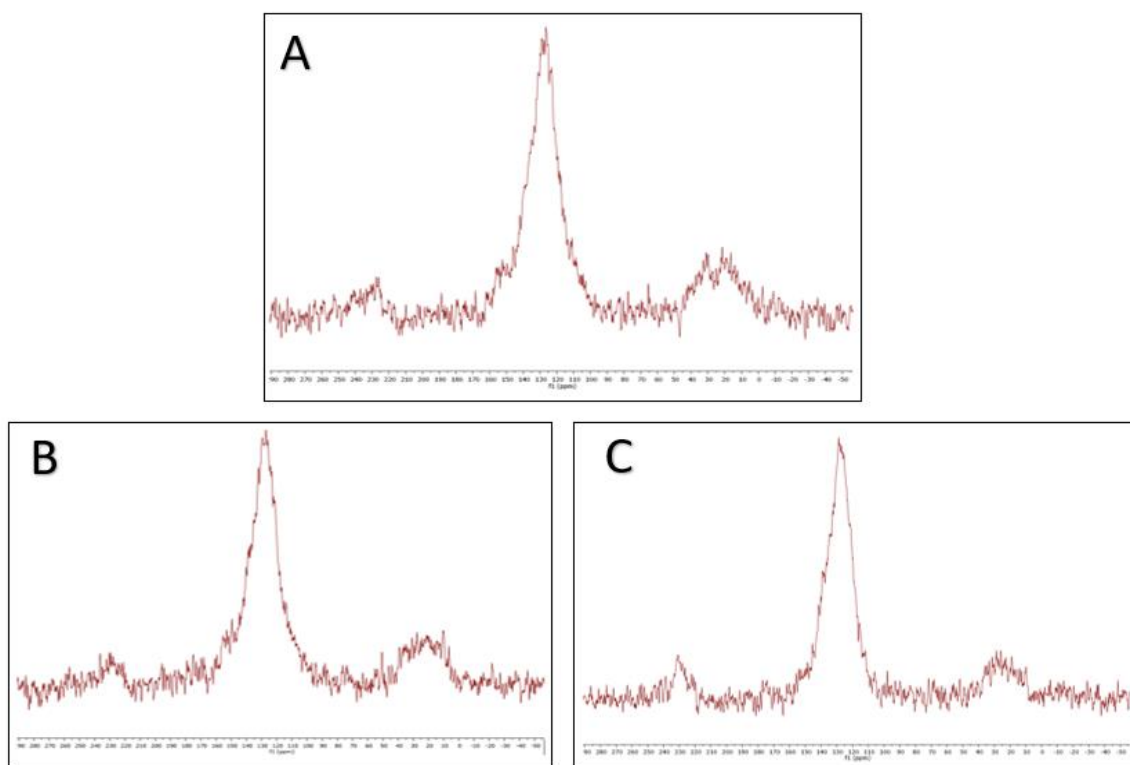
Porovnaním získaných hodnôt (Tab. 7) zastúpenia ťažkých kovov vo vzorkách BC_{BA} , BC_{ST} a BC_{LF} a Tab. 3 sme zistili, že BC_{LF} spĺňa ako jediné kritéria kvality biouhlia základnej a aj prémiovej triedy. Vzorka BC_{BA} obsahuje päťnásobne vyššiu koncentráciu As a trojnásobne vyššiu koncentráciu Hg ako je povolené pre biouhlie podľa EBC (2015). Podobne je na tom aj vzorka BC_{ST} , ktorá obsahuje trojnásobne vyššiu koncentráciu Cu ako stanovuje limit EBC. Vysoké zastúpenie uvedených ťažkých kovov v jednotlivých vzorkách, môže byť spojené s lokalitou zberu a charakterom vstupnej biomasy pálky širokolistej a morských rias.

Spektrá vzoriek BC_{LF} , BC_{ST} , BC_{BA} (Obr. 10) získané pomocou spektrálnej analýzy v IČ oblasti sa od seba značne líšia. Kloss a kol. (2012) uvádzajú, že pri teplote pyrolýzy nad 400°C dochádza k demetylácií, demetoxylácií a dehydratácii lignínu, čo má za následok absenciu absorpčných pásov v oblasti 3500 - 3200 1/cm charakteristických pre vibrácie alifatickej C-H skupiny a O-H skupiny. V prípade BC_{ST} môžeme vidieť intenzívny pík pri

maxime 3300 1/cm, ktorý značí o čiastočnom zachovaní štruktúry lignínu v pyrolyzovanom produkte. Zachovanie lignínu v prípade vzorky BC_{ST} potvrdzuje aj NMR analýza (Obr. 11C) a pík pri maxime 1405 1/cm, v oblasti charakteristickej pre C=C a CH₂ väzby, typicky sa nachádzajúcich v štruktúre lignínu. V prípade vzoriek BC_{LF} a BC_{ST} môžeme v spektre identifikovať intenzívny pík pri 2030 1/cm, v charakteristickej oblasti vibrácií väzby v molekule CO₂. V prípade všetkých vzoriek biouhlia, vidíme silnú intenzitu píku v maxime 1570 1/cm, ktorý charakterizuje vysokú koncentráciu karboxylátových (aldehydových, karboxylových, esterových) aniónov a prítomnosť dvojitej väzby C=C, typickej pre aromatické zlúčeniny. V prípade FTIR spektra vzorky BC_{BA}, sme identifikovali výrazný pík v maxime 1060 1/cm, ktorý je charakteristický pre prítomnosť Si-O väzby asociovaných ílových minerálov s biouhlím. Parsa a kol. (2019) odôvodňujú intenzitu píku charakteristickú pre prítomnosť Si-O väzby v biouhlí z červených a hnedých rias prítomnosťou oxidu kremičitého, resp. morského piesku v biomase, čo vedie aj väčšiemu obsahu popola v biouhlí. Ich výsledok korešponduje s naším, nakoľko BC_{BA} malo najväčší obsah popola zo skúmaných vzoriek.



Obr. 8 FTIR spektrá BC_{LF}, BC_{ST}, BC_{BA} v oblasti vlnočtov 400-4000 1/cm

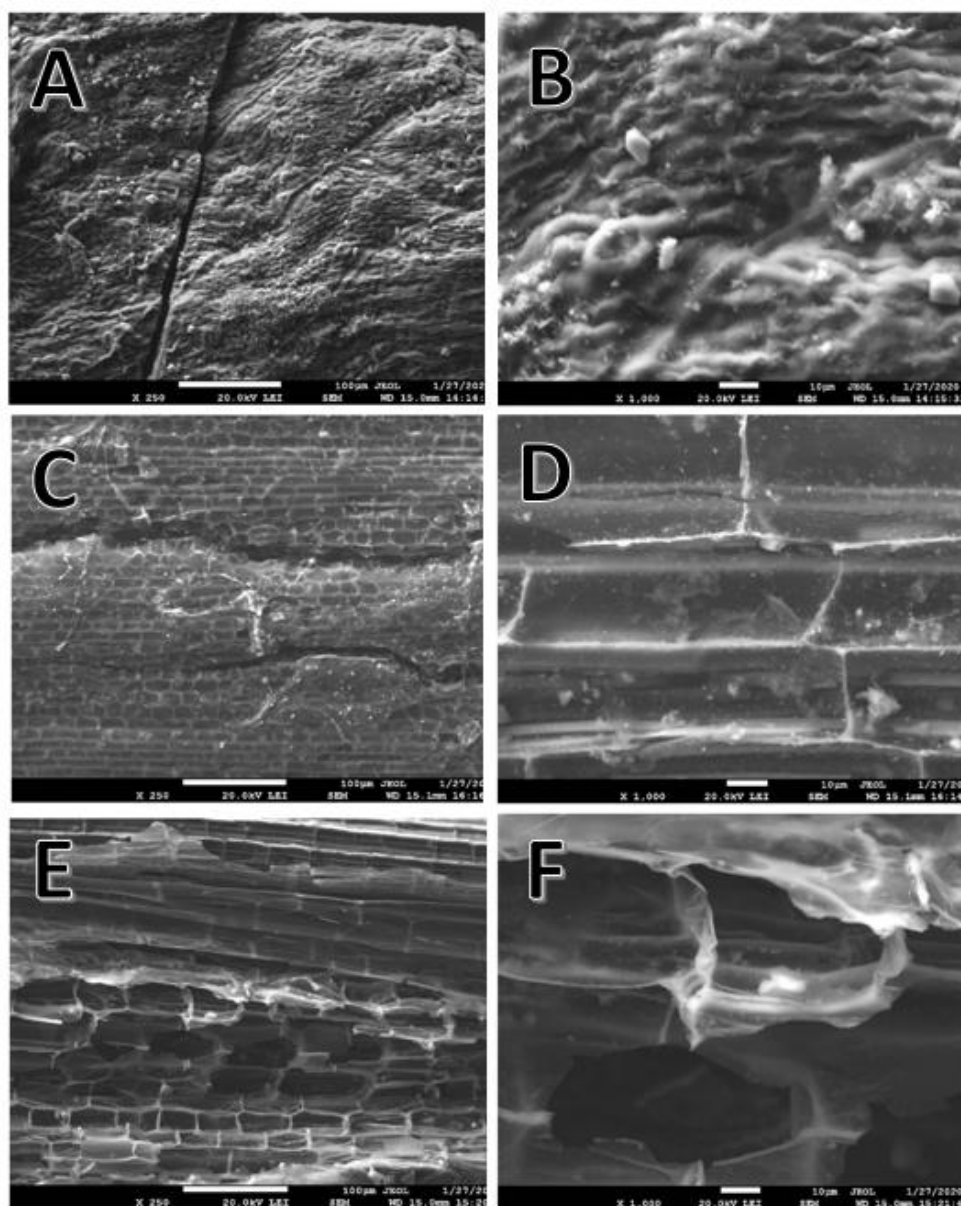


Obr. 9 ^{13}C NMR spektrá analyzovaných vzoriek BC_{LF} (A), BC_{BA} (B), BC_{ST} (C)

Výsledky jadrovej magnetickej rezonančnej spektroskopie ^{13}C v prípade všetkých troch tuhých vzoriek majú rovnaký charakter. Dominantou spektier je intenzívny pík v oblasti chemického posunu okolo δ 130 ppm, ktorý hovorí o prítomnosti uhlíka viazného v aromatických štruktúrach. Pri detailnom popise získaných NMR spektier je zrejmé, že majoritný pík BC_{ST} má na rozdiel od BC_{LF} a BC_{BA} hornú časť ľavého ramena priamkovú. Singh a kol. (2017) preukázali, že tento fenomén môže nastať, ak sa vo vzorke zachová lignín a tanín, vytvorí sa arylová štruktúra substituovaná kyslíkom alebo nastala substitúcia aromatického C kyslíkom. Na spektrách pozorujeme ešte aj dva menšie píky. Prvý v oblasti δ 30 ppm, charakteristický pre prítomnosť alkylových štruktúr a druhý v oblasti δ 230 ppm typický pre prítomnosť karbonylových a karboxylových štruktúr. Uhlík prítomný v alkylových štruktúrach predstavuje degradovateľnú časť biouhľia, ktorá v pôde pôsobí ako substrát a súčasne je zdrojom C a energie pre mikroorganizmi. Podľa Jindo a kol. (2014) je práve biouhlie pripravené pomalou pyrolýzou s obsahom degradovateľných alkylových štruktúr vhodné použiť ako pôdne aditívum, nakoľko značne zvyšuje úrodnosť pôdy.

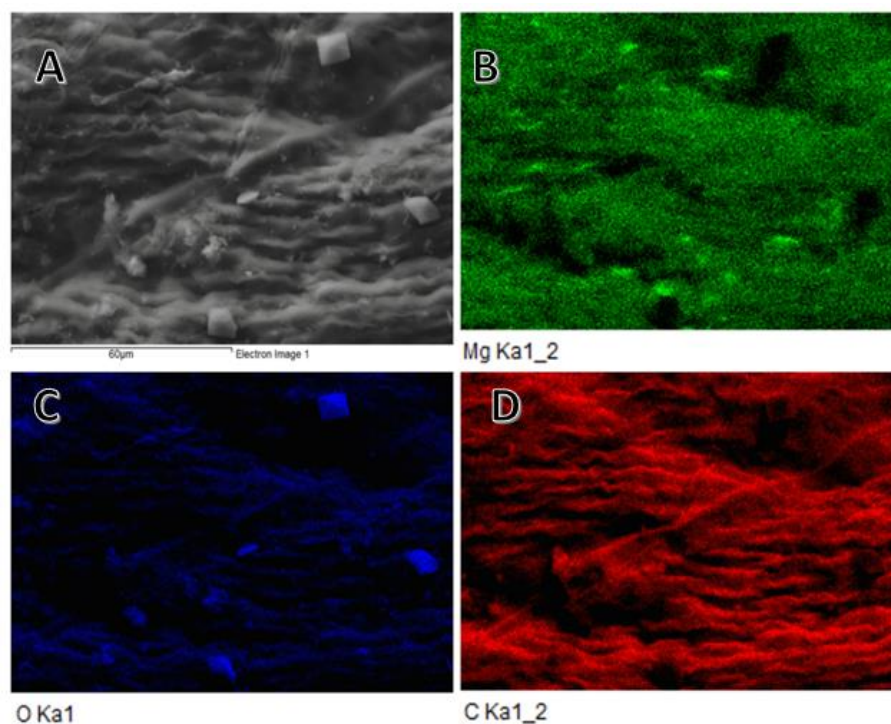
4.2 Charakterizácia morfológie a štruktúry vzoriek BC

Na základe SEM mikrosnímkov jednotlivých vzoriek BC, pri zväčšení 250× (Obr.2A,C,E) a 1000× (Obr. 2B,D,F) usudzujeme, že štruktúra BC_{ST} a BC_{LF} je značne makroporézna, zatiaľ čo BC_{BA} je skôr mikroporézneho charakteru. Porozita biouhlia je podľa Lu a Zong (2018) ovplyvnená typom biomasy, teplotou pyrolýzy a dobou zdržania biomasy v reaktore. Nakoľko boli všetky skúmané vzorky pripravené pri rovnakej pyrolýznej teplote s rovnakou dobou zdržania usudzujeme, že najväčší vplyv na ich štruktúru má práve charakter použitej vstupnej biomasy.

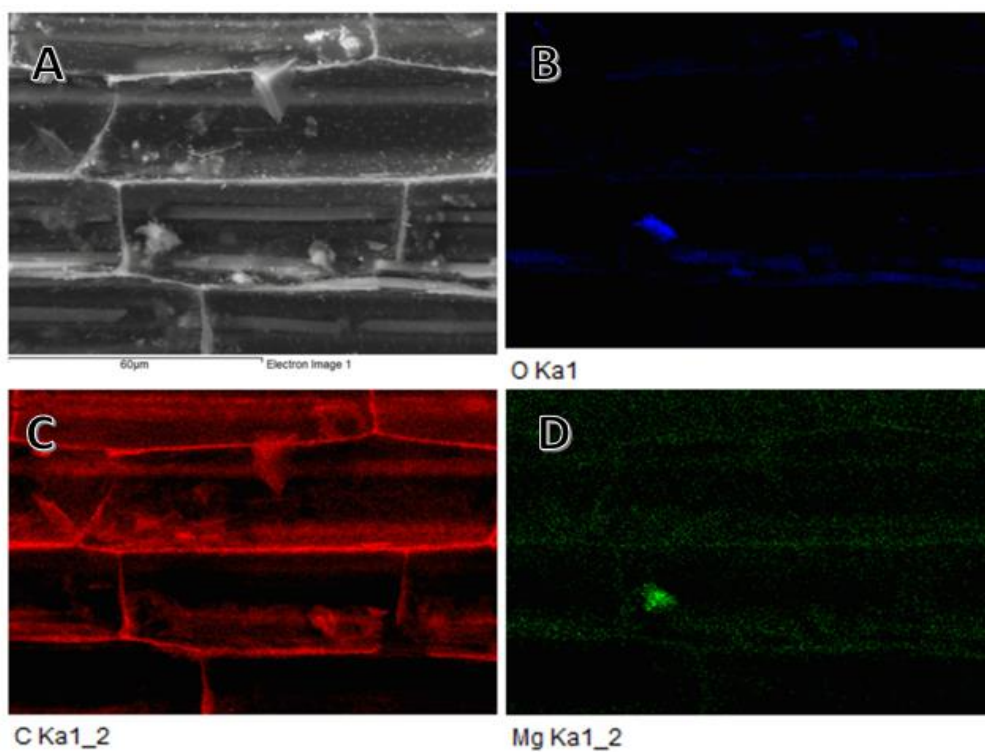


Obr. 10 SEM mikrosnímky BC_{BA} (A;B), BC_{ST} (C;D), BC_{LF} (E;F) pri zväčšení 250x a 1000x

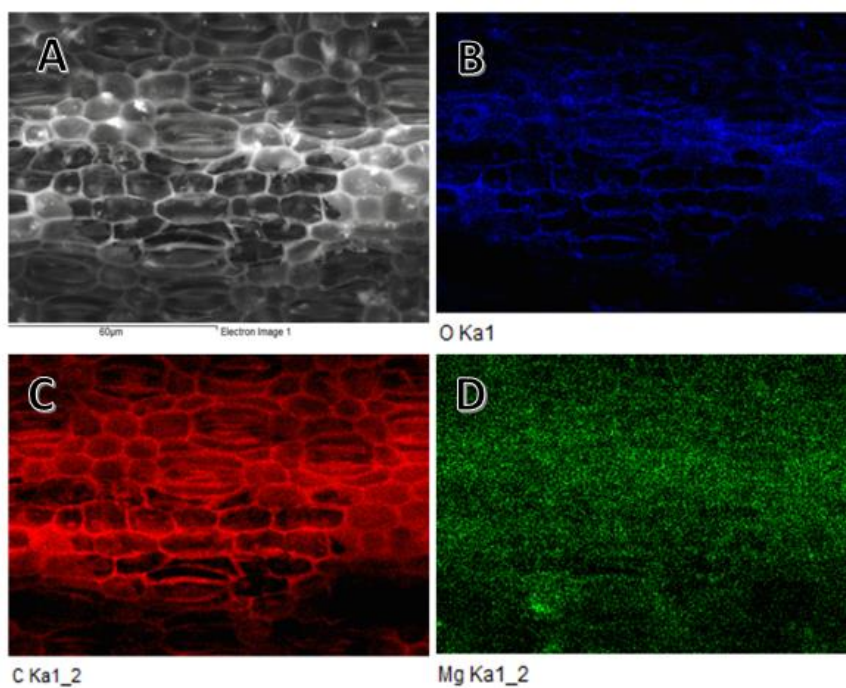
Jednotlivé vzorky biouhlia boli podrobené aj energo-disperznej röntgenovej analýze (EDX) (Obr. 11 – 13) na detailné zmapovanie ich povrchu so zameraním sa na C, O a Mg. V prípade všetkých troch vzoriek možno usúdiť dominantné zastúpenie C. V prípade vzoriek BC_{BA} a BC_{LF} sme pozorovali pomerne vysoké zastúpenie Mg. Vo všetkých troch vzorkách bol O z vybraných prvkov zastúpený minoritne, pričom v prípade BC_{ST} (Obr. 14B) sa nachádzal v najmenšom zastúpení. Na základe prekryvov Mg a O vo všetkých vzorkách možno usúdiť zastúpenie oxidov resp. oxohydroxidov Mg na ich povrchu.



Obr. 11 EDX analýza mapovania prvkov na povrchu vzorky BC_{BA} zameraná na Mg (B), O (C) a C (D)



Obr. 12 EDX analýza mapovania prvkov na povrchu vzorky BC_{ST} so zameraním na O (B), C (C) a Mg (D)



Obr. 13 EDX analýza mapovania prvkov na povrchu vzorky BC_{LF} so zameraním na O (B), C (C) a Mg (D)

4.3 Výpočet GHG_{BC}

Pre posúdenie študovaných pyrolýznych materiálov ako nástrojov pre zmiernenie dopadov klimatických zmien sme zrealizovali výpočet faktora GHG_{BC}, ktorý vyjadruje redukciiu emisií C použitím biouhlia. Pre simuláciu aplikácie biouhlia ako pôdneho aditíva sme zvolili aplikačnú dávku 10t/ha do ornej pôdy s teplotou 14,9°C a vypočítali sme potencionálny zmierňujúci vplyv študovaných vzoriek biouhlia na emisie skleníkových plynov podľa vzťahu (1) a Tab. 4. Pri výpočtoch sme z praktického hľadiska vynechali časť rovnice týkajúcej sa emisií N₂O a pre porovnateľnosť sme za F_{perm} dosadili hodnotu z tabuľky, ktorá zodpovedá rozsahu pyrolýznej teploty od 450°C-600°C. V prípade BC_{BA} sme získali najnižšiu hodnotu 13,12 tCO₂e/ha, v prípade BC_{LF} 24,68 tCO₂e/ha a BC_{ST} 25,66 tCO₂e/ha. Výsledky korešponujú s percentuálnym zastúpením organického C v jednotlivých vzorkách biouhlia ako aj s pomerom H/C_{org}. Case a kol. (2014) preukázali, že čím je pomer H/C_{org} menší, tým ma biouhlie väčšiu schopnosť adsorbovať CO₂ na povrchu. So zvyšujúcou schopnosťou adsorpcie CO₂ na povrchu rastie aj schopnosť BC sekvestrovať C a tým znižovať emisie GHG. Woolf a kol. (2021) popisali obdobné výsledky pri simulácii teoretickej aplikácie 15 000 ton biouhlia z kukuričnej stonky pyrolyzovanej pri 500°C na 1000ha pôdy, kedy bez zanedbania emisií N₂O získali GHG 29,71 tCO₂e/ha. Nakoľko bola hodnota zmierňujúceho vplyvu biouhlia na emisie skleníkových plynov navrhnutá len nedávno je početnosť publikovaných štúdií zaoberajúca sa výpočtom GHG_{BC} doposiaľ veľmi malá. Napriek tomu existuje mnoho dlhodobých výskumov, pri ktorých sa sledovalo zníženie emisií skleníkových plynov v pôdach s prídavkom biouhlia (Gaunt a Lehmann, 2007; Pokharel a kol, 2018; Zhang a kol. 2020) alebo zvýšená sekvestrácia C rastlinami, rastúcimi na pôde obohatenou o C_{org} biouhlím (Rockwood a kol. 2020; Gross a kol. 2021). V prípade nami sledovaných vzoriek BC_{ST} , BC_{LF} a BC_{BA} bude dôležité overenie predikovaných hodnôt v nádobových resp. poľných experimentoch.

5 ZÁVER

Využitie pyrolýznych materiálov ako pôdnych aditív s cieľom zníženia emisií skleníkových plynov a zvýšenia podielu organického C v agrárnych pôdach predstavuje dôležitú oblasť výskumu aplikácie konvenčných technológií (napr. pyrolýza) pri spracovaní odpadovej biomasy. Na základe uvedeného bolo hlavným cieľom predkladanej bakalárskej práce posúdenie 3 typov biouhlia vyprodukovaného z biomasy listov a stoniek pálky širokolistej a morských hnedých rias v procese pomalej pyrolýzy pri 500°C za anoxických podmienok ako nástrojov znižovania dopadov klimatických zmien a stabilizácie pôdnej organickej hmoty. Fyzikálno-chemická charakterizácia vzoriek biouhlia preukázala, že všetky vzorky majú vlastnosti typické pre biouhlie na báze rastlinnej biomasy, avšak v prípade BC_{BA} sme stanovili nižšie množstvo C_{org}, ktoré je typické pre biouhlie 2. triedy. Z výsledkov obsahu ťažkých kovov vo vzorkách ako jediné spĺňalo EBC normy BC_{LF} a možno ho označiť za biouhlie prémiovej kvality. Teoretický výpočet zmierňujúceho vplyvu jednotlivých vzoriek biouhlia preukázal, že všetky vzorky majú potenciál zmierňovať emisie skleníkových plynov pri aplikácii do pôdy. Zo získaných výsledkov možno usúdiť, že vhodnosť využitia jednotlivých vzoriek BC ako pôdneho aditíva stúpa v poradí BC_{BA}, BC_{ST} a BC_{LF}.

6 BIBLIOGRAFIA

ARIF, M. et al. (2020). Biochar; a Remedy for Climate Change. In *Environment, Climate, Plant and Vegetation Growth*. ISBN 978-3-030-49731-6 s. 151-173. Springer.

BALDOCK, J. A. (2007). Composition and Cycling of Organic Carbon in SOil. In R. Z. Marschner P., *Nutrient Cycling in Terrestrial Ecosystems. Soil Biology* ISBN 978-3-540-68026-0 (Zv. 10). Springer. doi:https://doi.org/10.1007/978-3-540-68027-7_1

BANK, W. (2010). *World Development Report 2010 : Development and Climate Change*. Waschington, DC.: World Bank. Dostupné na Internete: <https://openknowledge.worldbank.org/handle/10986/4387>

BAUMHARDT, R. et al. (2015). North American Soil Degradation: Processes, Practices, and Mitigating Strategies. *Sustainability*. ISSN 2071-1050. (Zv.7) s. 2936-2960. doi:10.3390/su7032936

BELL, M.- LAWRENCE, D. (2009). Soil carbon sequestration – myths and mysteries. *Tropical Grasslands*. ISSN 0049-4761. vol. 43 zv.4, s. 227-231. Cit. 11. 11 2021. Dostupné na Internete: https://tropicalgrasslands.info/public/journals/4/Historic/Tropical%20Grasslands%20Journal%20archive/PDFs/2009%20issue%20pdfs/Vol_43_04_2009_p227_231%20Bell%20and%20Lawrence.pdf

BLAKE, L. (2005). Acid rain and Soil acidification. In *Encyclopedia of Soils in the Environment*. ISBN 978-0-12-348530-4 (s. 1-11). doi:<https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00083-7>

BRASSARD, P., & KOL. (2016). Soil biochar amendment as a climate change mitigation tool: Key parameters and mechanisms involved. *Journal of Environmental Management*. ISSN 0301-4797. vol. 181, s. 484 - 497. doi:10.1016/j.jenvman.2016.06.063

BROWN, R. (2009). Biochar Production Technology. In J. J. Lehmann (Ed.), *Biochar for environmental management: Science and Technology*. ISBN 978-1-84-407658-1. (s. 127-

146). Cit. 25. 11 2021. Dostupné na Internete:
<http://ndl.ethernet.edu.et/bitstream/123456789/20163/1/98.pdf#page=160>

CALLENDAR, G. S. (1938). The artificial production of carbon dioxide and its influence on temperature. *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society*. ISSN 0035-9009. vol. 64, zv. 275, s. 223-240. doi:<https://doi.org/10.1002/qj.49706427503>

CASE, S. et al. (2014). Can biochar reduce soil greenhouse gas emissions from a *Miscanthus* bioenergy. *GCB Bioenergy*. ISSN 1757-1693. vol. 6, zv. 1, 76 - 89. doi:[10.1111/gcbb.12052](https://doi.org/10.1111/gcbb.12052)

CASTELLANO, M. et al. (2015). Integrating plant litter quality, soil organic matter stabilization, and the carbon saturation concept. *Global Change Biology*, ISSN 1365-2486. vol. 21, zv. 9, s. 3200-3209. doi:<https://doi.org/10.1111/gcb.12982>

CROMBIE, K., & KOL. (2013). The effect of pyrolysis conditions on biochar stability as determined by three methods. *GCB Bioenergy*. ISSN 1757-1693. vol. 5, zv. 2, s. 122-131. doi:[10.1111/gcbb.12030](https://doi.org/10.1111/gcbb.12030)

DENNING, A. (2018). Combustion to Concentration to Warming: What Do Climate Targets Mean for Emissions? Climate Change and the Global Carbon Cycle. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. ISBN 978-0-124-09548-9. Cit. 10. 11 2021. Dostupné na Internete:
<https://denning.atmos.colostate.edu/readings/Denning.Elsevier.2017.pdf>

FLEMING, J. R. (2007). Global Warming and Anthropogenic CO₂. In J. R. Fleming, *The Callendar Effect: The Life and Work of Guy Stewart Callendar (1898–1964), the Scientist Who Established the Carbon Dioxide Theory of Climate Change* (s. 66-73). American Meteorological Society. ISBN 978-1-93570-404-1. Cit. 10. 11 2021. Dostupné na Internete:
<https://b-ok.xyz/book/2143616/bf4927>

FOURIER, J. (1827). General Remarks on the Temperature of the Terrestrial Globe and the Planetary Spaces. *American Journal of Science*. ISSN 0002-9599. vol. 32, s. 1-20. doi:<https://archive.org/details/mobot31753002152103/page/n15/mode/2up>

GAUNT, J.L. – LEHMANN, J. (2008) Energy Balance and Emissions Associated with Biochar Sequestration and Pyrolysis Bioenergy Production. *Environmental Science and Technology*. ISSN 1520-5851. vol. 42, s. 4152-4158 doi: 10.1021/es071361i

GROSS, A et. al. (2021) Soil Organic Carbon Sequestration after Biochar Application: A Global Meta-Analyzisi. *Agronomy*. ISSN . vol. 11:2474. DOI: <https://doi.org/10.3390/agronomy11122474>

GUGGENBERGER, G., & KAISER, K. (2002). Dissolved organic matter in soil: challenging the paradigm of sorptive preservation. *Geoderma*, ISSN 0016-7061. vol. 113, s. 293-310. doi:[https://doi.org/10.1016/S0016-7061\(02\)00366-X](https://doi.org/10.1016/S0016-7061(02)00366-X)

GUO, Y., & KOL. (2016). Dynamics of soil organic and inorganic carbon in the cropland of upper Yellow River Delta, China. *Nature*. ISSN 1476-4687. vol 6., 36105 doi:10.1038/srep36105

HERNDL, G. - REINTHALER, T. (2013). Microbial control of the dark end of the biological pump. *Nature Geosci*. ISSN 1752-0908. vol. 6, s. 718-724. doi:<https://doi.org/10.1038/ngeo1921>

HILDEBRAND, A. (2008). *How is CLIMATE CHANGE affecting our health? A Manual for Students*. World Health Organisation Regional Office South East Asia. Dostupné na Internetu: https://www.researchgate.net/figure/The-Greenhouse-Effect_fig1_315654896

HOUGHTON, R. (2014). The Contemporary Carbon Cycle. In R. Houghton, *Treatise on Geochemistry*. eISBN 978-0-080-98300-4, s. 399-435. doi:10.1016/B978-0-08-095975-7.00810-X

HYLAND, C.- SARMAH, A. (2014). Advances and Innovations in Biochar Production and Utilization for Improving Environmental Quality. In *Bioenergy Research: Advances and Applications*. ISBN 978-0-444-69561-4, s. 435 - 446. doi:10.1016/B978-0-444-59561-4.00025-5

CHAIWONG, K. et al. (2013) Study of bio-oil and bio-char production from algae by slow pyrolysis. *Biomass and Bioenergy*. ISSN 0961-9534. vol 56, s. 600-606. DOI: 0.1016/j.biombioe.2013.05.035

CHAPPELL, A. et al. (2016). The global significance of omitting soil erosion from soil organic carbon cycling schemes. *Nature Clim Change*. eISSN 1758-6798, vol. 6, s. 187-191. doi:<https://doi.org/10.1038/nclimate2829>

INTANI, K. et al. (2018) Characterisation of biochar from maize residues produces in a self-purging pyrolysis reactor. *Bioresource Technology*. ISSN 0960-8524. vol. 265, s.224-235 DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2018.05.103>

IPCC. (2019). Climate Change and Land: an IPCC special report on climate change, desertification, land degradation, sustainable land management, food security, and greenhouse gas fluxes in terrestrial ecosystems. Dostupné na Internetu: <https://www.ipcc.ch/srccl/>

IPCC. (2021). Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press. Cit. 16. 11 2021. Dostupné na Internetu: <https://www.ipcc.ch/report/ar6/wg1/>

JACKSON, R. B. et al. (2017). The Ecology of Soil Carbon: Pools, Vulnerabilities, and Biotic and Abiotic Controls. *Annual Review of Ecology, Evolution, and Systematics*. ISSN 1545-2069. vol. 48, s. 419-445. doi:<https://doi.org/10.1146/annurev-ecolsys-112414-054234>

JANZEN, H. (2005). The soil carbon dilemma: Shall we hoard it or use it? *Soil Biology and Biochemistry*. ISSN 0038-0717. vol 38, zv. 3, s. 419-424. doi:<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2005.10.008>

JINDO, K. et. al. (2014) Physical and chemical characterization of biochars derived from different agricultural residues. *Biogeosciences*. ISSN 1726-4189. vol. 11, s. 6613 – 6621. DOI: 10.5194/bg-11-6613-2014

KLOSS, S. et al. (2012). Characterization of Slow Pyrolysis Biochars: Effects of Feedstocks and Pyrolysis Temperature on Biochar Properties. *Journal of Environmental Quality*. ISSN 1537-2537. vol. 41, s.990-1000. DOI: 10.2134/jeq2011.0070

KUZYAKOV, Y. et al. (2014). Biochar stability in soil: Decomposition during eight years and transformation as assessed by compound-specific ¹⁴C analysis. *Soil Biology and Biochemistry*. ISSN 0038-0717. vol. 70, s. 229-236. doi:<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.12.021>

KWEKU, D., et al. (2017). Greenhouse Effect: Greenhouse Gases and Their Impact on Global Warming. *Journal of Scientific Research and Reports*, ISSN 2320-0227, 17(6), 1-9. Cit. 28. 3 2022. Dostupné na Internetu: https://www.researchgate.net/profile/Maxwell-Addae/publication/323223192_Greenhouse_Effect_Greenhouse_Gases_and_Their_Impact_on_Global_Warming/links/5ab29e670f7e9b4897c5933b/Greenhouse-Effect-Greenhouse-Gases-and-Their-Impact-on-Global-Warming.pdf

LAL, R. (2004). Soil Carbon Sequestration Impacts on Global Climate Change and Food Security. *Science*. ISSN 1095-9203. vol. 304, zv. 5677, s. 1623-1627. doi:10.1126/science.1097396

LAL, R. (2015). Restoring Soil Quality to Mitigate Soil Degradation. *Sustainability*. ISSN 2071-1050. vol. 7, zv. 5, s. 5875-5895. doi:10.3390/su7055875

LAL, R. et al. (1989). Soil degradation: 1. Basic Processes. *Land degradation and rehabilitation*. ISSN 0898-5812. vol. 1, s. 51-69. doi:<https://doi.org/10.1002/ldr.3400010106>

LAL, R. et al. (2015). Carbon sequestration in soil. *Environmental Sustainability*. ISSN 2523-8922. vol. 15, s. 79-86. doi:10.1016/j.cosust.2015.09.002

LEE, S. et al. (2019). Waste to bioenergy: a review on the recent conversion technologies. *BMC Energy*. ISSN 2524-4469. vol. 1:4. doi:10.1186/s42500-019-0004-7

LEHMANN, J.- JOSEPH, S. (2009). Biochar for Environmental Management: An introduction. In *Biochar for environmental management: science and technology*. ISBN 978-1-844-07658-1. Cit. 23. 11 2021. Dostupné na Internete: <https://book.xyz/book/592492/c57315>

LI, L. et al. (2013). An Introduction to Pyrolysis and Catalytic Pyrolysis: Versatile Techniques for Biomass Conversion. In *New and Future Developments in Catalysis*. ISBN 978-0-444-53876-5. s. 173-208. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53878-9.00009-6>

LORENZ, K. et al. (2007). Strengthening the soil organic carbon pool by increasing contributions from recalcitrant aliphatic bio(macro)molecules. *Geoderma*. ISSN 0016-7061. vol. 42, s. 1-10. doi:<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2007.07.013>

LORENZ, K. et al. (2014). Biochar application to soil for climate change mitigation by soil organic carbon sequestration. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*. ISSN 1522-2624. vol. 177, zv. 5, s. 651-670. doi:<https://doi.org/10.1002/jpln.201400058>

LORENZ, K. et al. (2019). Soil organic carbon stock as an indicator for monitoring land and soil degradation in relation to United Nations' Sustainable Development Goals. *Land Degradation and Development*. ISSN 1099-145X. vol. 30., s. 824-838. doi:<https://doi.org/10.1002/ldr.3270>

LUO, Z. et al. (2019). Global subsoil organic carbon turnover times dominantly controlled by soil properties rather than climate. *Nat Commun*. ISSN 2041-1723. vol. 10:3688 doi:<https://doi.org/10.1038/s41467-019-11597-9>

MEYER, S. et al. (2017). Biochar standardization and legislation harmonization. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management*. ISSN 1822-4199, vol. 25, zv. 2, 175-191. doi:[10.3846/16486897.2016.1254640](https://doi.org/10.3846/16486897.2016.1254640)

MGBEMENE, C. A. et al. (2016). Industrialization and its Backlash: Focus on Climate Change and its Consequences. *Journal of Environmental Science and Technology*. ISSN 1735-1472. vol. 9, zv. 4, s. 301-316. doi:[10.3923/jest.2016.301.316](https://doi.org/10.3923/jest.2016.301.316)

MIKKUTA, R. et al. (2006). Stabilization of Soil Organic Matter: Association with Minerals or Chemical Recalcitrance? *Biogeochemistry*. ISSN 0168-2563. vol. 77, s. 25-56. doi:<https://doi.org/10.1007/s10533-005-0712-6>

MIZUTA, K. et al. (2015). Soil aggregate formation and stability induced by starch and cellulose. *Soil Biology and Biochemistry*. ISSN 0038-0717. vol. 87, s. 90-96. doi:<https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2015.04.011>

NATIONS, U. (1987). *Montreal Protocol on Substances that Deplete the Ozone Layer*. Montreal. Cit. 15. 2. 2022. Dostupné na Internet: <https://treaties.un.org/doc/publication/unts/volume%201522/volume-1522-i-26369-english.pdf>

NATIONS, U. (1998). *KYOTO PROTOCOL TO THE UNITED NATIONS FRAMEWORK*. Cit. 10. 11. 2021. Dostupné na Internet: <https://unfccc.int/resource/docs/convkp/kpeng.pdf>

NATIONS, U. (2015). *PARIS AGREEMENT*. Cit. 10. 11. 2021. Dostupné na Internet: https://unfccc.int/sites/default/files/english_paris_agreement.pdf

NORTON, S.-VESELÝ, J. (2003). Acidification and Acid Rain. In *Treatise on Geochemistry*. ISBN 978-0-080-53807-4. (Zv. 9, s. 367-406). doi: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/09052-6>

PARSA, M. et al. (2019) Biochars derived from marine macroalgae as a mesoporous by-product of hydrothermal liquefaction process: Characterization and application in wastewater treatment. *Journal of Water Process Engineering*. ISSN 2214-7144. vol.32:100942. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100942>

PIPÍŠKA, M.- FRIŠTÁK, V. (2020). Produkcia biouhlia. In M. Pipíška, *Biouhlie v manažmente životného prostredia*. ISBN 978-80-568-0352-2. (s. 96). SAV.

POKHAREL, P. et al. (2018). Pine sawdust biochar reduces GHG emission by decreasing microbial and enzyme activities in forest and grassland soils in a laboratory experiment. *Science of the Total Environment*. ISSN 1879-1026. vol. 625, s.1247 - 1256. doi:<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.12.343>

PULSELLI, F. M. (2008). Global Warming Potential and the Net Carbon Balance. In *Encyclopedia of Ecology* eISBN 978-0-080-91456-5. s. 1741-1746. Academic Press. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-008045405-4.00112-9>

RASHIDI, N. - YUSUP, S. (2020). A Mini Review of Biochar Synthesis, Characterization, and Related Standardization and Legislation. In *Applications of Biochar for Environmental Safety*. ISBN 978-1-78985-896-9 doi:10.5772/intechopen.92621

REHRAH, D. et al. (2014) Production and characterization of biochars from agricultural by-products for use in soil quality enhancement. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. ISSN 0165-2370. vol. 108, s. 301-309. Dostupné na internete: <https://www.ars.usda.gov/ARUserFiles/60820500/Manuscripts/2014/Man944.pdf>

RICE, C. (2005). CARBON CYCLE IN SOIL - Dynamics and Management. In *Encyclopedia of Soils in the Environment*. ISBN 978-0-12-348530-4. s. 164 - 170. doi:<https://doi.org/10.1016/B0-12-348530-4/00183-1>

RIEBEEK, H. (2011). *Earth observatory NASA*. Dostupné na Internete: The Carbon cycle: <https://earthobservatory.nasa.gov/features/CarbonCycle>

RIEDY, C. (2016). Climate Change. In R. Chris, *Blackwell Encyclopedia of Sociology*. ISBN 978-1-4051-7768-9. Sydney: Blackwell. Cit. 10. 11 2021. Dostupné na Internete: https://www.researchgate.net/publication/311301385_Climate_Change

RIEBEEK, H. (18. 11 2021). *Earth observatory NASA*. Dostupné na Internete: The Carbon cycle: <https://earthobservatory.nasa.gov/features/CarbonCycle>

ROBERTS, D.A. a kol. (2015). Biochar from commercially cultivated seaweed for soil amelioration. *Sci Rep*. ISSN 2045-2322. vol.5: 9665 DOI: <https://doi.org/10.1038/srep09665>

RODRÍGUEZ-EUGENIO, N. et al. (2018). What is soil pollution? In *Soil pollution: a hidden reality*. ISBN 978-92-5-130505-8. s. 1-41. Dostupné na internete: <https://www.fao.org/3/i9183en/I9183EN.pdf>

SHACKLEY, S. et al. (2012). Biochar, Tool for Climate Change Mitigation and Soil Management. In *Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*. ISBN 978-1-441-90852-0. s. 845-893. doi:https://doi.org/10.1007/978-1-4419-0851-3_386

SHALINI, S. et al. (2020). Biochar from biomass waste as a renewable carbon material for climate change mitigation in reducing greenhouse gas emissions—a review. *Biomass Conversion and Biorefinery*. ISSN 2190-6823. vol. 11, s. 2247-2267. doi:<https://doi.org/10.1007/s13399-020-00604-5>

SINGH, B. et al. (2012). Biochar Carbon Stability in a Clayey Soil As a Function of Feedstock and Pyrolysis Temperature. *Environmental Science and Technology*. ISSN 1520-5851. vol. 46 zv. 21, s. 11770-11778. doi:<https://doi.org/10.1021/es302545b>

SIGHT, B. et al. (2017) Biochar a guide to analytical methods. ISBN 978-1-498-76553-4. (s. 321) Dostupné na internete: <https://b-ok.xyz/book/3651556/410787>

SINGH, M. et al. (2018). Stabilization of Soil Organic Carbon as Influenced by Clay Mineralogy. *Advances in Agronomy*. ISSN 0065-2113. vol. 148, s. 33-84. doi:<https://doi.org/10.1016/bs.agron.2017.11.001>

SIX, J. et al. (2002). Stabilization mechanisms of soil organic matter: Implications for C-saturation of soils. *Plant and Soil*. ISSN 1573-5036. vol. 241, s. 155-176. doi:<https://doi.org/10.1023/A:1016125726789>

SIX, J. et al. (2004). A history of research on the link between (micro)aggregates, soil biota, and soil organic matter dynamics. *Soil and Tillage Research*. ISSN 0167-1987. vol. 79, s. 7-31. doi:<https://doi.org/10.1016/j.still.2004.03.008>

SMITH, P. et al. (2008). Impact of Global Warming on Soil Organic Carbon. *Advances in Agronomy*. ISSN 0065-2113. vol. 97, s. 1-43. doi:[https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(07\)00001-6](https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/S0065-2113(07)00001-6)

SOHI, S.- BOL, R. (2009). *Biochar, Climate Change and Soil: A Review to Guide Future Research*. CSIRO Land and Water Science Report. ISSN 1834-6618. Dostupné na Internete:

https://www.researchgate.net/publication/228656328_Biochar_Climate_Change_and_Soil_A_Review_to_Guide_Future_Research

SOHI, S. et al. (2010). A review of Biochar and its use and function in soil. In *Advances in Agronomy*. ISSN 0065-2113. Zv. 105, s. 47-82. doi:[https://doi.org/10.1016/S0065-2113\(10\)05002-9](https://doi.org/10.1016/S0065-2113(10)05002-9)

TRAN, H.N. et al. (2015) Effect of pyrolysis temperature and times on the adsorption of cadmium onto orange peel derived from biochar. *Waste Management and Research*. ISSN 1096-3669. Vol 34, zv. 2, s. 129-138. DOI: 10.1177/0734242X15615698

TYNDALL, J. (1861). On the Absorption and Radiation of heat by Gases and Vapours, and on Physical Connexion of Radiation, Absorption, and Conduction. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*. ISSN 0261-0523. vol. 151, 1-36. Dostupné na Internete: <http://web.gps.caltech.edu/~vijay/Papers/Spectroscopy/tyndall-1861.pdf>

VALLERO, D. A. (2019). Global warming potential. In D. A. Vallero, *Air Pollution Calculation* ISBN 978-0-128-14934-8. s. 180-181. Elsevier. Cit. 10. 11 2021. Dostupné na Internete: <https://b-ok.xyz/book/11147449/d8e0f5>

VENGOSH, A. (2003). Salinization and Saline Environment. In *Treatise on Geochemistry*. ISBN 978-0-080-43751-4. vol. 9. s. 1-35. doi:<https://doi.org/10.1016/B0-08-043751-6/09051-4>

VOJTILLA, S.- ŠIROKÝ PAVOL. (2009). In *Globálne otepľovanie a Klimatická zmena vo svete* (s. 5-7). O. z. ZA MATKU ZEM a Slovenská klimatická koalícia.

WANG, D. et al. (2017). Biochar additions can enhance soil structure and the physical stabilization of C in aggregates. *Geoderma*. ISSN 0016-7061. vol. 303, zv.1, s. 110-117. doi:<https://doi.org/10.1016/j.geoderma.2017.05.027>

WANG, N. et al. (2015). A Comparative study of microwave-induced pyrolysis of lignocellulosic and algal biomass. *Bioresource Technology*. ISSN 0960-8524. vol. 190, s. 89-96. doi: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.04.038>

WANG, Z. et al. (2013). Characterization and influence of biochars on nitrous oxide emission from agricultural soil. *Environmental Pollution*. ISSN 0269-7491. vol.174. s. 289-296. doi:<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.12.003>

WEART, S. R. (2003). Global warming - History. In S. R. Weart, *The Discovery of Global Warming*. 2003 Harvard University Press. ISBN 978-0-67401-157-1. s. 11-50. Cit. 10. 11 2021. Dostupné na Internete: https://books.google.sk/books/about/The_Discovery_of_Global_Warming.html?id=DyKKGnlgANIC&printsec=frontcover&source=kp_read_button&hl=en&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false

WEI, R. et al. (2020). Environmental Issues Related to Bioenergy. In *Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*. Elsevier. doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819727-1.00011-X>

WOOLF, D. et al. (2010). Sustainable biochar to mitigate global climate change. *Nature Communications*. ISSN 2041-1723. vol 1:56 doi:<https://doi.org/10.1038/ncomms1053>

WOOLF, D. et al. (2019). Biochar for Climate Change Mitigation. In R. Lal, & B. Stewart, *Soil and Climate*. ISBN 978-1-032-09476-2., s. 220-242.

WOOLF, D. et al. (2021). Greenhouse Gas Inventory Model for Biochar Additions to Soil. *Environmental Science and Technology*. ISSN 1520-5851. vol. 55, zv. 21, s.14795 - 14805. Dostupné na Internete: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acs.est.1c02425#>

YU, K.L. et al. (2017) Recent developments on algal biochar production and characterization. *Bioresource Technology*. ISSN 0960-8524. vol 246, s. 2-11. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.08.009>

ZHANG, Q. et al. (2020). Quantifying the Effects of Biochar Application on Greenhouse Gas Emissions from Agricultural Soils: A Global Meta-Analysis. *Sustainability*. ISSN 2071-1050, vol. 12, zv .8: 3436. doi:<https://doi.org/10.3390/su12083436>