



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

ČISTÍRENSKÉ KALY – SEKUNDÁRNÍ ZDROJ KONTAMINACE ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ TĚŽKÝMI KOVY

SEWAGE SLUDGE – A SECONDARY SOURCE OF ENVIRONMENTAL CONTAMINATION WITH HEAVY METALS

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Petr Sysel

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

BRNO 2023

Zadání bakalářské práce

Číslo práce: FCH-BAK1872/2022 Akademický rok: 2022/23
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany
životního prostředí
Student: **Petr Sysel**
Studijní program: Aplikovaná analytická,
environmentální a forenzní chemie
Studijní obor: bez specializace
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.**

Název bakalářské práce:

Čistírenské kaly – sekundární zdroj kontaminace životního prostředí těžkými kovy

Zadání bakalářské práce:

1. Vypracovat aktuální literární rešerši o problematice čistírenských kalů a nakládání s nimi s ohledem na kontaminaci rizikovými prvky.
2. Provést výběr vhodných analytů a zaměřit se na jejich toxicitu, zdroje a metody stanovení.
3. Analyzovat odebrané vzorky kalů z městských čistíren odpadních vod a zhodnotit vliv počtu EO na obsah vybraných rizikových prvků.

Termín odevzdání bakalářské práce: 22.5.2023:

Bakalářská práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí bakalářské práce.

Petr Sysel
student

doc. Mgr. Renata Komendová,
Ph.D.
vedoucí práce

vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá elementární stopovou analýzou kalů z čistíren odpadních vod, jako možný zdroj rizikových prvků při aplikaci na zemědělské půdy. Celkem bylo analyzováno 24 vzorků, rozdělených do dvou sad s odlišnou dobou odběru. Stanovoval se celkový obsah zinku, mědi, chromu, olova, rtuti a kadmia v čistírenských kalech, a množství rizikových prvků, které se za 24 hodin extrahuje z kalů do vody. Pro analýzu byla zvolena atomová absorpční spektrometrie. Bylo zjištěno, že rizikové prvky jsou v čistírenských kalech obsaženy v množství a pořadí Zn (254,68 – 3084,53 mg/kg) > Cu (6,18 – 961,89 mg/kg) > Cr (26,95 – 387,91 mg/kg) > Pb (0,84 – 155,30 mg/kg) > Hg (0,50 – 4,12 mg/kg) > Cd (0,06 – 2,61 mg/kg). Ve vodných výluzích bylo stanoveno až o řád nižší množství analyzovaných kovů, než byl stanoven jejich celkový obsah. Koncentrace rtuti a kadmia ve vodných výluzích byla pod limity detekce. Bylo vyhodnoceno, že rizikové prvky se v čistírenských kalech nachází v málo rozpustných sloučeninách. Z výsledků je také patrné, že koncentrace rizikových prvků v kalech nezáleží na počtu ekvivalentních obyvatel, pro které je čistírna dimenzována.

ABSTRACT

This work deals with the elementary trace analysis of sewage sludge as a potential source of risk elements when applied to agricultural land. A total of 24 samples were analyzed, divided into two sets with different collection dates. The total content of zinc, copper, chromium, lead, mercury and cadmium in sewage sludge, as well as amount of risk elements that are extracted from sludge to water in 24 hours, was determined. Atomic absorption spectrometry was chosen for the analysis. It was found that the risk elements are in sewage sludge in amounts and order Zn (254.68 – 3084.53 mg/kg) > Cu (6.18 – 961.89 mg/kg) > Cr (26.95 – 387.91 mg/kg) > Pb (0.84 – 155.30 mg/kg) > Hg (0.50 – 4.12 mg/kg) > Cd (0.06 – 2.61 mg/kg). A lower amounts of analyzed metals in the aqueous extracts than their total amounts in sludges were observed. The concentration of mercury and cadmium in the aqueous extracts was below the detection limits. It was evaluated that the risk elements in sewage sludge are found in less water soluble compounds. The results also show that the concentration of risk elements in the sludge does not depend on the number of equivalent inhabitants for which the treatment plant is dimensioned.

KLÍČOVÁ SLOVA

Čistírenský kal, rizikové prvky, zinek, měď, chrom, olovo, rtuť, kadmium, mikrovlnný rozklad, extrakce, atomová absorpční spektrometrie

KEYWORDS

Sewage sludge, risk elements, zinc, copper, chromium, lead, mercury, cadmium, microwave decomposition, extraction, atomic absorption spectrometry

SYSEL, Petr. *Čistírenské kaly – sekundární zdroj kontaminace životního prostředí těžkými kovy*. Brno, 2023. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/146151>.

Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí . Vedoucí práce Renata Komendová.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracoval samostatně, a že veškeré použité literární zdroje byly správně a úplně ocitované. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně, a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....

Petr Sysel

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych poděkoval vedoucí mé bakalářské práce doc. Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za odborné vedení a konzultace, a Bc. Romanovi Jurnečkovi za technickou podporu. Dále bych chtěl poděkovat za poskytnutí vzorků kalů v rámci projektu TAČR „Vývoj utilizační sušárny čistírenských kalů“.

OBSAH

1. ÚVOD	7
2. TEORETICKÁ ČÁST	8
2.1. Čistírenský kal	8
2.1.1. Charakterizace kalu	8
2.1.2. Zdroje rizikových prvků v kalech	8
2.2. Nakládání s kaly	9
2.2.1. Recyklace a využití	10
2.2.2. Nakládání s kaly v České republice	11
2.2.3. Legislativa a nakládání s kaly Evropské unii	16
2.3. Analýza kalů	17
2.3.1. Vzorkování	17
2.3.2. Přípravné procesy	18
2.3.3. Sušení	18
2.3.4. Drcení	18
2.3.5. Rozklady a extrakce	18
2.4. Metody stanovení rizikových prvků	19
2.4.1. AAS	19
2.4.2. AMA 254	21
2.4.3. ICP-OES	22
2.4.4. ICP-MS	22
2.4.5. Rentgenová fluorescenční spektrometrie	23
2.4.6. Elektrochemické metody	23
2.5. Rizikové prvky	23
2.5.1. Zinek	23
2.5.2. Kadmium	24
2.5.3. Olovo	24
2.5.4. Rtuť	24
2.5.5. Chrom	25
2.5.6. Měď	25
3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	27
3.1. Použité chemikálie	27

3.2.	Použité laboratorní vybavení	27
3.3.	Analyzované vzorky	27
3.4.	Úprava vzorků	28
3.5.	Stanovení celkového obsahu rizikových prvků	28
3.5.1.	Stanovení rtuti	28
3.5.2.	Mikrovlnný rozklad v lučavce královské	29
3.5.3.	Postup stanovení rizikových prvků pomocí F-AAS.....	29
3.6.	Stanovení obsahu extrahovatelného podílu rizikových prvků do vody	30
3.6.1.	Příprava vodného výluhu	30
3.6.2.	Postup stanovení rizikových prvků metodou GF-AAS.....	30
4.	VÝSLEDKY A DISKUZE	32
4.1.	Celkový obsah rizikových prvků	32
4.1.1.	Porovnání sady 1 a 2	33
4.1.2.	Vliv EO a znečištění.....	35
4.2.	Obsah podílu rizikových prvků extrahovatelných do vody	39
4.2.1.	Porovnání sady 1 a 2	40
4.2.2.	Vliv EO na znečištění.....	42
5.	ZÁVĚR	45
6.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	46
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	51

1. ÚVOD

Čistírenské kaly vznikají jako odpadní produkt při čištění odpadní vody v čistírnách odpadních vod. V kalech se tak koncentruje organický odpad z domácností, znečištění z městských odpadních vod, ale i toxické organické a anorganické látky, léčiva, bakterie, pesticidy a rizikové prvky. Za rok 2021 se v České republice vyprodukovalo celkově 196 577 tun sušiny čistírenských kalů. Jelikož se čistírenské kaly klasifikují jako nebezpečný odpad, je nutné s kaly zacházet opatrně, aby nedošlo ke kontaminaci povrchových vod a půdy nebezpečnými látkami. Z toho důvodu nelze čistírenské kaly skládkovat s komunálním odpadem, a je nutné s čistírenskými kaly nakládat jiným způsobem. Z celkového množství vyprodukovaných kalů v roce 2021, se 33,6 % veškerých kalů uplatnilo v zemědělství aplikací na zemědělskou půdu, a 41,7 % jako příměs do kompostů [1]. Oproti spalování kalů s dalším nebezpečným odpadem je kompostování ideální způsob jak čistírenský kal, který je bohatý na organický uhlík, dusík a fosfor, znovu využít a recyklovat. Kromě nutrientů, potřebných pro růst rostlin, se do půdy přidáváním kalů dostávají i přítomné toxické látky [2]. Jednou ze skupin toxických látek, která se v čistírenských kalech hojně vyskytuje, a má stanovené limitní koncentrace v legislativě České republiky, jsou rizikové prvky. Rizikové prvky jsou skupina prvků, které mají významný negativní vliv na růst a vývoj nejen člověka, ale i dalších živočichů a rostlin. Mezi tyto prvky se řadí některé kovy, například měď, zinek, chrom, kadmium, rtuť, nikl, i nekovy, konkrétně arsen. I přes to, že se zinek nebo měď řadí mezi esenciální prvky, přijímáním vysokých koncentrací rizikových prvků může docházet k poškození jater, ledvin, nervové soustavy, ke vzniku rakoviny nebo předčasnému úmrtí [3]. Do lidského těla se mohou dostávat různými způsoby. Rizikové prvky z čistírenských kalů se do lidského těla nedostávají přímo, nýbrž jsou akumulovány v částech zemědělských rostlin, které člověk konzumuje. Mobilita a dostupnost těchto prvků pro rostliny je v životním prostředí dána především rozpustností ve vodě, kdy sloučeniny s rizikovými prvky, které jsou ve vodě rozpustné, se mnohem snadněji dostávají skrz kořenový systém do rostlin. Rizikové prvky, které v přírodě zůstávají v inertních sloučeninách, nepředstavují tak vysoké riziko. Práce studuje odvodněný čistírenský kal jako možný zdroj kontaminace půd rizikovými prvky, stanovuje jejich obsah a pozoruje rozdíly v koncentracích mezi dvěma ročními obdobími. Zároveň porovnává celkový obsah a vodou extrahovatelný podíl rizikových prvků [4].

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Čistírenský kal

Čistírenský kal vzniká jako odpad během čištění odpadní vody v čistírnách vod. Obsahuje veškerý odpad, který se dostane do odpadní vody. Z toho důvodu jsou zdroje znečištění vody i kalu stejné. Čistírenské kaly obsahují vysoké množství vody, organických látek, dusíkatých sloučenin a mikroorganismů. Díky tomu lze čistírenské kaly používat jako efektivní hnojiva. Přítomnost rizikových prvků, farmaceutických látek a pesticidů v čistírenských kalech však často takové využití znemožňuje [2].

2.1.1. Charakterizace kalu

Jedná se o suspenzi ve zbytkové vodě po čištění, ve které je 0,5 až 7 % sušiny. Velikost částic suspenze bývá často větší než 0,1 mm. Až 60 % sušiny kalu se skládá z netoxických organických sloučenin a sloučenin fosforu a dusíku. Rizikové prvky a další toxické látky bývají zastoupeny v koncentracích až 1000 mg/kg sušiny. Z rizikových prvků je to především zinek, olovo, měď, chrom, kadmium, rtuť a arsen. Mezi toxické organické látky v kalech patří polychlorované bifenyly, polycyklické aromatické uhlovodíky, pesticidy a polyfenoly. Ve stopovém množství se v kalech nachází i anorganické sloučeniny křemíku, hliníku, vápníku nebo hořčíku. V kalech lze najít některé mikroorganismy, například bakterie *Pseudomonas*, *Flavobacterium* nebo *Nitrosomonas* [2], [5]. Proměnlivost složení a vlastností čistírenských kalů způsobují například plánované odstávky a čištění ČOV, které ovlivní následnou kvalitu vypouštěného kalu, intenzivní srážkové události, kdy může docházet ke splachům látek z různých ploch do odpadních vod. Zároveň však v jednotné kanalizaci může srážková voda zvětšovat celkový objem odpadních vod, a tím snižovat koncentrace odpadních látek. Proměnlivost se může projevovat i v rámci ročních období, například v oblastech se sezonní turistikou, nebo u závodů zpracovávajících sezonní potraviny [4].

Tabulka 1: Přibližný obsah nutrientů v čistírenských kalech [4]

Nutrient	Tekutý kal [% ze sušiny]	Odvodněný kal [% ze sušiny]
Celkový dusík	0,4 – 12,3	1,1 – 5
Amoniakální dusík	0,8 – 4	0,7 – 1,4
Fosfor	0,4 – 5,4	0,5 – 5,5
Vápník	0,5 – 40	1,5 – 16,8
Draslík	0,02 – 1,4	0,1 – 1,2
Hořčík	0,01 – 2,7	0,1 – 2,5
Sodík	0,04 – 1,2	0,1 – 0,8

2.1.2. Zdroje rizikových prvků v kalech

Do čistírenských kalů se rizikové prvky dostávají z městských a průmyslových odpadních vod. Do městských odpadních vod se kovy dostávají během srážkové činnosti, kdy se částice kovů, usazené z atmosférické depozice na povrchu silnic, splachují do městské kanalizace. Tyto kovové částice se uvolňují do okolí během otěrů kovových součástí dopravních prostředků,

především brzdových kotoučů. Jejich opotřebením bylo stanoveno na 10,5 mg/km pro přední brzdy, a 5,13 mg/km pro zadní brzdy [6]. Do motorových olejů se běžně přidává zinek, který také přispívá k emisím při otěrech. Částice kovů se z povrchu aut splachují při deštích nebo v mycích linkách. Odpadní voda z mycích linek, která se vypouští do městských odpadních vod, je významným znečišťovatelem nejen rizikovými prvky, ale i dalšími chemikáliemi, například povrchově aktivními látkami [7].

Průmyslové odpadní vody jsou nejvíce znečišťovány metalurgickým, elektrotechnickým a strojírenským průmyslem, například při galvanickém pokovování, výrobě slitin a zpracování kovů nebo jako splachy z průmyslových areálů. Kovy se taky mohou dostávat do odpadních vod během zpracování kůže, papíru a textilií [2]. Pro každý průmysl jsou stanoveny odlišné limitní koncentrace emisí rizikových prvků do odpadních vod, které se většinou pohybují v řádech mg/l. Současné povolené limity a podrobnější informace jsou uvedeny v Nařízení vlády č. 401/2015 Sb. Nařízení vlády o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových vod a odpadních vod, náležitostech povolení k vypouštění odpadních vod do vod povrchových a do kanalizací a o citlivých oblastech [8]. Dále se kovy dostávají do povrchových vod, a následně i odpadních ze špatně zajištěných skládek, kdy dochází k průsakům do půdy a okolních vod.

Domácnosti odpadní vody znečišťují zejména zinkem a mědí, avšak jejich příspěvek je v porovnání s průmyslovými odpadními vodami zanedbatelný. Zinek i měď jsou esenciální kovy vyskytující se i potravinách. Korodující měděné, případně pozinkované potrubí také přispívá ke zvýšeným koncentracím. Emise ostatních rizikových prvků jsou v porovnání s jinými zdroji minimální.

Dalším zdrojem těchto kovů mohou být také emise ze spalovacích procesů. Do městské odpadní vody tak mohou dostat např. splachem z dopravních komunikací a jejich okolí. Obsah rizikových prvků v benzínu se pohybuje v koncentracích nižších než 0,01 mg/l. V ČR bylo za rok 2021 celkově spotřebováno 131 389 500 tun benzínu [9]. Při koncentracích 0,01 mg/l by to znamenalo roční emise rizikových prvků do ovzduší spalováním benzínu až 1,3 kg. Emise ze spalovacích procesů nejsou díky moderním technologiím čištění spalin významným zdrojem znečištění [10].

V potrubí kanalizace se mohou rizikové prvky společně s pevnými částicemi a dalším znečištěním usazovat a vyvářet sedimenty/nánosy v potrubí. V nich se můžou rizikové prvky dlouhodobě akumulovat a postupně při změně podmínek uvolňovat. Předpokládá se, že sedimenty z kanalizací jsou největším zdrojem olova a rtuti v odpadních vodách. V takovém případě současná koncentrace rizikových prvků v kalych může být důsledkem historických emisí [6], [11].

2.2. Nakládání s kaly

Aby se čistírenské kaly daly využít v zemědělství nebo pro energetiku, musí podstoupit nutné úpravy. Základním krokem úpravy kalů, který se provádí s většinou vyprodukovaných kalů, je snížení obsahu vody mechanicky nebo sušením. Vedlejším produktem mechanických metod je voda, která se recirkuluje při čištění odpadních vod. Mechanické metody, například pásový lis nebo kalolis, odvodní kaly na obsah sušiny mezi 15 % až 40 %. Pro zahušťování kalů lze využít i flotaci či odstředování. Vysoušením kalů můžeme dosáhnout obsahu sušiny až 95 %.

Dalším krokem je biologická úprava, která se dělí na anaerobní stabilizaci a kompostování. Při anaerobní stabilizaci dochází k úbytku těkavých látek od 40 % až 50 %. Zároveň se snižuje obsah patogenů a zlepšuje se pach kalů. Proti tomu kompostování je aerobní proces, jehož produkt lze použít pro hnojení půd. Optimalizace kompostování je náročnější, vyžaduje vhodnou teplotu, dobu trvání, správné provzdušnění a poměr uhlíku a dusíku. Poslední možností úpravy je termická úprava, která se provádí spalováním nebo mokrou oxidací. Spalováním se snižuje obsah organických látek. Kal se spaluje za vysoké teploty a produktem je popel o hmotnosti 20 % až 50 % ze sušiny kalu. Na druhou stranu je potřeba zařízení na čištění plynných spalin. Mokrý oxidací snižuje obsah organických látek oxidací, hydrolyzou a tepelným rozkladem za vysoké teploty a tlaku [12], [13].

2.2.1. Recyklace a využití

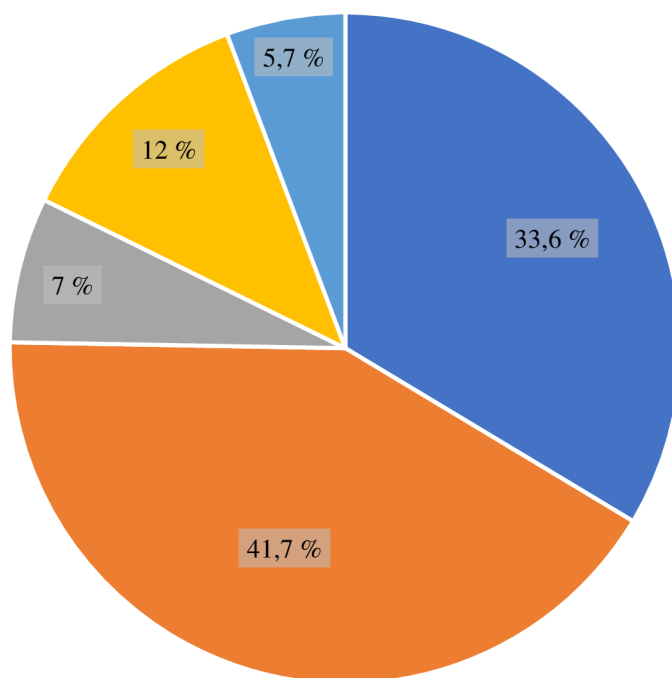
Kaly po úpravě většinou obsahují 30–50 % anorganických sloučenin a až 70 % organických sloučenin. Celkový obsah dusíku se pohybuje okolo 3,4 – 4 % a obsah fosforu mezi 0,5 – 2,5 %. Nejčastěji se upravené kaly využívají v zemědělství na hnojení půdy, díky vysokému obsahu organických látek. Obvykle však mají kaly nízký obsah fosforu a dusíku, a proto nejsou nejkvalitnějším hnojivem. Aby se čistírenské kaly mohly v zemědělství používat, je nutné přísně sledovat jejich složení, aby nedošlo ke kontaminaci půdy toxickými látkami. Jedním z možných způsobů zpracování čistírenských kalů je vermikompostování. Touto metodou se sice snižuje obsah organického uhlíku, ale fosfor se stává více biodostupný. Zároveň se snižuje poměr uhlíku ku dusíku a koncentrace rizikových prvků a tím se upravený kal stává lepším hnojivem [12].

Díky svému složení jsou čistírenské kaly i vhodným rekultivačním materiálem pro porušené půdy. Porušenými půdami můžou například být půdy z okolí těžebních oblastí, erodované půdy, opuštěné zemědělské plochy nebo antropogenně znečištěné půdy ve městech. Na poškozených půdách jsou špatné podmínky pro růst rostlin důsledkem nedostatku dusíku, fosforu, organických látek, a dalších esenciálních látek, nebo nepříznivými fyzikálními vlastnostmi půdy, například hodnotou pH. Organické látky obsažené v kalech zlepšují především fyzikální vlastnosti, zadržování vody a funkci mikroorganismů. Nutrienty, jako jsou fosfor, dusík a draslík, jsou v kalech obsaženy v organické formě a díky tomu dochází k postupnému uvolňování živin do půdy. Při používání čistírenských kalů pro rekultivaci půdy je nutné dbát na opatření, aby rekultivace neměla spíše negativní ekologický dopad. V čistírenských kalech jsou kromě živin koncentrovány i látky s nepříznivým vlivem na rostliny, jako například rizikové prvky, hliník, a některé pesticidy. Z toho důvodu je důležité sledovat kvalitu kalů použitých pro rekultivaci a vyhodnotit možná rizika pro ochranu lidského zdraví a životního prostředí. V legislativě nejsou stanoveny podmínky používání kalů pro rekultivaci, proto se hlavně odkazuje na předpisy pro používání čistírenských kalů na zemědělské půdy. Kaly pro rekultivaci se hodnotí z pohledu dostupnosti, kde a kolik se produkuje kalu, v jaké je podobě a jak se skladuje, a z pohledu kvality. Hodnocení kvality probíhá jako analýza kalů podle českých technických norem, kdy se stanovuje obsah sušiny a ztráta žiháním, pH a konduktivita, obsah organických látek, celkový, dusičnanový i amoniakální dusík, dostupný a celkový obsah fosforu, koncentrace draslíku a rizikových prvků jako jsou zinek, měď, nikl, chrom, olovo a další, obsah uhličitanu vápenatého a výskyt patogenů [4].

Pokud kaly po úpravě nevyhovují požadavkům na použití v zemědělství, ani pro rekultivaci půd, lze kaly spalovat. Spalování přináší možnost energetického využití kalů za vzniku popelu. Moderní spalovny s fluidním ložem vyžadují podpůrné palivo pouze při zahájení provozu, a dále umožňují spalování kalů bez potřeby podpůrného paliva. Za určitých podmínek můžeme s kaly spalovat i komunální odpad. Během spalování je nutné použít systémy pro čištění spalin, aby se snížilo množství emisí do ovzduší na minimum. Vzniklý popel, pokud se pro něj nenajde další využití, můžeme za zmenšení objemu vypálit do ekologicky inertního materiálu. Z tohoto produktu můžeme vyrábět stavební materiály, a tím se vyhneme skládkování popela. Tato technika se nazývá vitrifikace, a vyžaduje vyšší teploty než spalovací teplota kalu. Proto je tato technologie velmi energeticky náročná, a málo se používá [13], [14].

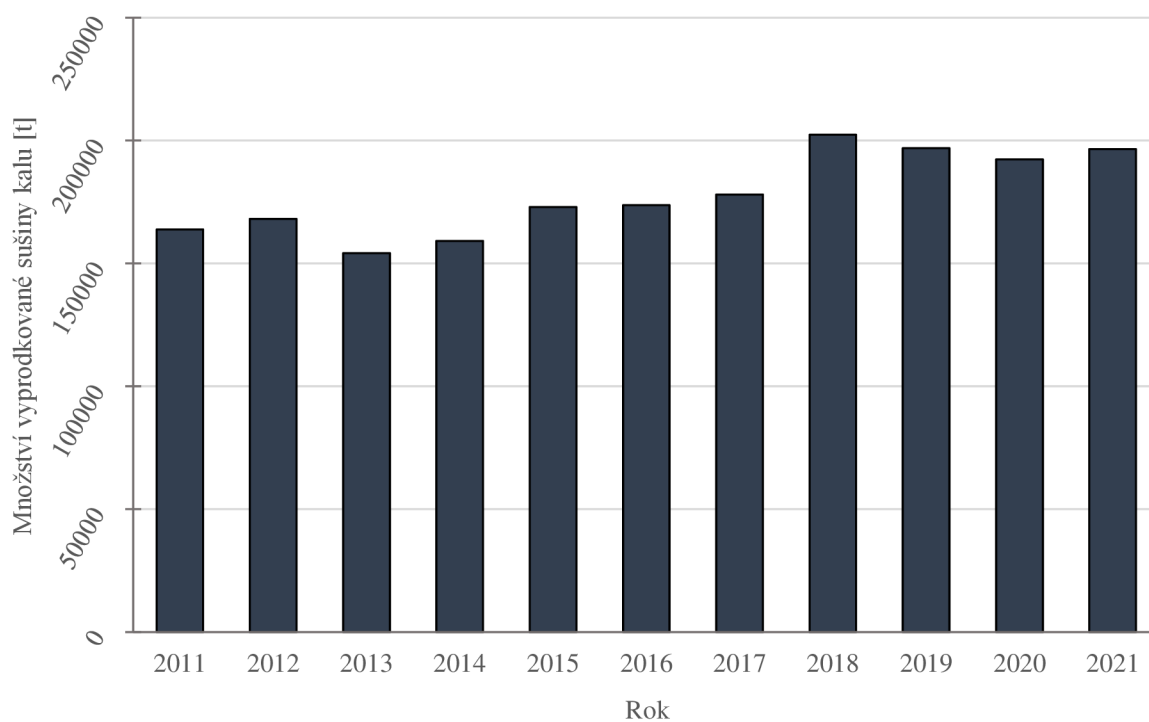
2.2.2. Nakládání s kaly v České republice

Nakládání s čistírenskými kaly v České republice se řídí Zákonem č. 541/2020 Sb. o odpadech [3] a vyhláškou č. 273/2021 Sb. o podrobnostech nakládání s odpady [15]. Neupravené čistírenské kaly se řadí jako ostatní odpad, a musí se s nimi nakládat jako s nebezpečným odpadem. Úprava kalů musí probíhat v čistírně odpadních vod, která jej vyprodukovala, nebo v zařízení na úpravu kalů. Použité postupy na úpravu kalů musí splňovat technické požadavky stanovené vyhláškou ministerstva. V České republice se za rok 2021 vyprodukovalo celkem 196 577 tun sušiny kalů [1]. Pro likvidaci kalů se používají především čtyři způsoby, nejčastěji jde o kompostování a využití v zemědělství, následně pak skládkování a spalování. Ostatní metody zpracování čistírenských kalů se v České republice používají pouze omezeně. V roce 2021 bylo v České republice celkem 2861 čistíren odpadních vod, a jejich počet každoročně roste [1], [16 – 25].

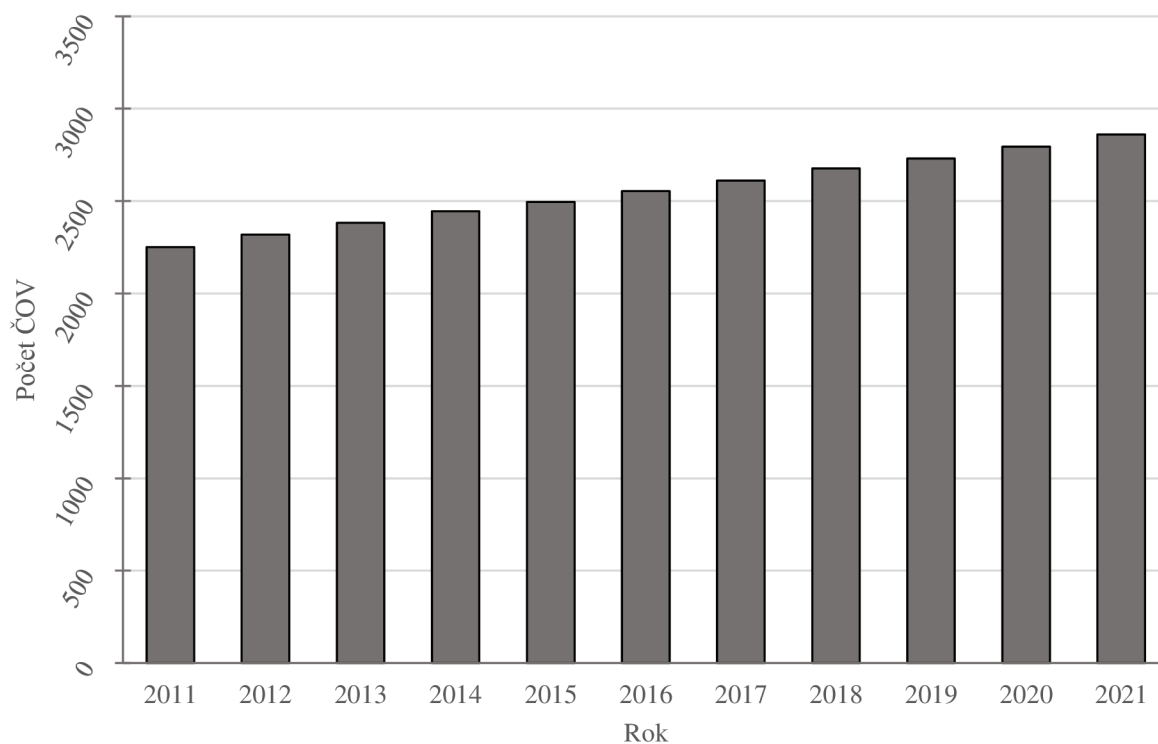


■ zemědělství ■ kompostování ■ skládkování ■ spalování ■ ostatní

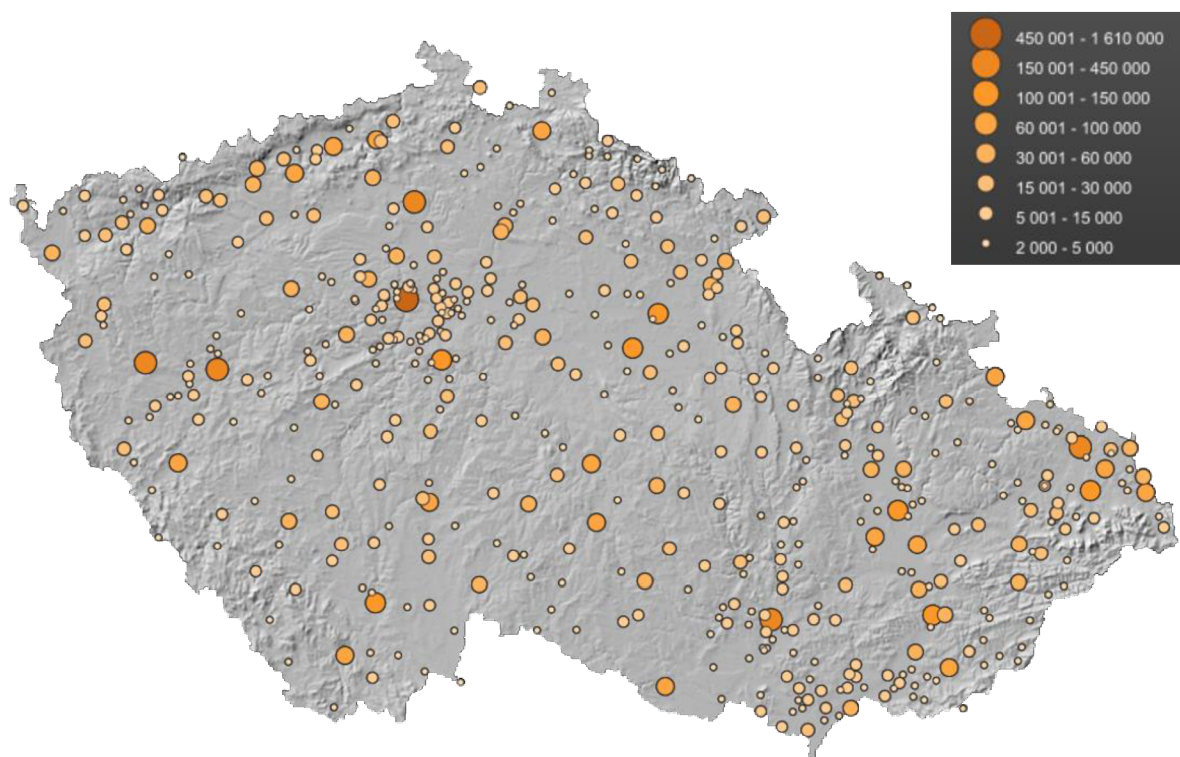
Graf 1: Způsoby zneškodňování kalů v ČR v roce 2021 [1]



Graf 2: Množství vyprodukovaného kalu v ČR [1], [16 – 24]



Graf 3: Počet čistíren odpadních vod v ČR [1], [16 – 24]



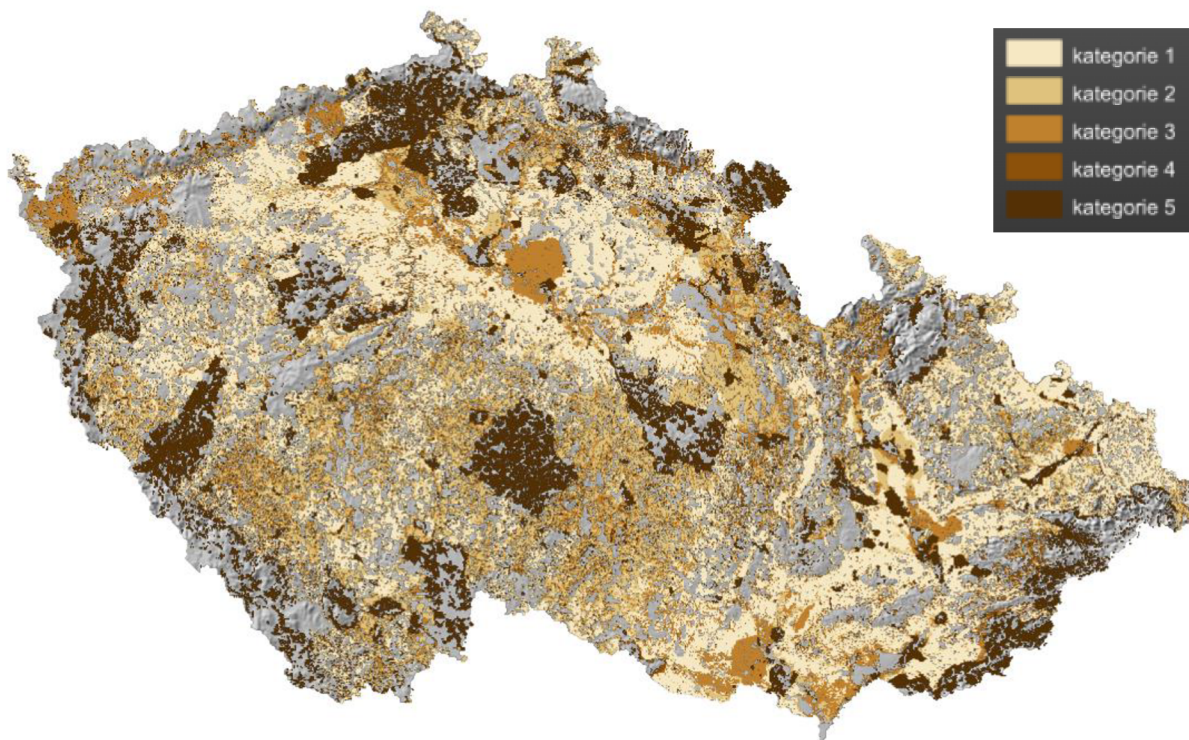
Obrázek 1: ČOV v ČR podle počtu EO – 2017 [26]

Pro použití kalů na zemědělské půdy je provozovatel čistírny odpadních vod povinen provést úpravu kalů, anebo je předat do zařízení na úpravu kalů. Použitím kalů se nesmí zhoršit kvalita zemědělské půdy, ani povrchových a podzemních vod v okolí. Upravené kaly se nesmí používat na půdy v chráněných územích, veřejných a rekreačních plochách. Na zemědělské půdy se smí používat kaly, které splňují technické podmínky úpravy a limitní hodnoty koncentrací nebezpečných látek. Čistírenské kaly se nesmí používat na zemědělských půdách, na kterých by koncentrace rizikových látek po aplikaci kalů překročila preventivní hodnoty. O používání čistírenských kalů na zemědělské půdy rozhoduje Ústřední kontrolní a zkušební ústav zemědělský. Příloha k vyhlášce č. 273/2021 Sb. [15] stanovuje mezní koncentrace rizikových prvků v čistírenských kálech pro jejich využití v zemědělství. Hodnoty jsou uvedeny v Tabulce 2 [3], [27], [28].

Tabulka 2: Limitní a preventivní koncentrace rizikových prvků

Prvek	Limitní koncentrace v kálech [15] [mg/kg sušiny]	Preventivní koncentrace na zemědělských půdách [27] [mg/kg sušiny]
Cd	5	0,5
Cr	200	90
Cu	500	60
Pb	200	60
Zn	2500	120
Hg	4	0,3

V rámci projektu TAČR „Mapování podmínek pro efektivní, bezpečné a environmentálně příznivé využití čistírenských kalů“ byla vytvořena mapa [26], která souhrnně ukazuje vhodné oblasti pro aplikaci kalů na zemědělské půdy, viz. Obrázek 2. Mapa je rozdělena do 5 kategorií, od nejvhodnějších půd (kategorie 1) až po nevhodné půdy pro aplikaci kalů (kategorie 5). Vhodnost půdy pro aplikaci kalů byla vyhodnocena na základě chráněných oblastí, ochranných pásem, záplavových území a zranitelných oblastí. Mapa nebere v potaz fyzikálně chemické vlastnosti půd a kalů, jako je pH půdy, obsah rizikových prvků a toxických látek. Mapa také porovnává produkci čistírenských kalů, a technologie jejich zpracování napříč ČR.



Obrázek 2: Půdy vhodné pro aplikaci kalů [26]

Podle vyhlášky č. 273/2021 Sb. [15] čistírenské kalý spadají mezi nebezpečné odpady, a z toho důvodu se nesmí běžně skládkovat. Čistírenské kalý je možné krátkodobě uchovávat ve speciálních kontejnerech či nádržích, před jejich další úpravou. Takové kontejnery a nádrže musí zabránit kontaktu s povrchovými a srážkovými vodami, aby nedocházelo k úniku kalů a jejich výluhů. Kalý se místo skládkování zpracovávají ve spalovnách nebezpečného odpadu, nebo v zařízeních pro materiálové a energetické zpracování odpadů. Kalý z čistíren lze klasifikovat i jako biologicky rozložitelné odpady. Zpracovávají se i v zařízeních pro nakládání s biologicky rozložitelným odpadem, jako jsou kompostárny, vermikompostárny a bioplynové stanice. Pro zpracování se používají aerobní i anaerobní procesy, a většinou dochází ke kombinaci kalu s dalším biologicky rozložitelným odpadem [3], [15].

V České republice se nakládáním s nebezpečnými odpady zabývá i firma Millenium technologies. Zabývá se zplyňováním odpadů z nemocnic, chemického průmyslu, kalů z ČOV a nerecyklovatelného odpadu. Zplyňování probíhá v plazmových reaktorech, kde dochází k rozkladu organických látek a tavení anorganických. Z pevného podílu z reaktoru vzniká vitrifikační inertní materiál, který lze recyklovat ve stavebnictví. Zároveň vzniká směs syntézního plynu a nečistot, která se musí před čištěním ochladit. Během chlazení lze vyrábět energii parními turbínami. Směs plynů se pak musí vyčistit od sloučenin síry, chloru a popílku a zbyde čistý syntézní plyn. Syntézní plyn lze použít pro výrobu vodíku, energie, anebo motorových paliv Fisher-Tropschovou syntézou [29].

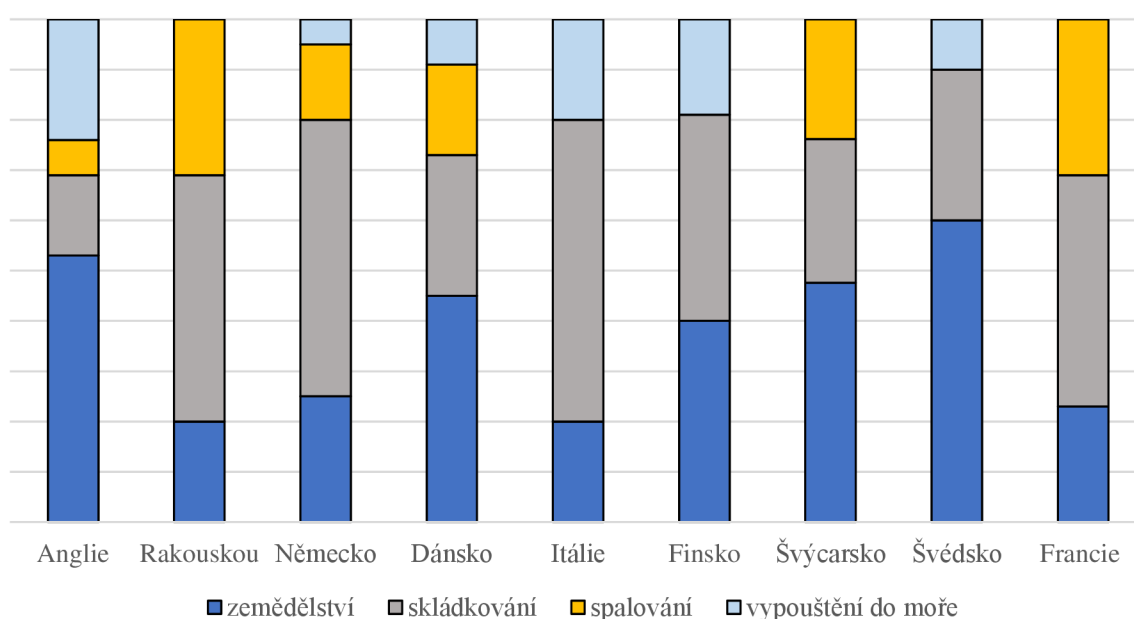
2.2.3. Legislativa a nakládání s kaly Evropské unii

V Evropské unii jsou podmínky, při kterých můžeme aplikovat čistírenské kaly na zemědělské půdy, stanoveny Směrnicí o čistírenských kalech [30]. Směrnice stanovuje limitní koncentrace rizikových prvků v čistírenských kalech, a limitní koncentrace rizikových prvků v zemědělských půdách. Členské státy jsou následně povinné tyto limity převzít do vlastní legislativy, tak jak jsou dané směrnicí, anebo přísnější. Analýza kalů by podle Evropské směrnice měla zahrnovat měření sušiny a organických látek, pH, obsah dusíku a fosforu a koncentrace kadmia, mědi, zinku olova, chromu a rtuti. Analýza půdy, na kterou bude kal aplikován, by měla zahrnovat stanovení pH a koncentrace rizikových prvků. Limitní koncentrace prvků jsou uvedeny v Tabulce 3. Směrnice neuvádí limity pro žádné další nebezpečné látky. Zpracování kalů a jejich zneškodňování probíhá podobným způsobem jako v ČR. Některé přímořské státy vypouští čistírenské kaly do moře. Způsoby využití a likvidace kalů v evropských státech jsou znázorněny v Grafu 4.

Tabulka 3: Limitní koncentrace rizikových prvků v kalech a půdě [30]

Prvek	Limitní koncentrace v kalech [mg/kg sušiny]	Limitní koncentrace v půdě [mg/kg sušiny]
Cd	20–40	1–3
Cr*	-	-
Cu	1000–1750	50–140
Pb	750–1200	50–300
Zn	2500–4000	150–300
Hg	16–25	1–1,5

* Rada EU stanoví tyto mezní hodnoty později, na základě návrhů, které předloží Evropská komise



Graf 4: Způsoby zneškodnění kalů v EU v roce 2020 [31]

2.3. Analýza kalů

Organické a těkavé látky v kalech se stanovují určením ztráty ze sušiny žiháním. Žihá se při 550 °C a rozdílem hmotností před a po žihání se určí celkové množství spalitelných a těkajících látek. Látky, které jsou nespalitelné, se vysuší a následně rozpustí ve směsi minerálních kyselin. Získaný roztok lze pak analyzovat instrumentálními metodami, například atomovou absorpční spektrometrií nebo ICP-MS [2].

2.3.1. Vzorkování

Prvním krokem každé analýzy je vzorkování, jehož kvalita ovlivňuje výsledky celé analýzy. Před odběrem vzorku se musí naplánovat a stanovit cíle analýzy, kterých je potřeba dosáhnout. Díky odlišným postupům zpracování čistírenských kalů na různých ČOV mají kaly různé fyzikální vlastnosti, a proto na jejich odběr nelze použít jeden univerzální postup. V praxi se nejvíc osvědčilo používat jednoduché přístroje a postupy. Před samotným odběrem vzorku je nutné, aby veškeré odběrové přístroje a vzorkovnice, které přijdou do kontaktu s kalem, byly vyčištěné, a nedocházelo tak ke kontaminaci vzorků. Pro veškeré analýzy, kromě určení stopových organických látek, se pro odvodněné čistírenské kaly používají vzorkovnice z polyethylenu, polykarbonátu, polypropylenu nebo skla, díky své chemické stabilitě. Podle látek, které plánujeme ve vzorcích analyzovat, je potřeba vybrat vhodný materiál, aby nedocházelo k sorpci analytu na stěny vzorkovnice, nebo desorpci částic vzorkovnice do vzorku. Obecně se pro analýzu rizikových prvků volí vzorkovnice z polypropylenu. Polyethylenové vzorkovnice nejsou vhodné pro stopové analýzy některých kovů, jako například rtuti. V Tabulce 4 jsou uvedeny vzorkovače vhodné pro odběr odvodněných čistírenských kalů. Všechny uvedené zařízení se snadno sterilizují, a jsou vhodné pro odběr vzorků pro stopovou analýzu kovů.

Tabulka 4: Vybraná odběrová zařízení a jejich vlastnosti [5]

Odběrové zařízení	Vzorkovací otvor [mm]	Délka vzorku [cm]	Maximální hloubka odběru [m]
Dutchův nebo Edelmanův vrták	40–200	10–15	5–10
Žlábkový vzorkovač	40–200	10–15	3
Žlábkové dláto	10–60	30–100	0,5 – 10
Vzorkovač rašeliny	25	50	<10
Vzorkovač pro těkavé látky (bez volného prostoru)	15–40	5–20	<10
Lopatka s vyššími bočnicemi	150–300	20	<1
Tenkostěnný trubkový vzorkovač (Shelby tube sampler)	50–100	25–90	<1

Vzorky odvodněných kalů bývají většinou příliš objemné na to, aby se s nimi přímo pracovalo v laboratořích, a proto je nutné vzorek při odběru zmenšit. Postup na zmenšování vzorku je popsán v kapitole 2.3.2. Analýzu je vhodné provádět co nejdříve od odběru vzorku, s co nejkratší dobou skladování. Pro každý druh analytu je maximální doba skladování odlišná.

Pro stanovení kovů se doporučuje vzorky skladovat v hermeticky uzavřených polyethylenových nebo skleněných nádobách po dobu maximálně jeden měsíc. Sušením nebo lyofilizací se může měnit uspořádání vazeb kovů ve sloučeninách, a tím znemožnit odlišení jednotlivých sloučenin [5] [32].

2.3.2. Přípravné procesy

Velké množství odebraného vzorku je nutno před úpravou rozdělit. Metody dělení se provádí buď ručně, nebo mechanicky. V laboratorním prostředí jsou upřednostňovány mechanické metody, jelikož jsou spolehlivější při dělení. Nejčastější ruční metodou dělení je vytvoření kónické hromady a následná kvartace, kterou lze provádět již při odběru vzorku. Tím získáme množství vzorku, se kterým se v laboratoři snadněji manipuluje. Velké množství vzorku se na rovné a čisté ploše důkladně promíchá, například převrácením lopatou, a potom se nakupí do kónické hromady, která se následně rozdělí na stejně velké čtvrtiny. Dvě protilehlé čtvrtiny se odstraní, a proces se znovu opakuje se zbylou půlkou vzorku, dokud se nedosáhne požadovaného množství [33].

2.3.3. Sušení

Vzorek kalů se dále suší na vzduchu při laboratorní teplotě, v sušárně s teplotou do 40 °C, nebo v lyofilizátoru. Produktem sušení je vzorek vhodný pro drcení a mletí. Aby sušení probíhalo efektivně, je nutné větší agregáty ve vzorku rozdrobit. Kaly se suší ve vhodném nádobí, aby nedocházelo ke kontaminaci vzorku nebo absorpci vlhkosti ze vzorku. Doporučuje se vzorek rovnoměrně rozprostřít do vrstvy silné 2 cm až 3 cm. Pro rozklad vzorku v lučavce královské se preferuje sušení vzorku volně na vzduchu nebo v sušárně [33].

2.3.4. Drcení

Pro dosažení přesných výsledků je důležité vzorky homogenizovat. Vysušené vzorky čistírenských kalů se homogenizují drcením a mletím. Vzorky se můžou drtit manuálně pomocí třecí misky s tloučkem, nebo v laboratorních mlynech. V laboratořích se na přípravu vzorku nejčastěji používají kolové, oscilační nebo kulové mlýny. Pro rozklad lučavkou královskou a stanovení stopových prvků je doporučená velikost částic rozemletého vzorku menší než 500 μm. Velikosti částic pro jednotlivá stanovení jsou dále specifikovány v normě ČSN EN 16179. Pro analýzu kovů ve vzorcích kalů je důležitý správný výběr materiálu mlýnu, aby při mletí nedocházelo ke kontaminaci, a také vhodné postupy čištění mezi zpracováním jednotlivých vzorků [33].

2.3.5. Rozklady a extrakce

Podle normy ČSN EN 16179 - Kaly, upravený bioodpad a půdy – Návod pro úpravu vzorků [33] se na celkový rozklad kalů k analýze kovů používá roztok lučavky královské. Jedná se o směs kyseliny chlorovodíkové a kyseliny dusičné v poměru 3:1. Kaly se mohou rozkládat dvěma způsoby. První možností je rozklad varem pod zpětným chladičem, filtrací a doplněním na konkrétní objem. Metoda je ale časově náročná, a proto byla nahrazena mikrovlnným rozkladem. Mikrovlnný ohřev nám umožňuje lepší regulaci teploty. Pro mikrovlnný rozklad se doporučuje rozkládat 0,5 g až 1 g suchého vzorku při teplotě 175 ± 5 °C. Rozkladná směs by se měla ohřívat rychlostí 10 °C/min až 15 °C/min a doba rozkladu trvat (10 ± 1) min.

Kromě lučavky královské se pro celkový rozklad s mikrovlnným ohřevem používá ještě směs kyseliny dusičné a kyseliny fluorovodíkové v poměru 1:7. Při použití kyseliny fluorovodíkové však ten to postup vyžaduje speciální opatření [33].

Dále lze čistírenské kaly extrahovat například do vody, roztoku chloridu vápenatého, dusičnanu amonného nebo dusičnanu sodného. Tyto extrakce se používají pro určení uvolnitelnosti rizikových prvků do půdy, povrchových a podzemních vod. Univerzálním extrakčním roztokem pro stanovení mobility prvků je 0,01 mol/l roztok chloridu vápenatého. Je považován za ideální extrakční roztok pro určení přístupnosti prvků a molekul pro rostliny. Pro extrakci na 1 g suchých a rozemletých kalů připadá 10 ml extrakčního roztoku. Extrakce probíhá na třepačce při 20 °C po dobu 3 až 6 hodin. Nevýhodou jsou nízké koncentrace extrahovaných prvků, a tím potřeba použití metod stopové analýzy [34].

2.4. Metody stanovení rizikových prvků

Pro stanovení rizikových prvků, se v praxi nejčastěji využívají spektrální metody, jako atomová spektrometrie, rentgenová fluorescenční spektrometrie nebo hmotnostní spektrometrie. Tyto metody umožňují měření rizikových prvků v koncentracích stanovených legislativou. Pro stopovou analýzu kovů ve vzorcích je důležité pracovat v čisté laboratoři a používat ultračistou vodu na veškeré práce se vzorky. Metody musí být selektivní, s vysokou citlivostí. Důležité je i jakým způsobem je potřeba upravit vzorek před analýzou. Uvedené metody analyzují kovy v kapalných vzorcích. Některé metody umí přímo analyzovat i pevné vzorky, většinou je ale potřeba pevné vzorky vhodně rozložit. Čistota chemikálií, jejich spotřeba a cena jsou dalšími parametry, které je nutné zhodnotit při výběru vhodné metody. Na stanovení nižších koncentrací je v některých případech možné použít i některé elektrochemické metody, nejčastěji voltametrii. Výhodou elektrochemických metod jsou jejich nižší pořizovací a provozní náklady [35], [36], [37].

Tabulka 5: Limity detekce vybraných metod

Metoda	sub-ppb	ppb	ppm	0,1 %
F-AAS			✓	✓
GF-AAS		✓	✓	✓
ICP-OES			✓	✓
ICP-MS	✓	✓	✓	
XRF			✓	✓
voltametrie	✓	✓	✓	

2.4.1. AAS

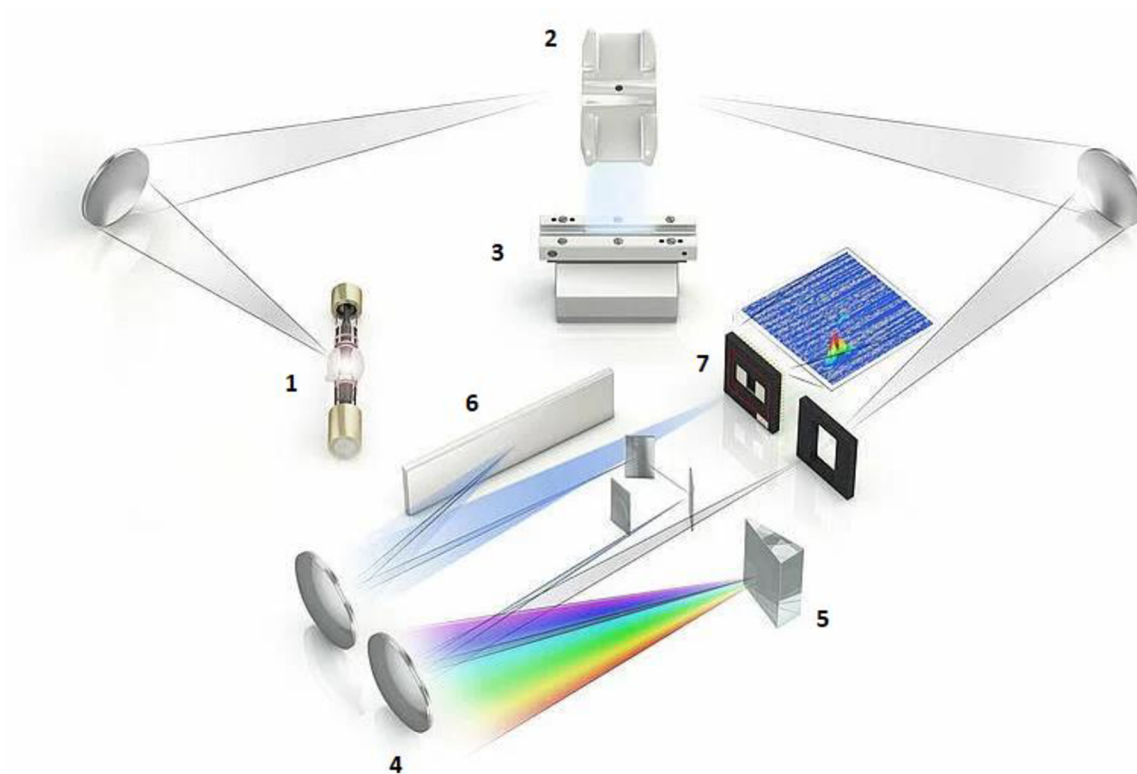
Principem atomové absorpční spektrometrie je měření absorpce záření volnými atomy. Atomy, na rozdíl od molekulární spektrometrie, mají spektrum nespojité. Čárové spektrum je způsobeno tím, že veškerá energie záření interaguje pouze s valenčními elektrony a žádná se neztratí na rotačně vibračních energetických stavech jako v molekulách. Každý prvek má specifické spektrum absorbovaného záření, podle kterého lze prvek identifikovat. Podle Lambert-Beerova zákona je koncentrace prvku přímo úměrná absorpci záření. Pro dosažení intenzivního záření o specifických vlnových délkách se používají výbojky s dutou katodou.

Katoda je vyrobena z prvku, který stanovujeme, a emituje záření o stejných vlnových délkách, které jsou daným prvkem absorbovány. Moderní přístroje, jako ContrAA 800D (Analytik Jena), používají jako zdroj záření xenonovou výbojku, která emituje spojité záření přes celé měřené spektrum. Abychom mohli provádět analýzu, potřebujeme, aby se prvky ve vzorku nacházely v atomárním stavu. Toho docílíme atomizací vzorku v plameni nebo elektrotermickou atomizací. Pro atomizaci v plameni se nejčastěji používá směs vzduchu a acetylenu, kyslíku a acetylenu, nebo oxidu dusného a acetylenu. Každá směs plynů hoří při odlišných teplotách uvedených v Tabulce 6.

Tabulka 6: Teploty hoření směsí plynů [38]

Směs plynů	Teplota hoření [°C]
Vzduch – Acetylen	2100–2400
Kyslík – Acetylen	3050–3100
Oxid dusný – Acetylen	2600–2800

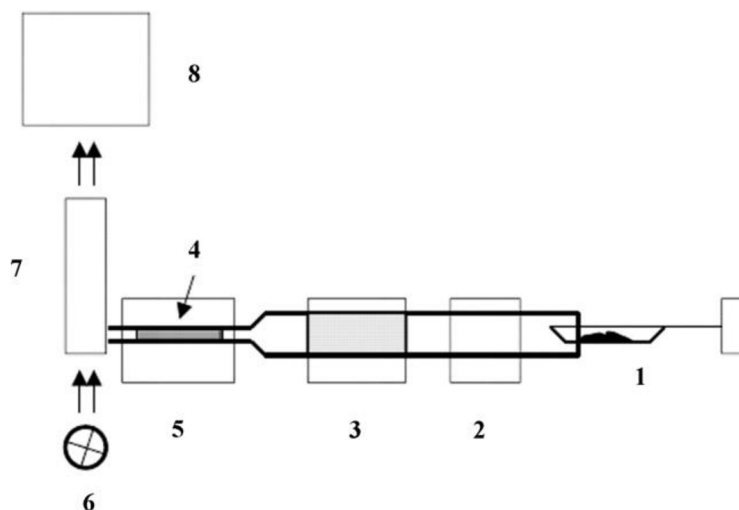
Vyšší teplota usnadňuje rozklad vzorků a jejich atomizaci. Pro elektrotermickou atomizaci se využívají grafitové kyvety, které jsou vyhřívány elektrickým proudem. Grafitová kyveta musí být v inertní argonové atmosféře, aby v přítomnosti kyslíku neshořela. Teplota kyvety je řízená programem, kdy na začátku dochází k sušení vzorku v kyvetě pod bodem varu rozpouštědla. Následně dochází k pyrolýze za vyšších teplot a rozkladu organických sloučenin. Pro usnadnění pyrolýzy se používají modifikátory matric, například dusičnan hořečnatý nebo palladium. Atomizace probíhá za teplot až 3000 °C kdy velmi rychle proběhne atomizace prvků a měření. Elektrotermická atomizace je velmi efektivní, a má nižší detekční limity než atomizace plamenem, ale celý proces je výrazně pomalejší. Zároveň vyžaduje pouze malé množství analytu, nejméně 10 µl. Duální AAS ContrAA 800D kombinuje obě tyto metody do jednoho přístroje, a tím umožňuje měřit obsah prvků ve vyšších i stopových koncentracích. Přístroj ContrAA 800D používá pro měření absorbance polychromátor s CCD detektorem. CCD (charged-couple device) je polovodičová součástka, která umožňuje měřit intenzitu záření ve dvourozměrném poli na základě fotoelektrického jevu. Detektor je schopný měřit malé rozpětí vlnových délek na 100 pixelech. To umožňuje měření více vlnových délek souběžně. Selektivně tak můžeme stanovit kovy i některé nekovy (až 70 prvků) v koncentracích až 0,1 µg/kg [39], [38], [40].



Obrázek 3: Schéma ContrAA 800D: 1. xenonová výbojka, 2. grafitová kyveta, 3. hořák, 4. dvojice monochromátorů, 5. hranol, 6. Echelle mřížka, 7. CCD detektor [41]

2.4.2. AMA 254

Atomový absorpční spektrometr AMA 254 (Altec) je přístroj pro stanovení rtuti v pevných i kapalných vzorcích. Spektrometr zvýšenou teplotou rozkládá vzorek a odpařuje rtuť, která se selektivě zachytí na zlatém amalgamátoru. Ostatní látky vzniklé při rozkladu jsou před vstupem do amalgamátoru úplně oxidovány, a kyselé látky jako sírany nebo dusičnany zachyceny, aby nepoškodily amalgamátor. Zakoncentrovaná rtuť se zvýšením teploty vypudí z amalgamátoru, a páry rtuti jsou unášeny nosným plynem k detektoru. Jako zdroj záření se používá nízkotlaká rtuťová výbojka s charakteristickou vlnovou délkou 253,65 nm. Záření je detekováno polovodičovou UV diodou. Nosným plynem je stlačený kyslík. Přístroj je schopný detekovat množství rtuti o hmotnosti 0,5 – 600 ng ve dvou dynamických rozsazích. Orientační limit detekce se uvádí 0,1 ng rtuti [42], [43].



Obrázek 4: Schéma analyzátoru AMA 254: 1. lodička se vzorkem, 2. rozkladná pec, 3. kolona s katalyzátorem, 4. amalgamátor, 5. vyhřívání amalgamátoru, 6. rtuťová výbojka, 7. optika, 8. detektor [44]

2.4.3. ICP-OES

Na rozdíl od atomové absorpční spektrometrie měří optická emisní spektrometrie intenzitu záření emitovaného excitovanými atomy. Pro excitaci valenčních elektronů v atomech se využívá argonového plazmatu, tvořeného vysokofrekvenční elektromagnetickou indukci. Argonové plazma má dostatečnou energii na atomizaci molekul, a excitaci elektronů s vysokou excitační energií. Kapalné vzorky jsou do plazmatu přiváděny pomocí zmlžovače. Ten zajistí, aby do plazmatu proudily malé kapky vzorku, které se snadno odpaří, atomizují a excitují. Pro detekci záření emitovaného atomy se používá polychromátor s diodový polem jako detektor. Uspořádání hořáku se spektrometrem může být radiální, tj. emise záření se měří kolmo na osu hořáku, anebo axiální, kdy se měří záření v ose hořáku. Dnešní přístroje umožňují měření v obou uspořádáních. ICP-OES umožňuje rychlou simultánní analýzu až 70 prvků, analýza nevyžaduje velké objemy vzorků, a detekční limity se pohybují v mg/kg [36], [39].

2.4.4. ICP-MS

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem umožňuje ultrastopovou analýzu kovů a některých metaloidů. Atomy se ionizují v argonovém plazmatu, vázaném vysokofrekvenční elektromagnetickou indukci. Indukčně vázané plazma není vhodným iontovým zdrojem pro analýzu organických látek, protože se v plazmatu rozkládají, naopak je vhodným zdrojem pro prvkovou analýzu. Pro detekci iontů se používají kvadrupólové analyzátoři, analyzátor doby letu, anebo více hmotnostních detektorů v tandemovém uspořádání. Prvky se od sebe odlišují podle poměru jejich hmotnosti a nábojů. Metoda umožňuje rychlou simultánní analýzu více prvků, má široký lineární dynamický rozsah a možnost rozlišit jednotlivé izotopy prvků. Díky těmto vlastnostem má široké uplatnění při analýze potravin, kovů, hornin, zdravotnického materiálu a také v environmentální analýze [36], [45].

2.4.5. Rentgenová fluorescenční spektrometrie

XRF dokáže rychle a s vysokou citlivostí stanovit většinu prvků periodické soustavy. Principem XRF je měření spektra sekundárního rentgenového záření, které se generuje ozářením vzorku ze zdroje rentgenového záření. Každý prvek má vlastní specifické spektrum, podle kterého ho lze identifikovat. Metoda není vhodná pro analýzu lehkých prvků, a proto se XRF významně uplatňuje při analýze kovů v půdách a horninách, je však nutné počítat s vlivem matrice [36], [37], [38].

2.4.6. Elektrochemické metody

Elektrochemické metody pro stanovení rizikových prvků jsou rychlejší a náklady na analýzu ekonomicky výhodnější než spektrální metody. Mezi tyto metody patří potenciometrie, amperometrie a voltametrie. Nejnižší limity detekce z těchto metod má voltametrie, a proto je na stanovení kovů ve vodných vzorcích nejvhodnější elektrochemickou metodou. Měřit lze v různém uspořádání, například pulzní voltametrie, cyklická voltametrie nebo stripping voltametrie. Základním principem voltametrie je měření procházejícího proudu vzorkem při konstantním napětí. Výsledkem je graf závislosti proudu na napětí [37].

2.5. Rizikové prvky

Kovové prvky s vysokou relativní hmotností a toxicitou se v praxi označují jako těžké kovy. Kromě těžkých kovů se mezi rizikové prvky řadí i některé polokovy, například arsen. I přes jejich přirozený výskyt v přírodě, k expozici rizikovými prvky dochází převážně z antropogenních zdrojů, především průmyslu a městských odpadních vod. Emise rizikových prvků se dostávají do půdy, ovzduší i vod, včetně povrchových. V odpadních vodách se nejčastěji pozorují prvky jako zinek, olovo, měď, chrom, kadmium, nikl, arsen a rtuť. Vykazují vysokou toxicitu i přes jejich nízké koncentrace, a proto je nutné monitorovat jejich výskyt a zabránit únikům odpadních vod do životního prostředí. Rizikové prvky se většinou v organismech akumulují, nejsou biodegradabilní a některé mají potenciální karcinogenní vlastnosti [46], [47], [35].

2.5.1. Zinek

Zinek je esenciální biogenní prvek. V zemské kůře je jedním z nejvíc zastoupených prvků. Zinek je tak rozšířený, že ho ve stopovém množství najdeme ve vzduchu, vodě i potravinách. Jedná se o neušlechtilý kov, a proto velmi ochotně reaguje s kyselinami a velmi snadno se oxiduje za vzniku oxidu zinečnatého, který chrání kov před další korozí. Díky těmto vlastnostem se v průmyslu používá při pokovování a ochraně před korozí, výrobě baterií a elektroniky. Do odpadních vod se proto dostává z průmyslu při výrobě mosazi nebo gumy, z chemikálií obsahujících zinek, i z domácností jako součást kosmetických přípravků nebo aerosolu z deodorantů. Nejčastěji se vyskytuje ve sloučeninách jako chlorid zinečnatý, oxid zinečnatý, síran zinečnatý a sulfid zinečnatý. Toxicita zinku je v porovnání s ostatními rizikovými prvky nízká, a proto se používá i v zemědělství jako součást fungicidů [6], [47], [48].

2.5.2. Kadmium

Kadmium se v zemské kůře nachází především jako oxid, chlorid, síran a siřičitan kademnatý. Průmyslově se kadmium získává jako vedlejší produkt při výrobě zinku, olova či mědi, a své uplatnění nachází zejména při výrobě baterií, pokovování a výrobě barviv. Další uplatnění má při výrobě amalgámů, slitin a plastů. Kadmiu se člověk vystavuje konzumací ryb a rostlinných produktů pocházejících ze znečištěných oblastí, kouřením cigaret a používáním barev na sklo a keramiku s obsahem kadmia. Do městských odpadních vod se dostává ze splachů ze silnic a z mytí aut. Do ovzduší se kadmium dostává z hutnického průmyslu a spalováním fosilních paliv a odpadů. Kadmium se do organismu může dostávat orálně, nebo inhalačně jako kadmiový prach. Krátkodobá inhalační expozice má za následek plicní podráždění, případně bolesti hrudníku a hlavy. Chronická inhalační a orální expozice vede k hromadění kadmia v ledvinách a následnému onemocnění. Mezi další příznaky expozice patří bolesti hlavy a hrudníku, nevolnost, chronická bronchitida, plicní otok a možná smrt. Kadmium se řadí mezi karcinogeny typu B1, pravděpodobný lidský karcinogen. Na zvířatech byla dokázána zvýšená pravděpodobnost rakoviny plic po dlouhodobé inhalační expozici kadmiem [7], [47], [49].

2.5.3. Olovo

Olovo se v minulosti používalo jako stavební materiál, barvivo, aditivum do pohonných hmot (tetraethylolovo), pro výrobu pájek a munice, potrubí na rozvod vody, výrobu konzerv a dekorační účely. Po prokázání toxických vlastností olova se od roku 1980 začalo nahrazovat méně toxickými kovy. Dodnes se olovo používá pro výrobu akumulátorů a odstiňování gama záření. Do prostředí se olovo stále dostává spalováním fosilních paliv, těžbou a z průmyslu. Sekundární znečištění odpadních vod olovem může být způsobováno uvolňováním z nánosů sedimentů v kanalizacích. Olovo se v sedimentech akumulovalo z emisí z minulosti, jako například používáním tetraethylolova v motorových benzínech, nebo ze starých olovených potrubí. Současné imise olova tak nemusí odpovídat měřeným koncentracím v čistírenských kalech [6]. Olovo vstupuje do organismu orálně, inhalačně i absorpcí kůží. Při vyšších teplotách olovo vytváří toxické výpary. Při krátkodobé expozici se projevují příznaky jako anorexie, insomnie, anémie, poškození ledvin, Burtonova linie nebo třes. Zasaženými orgány jsou oči, centrální nervový systém a ledviny. Vzácně dochází k otravám z olova po olovené munici z ručních střelných zbraní. Pro savce bylo dokázáno, že pokud je matka vystavena vyšším koncentracím olova, může docházet k distribuci olova skrz mateřské mléko, a tím k expozici dítěte. Vystavení vyšším koncentracím olova u dětí dochází k poruchám vývoje nervové soustavy. Zatím nebyla stanovena bezpečná koncentrace expozice olova pro děti. Olovo je řazeno jako karcinogen B2, možný lidský karcinogen, z důvodu nedostatku relevantních dat. Pro zvířata jde o potvrzený zvířecí karcinogen [47], [50].

2.5.4. Rtuť

Rtuť je stopový prvek, který se v přírodě přirozeně vyskytuje. Za normálních podmínek je elementární rtuť kapalná, s nízkou teplotou varu. Má vysokou tenzi par za normálních podmínek, a proto se rtuť do organismu dostává zejména inhalací výparů a absorpcí výparů kůží. Ve sloučeninách se vyskytuje v oxidačním stavu I+ a II+ a tvoří chloridy, oxidy, sulfidy a je schopná reagovat s organickými látkami za vzniku organortuťnatých sloučenin.

Nejnebezpečnější sloučeniny rtuti jsou především ve vodě rozpustné rtuťnaté soli, například chlorid rtuťnatý a dusičnan rtuťnatý, a organické sloučeniny, především methylrtuť, produkovaná mikroorganismy v přírodě. Rtuť se používá při výrobě sodíku. Dříve se používala jako náplň teploměrů, nebo v podobě amalgámu v zubních plombách. Dnes se od jejího používání upouští, anebo je přímo zakázána používat. Stejně jako olovo, jsou zdrojem rtuti v odpadních vodách historické emise rtuti, které se akumulovaly v sedimentech v kanalizaci. Dalším potenciálním zdrojem mohou být zubní ordinace, které ještě používají amalgámové zubní plomby [6].

Při inhalaci výparů rtuti se neprojevují žádné akutní příznaky. Páry rtuti se lépe rozpouští v krvi a krevní plazmě než ve vodě, a proto se až 80 % veškeré inhalované rtuti v organismu akumuluje a příznaky se projevují se zpožděním. Dlouhodobá expozice parám rtuti poškozuje nervový systém a může mít za následek neuropsychické poruchy, například insomni, ztrátu paměti, anorexii a podrážděnost. Akutní inhalační expozice může vést k dušnosti, a intersticiální pneumonitidě, vedoucí k smrti [51]. Rtuťnaté soli, především chlorid rtuťnatý, jsou neurotoxické a způsobují poškození ledvin. Chlorid rtuťnatý je nejedovatější anorganickou sloučeninou rtuti a je klasifikován jako karcinogen třídy C, možný lidský karcinogen. Zároveň má negativní účinky na mužskou plodnost a může způsobit dědičné genetické poškození. Elementární rtuť se v krvi oxiduje, a vytváří tak nebezpečné rtuťnaté soli. Oxidaci rtuti v krvi lze zabránit alkoholem, který oxidaci výrazně zpomaluje [52].

2.5.5. Chrom

Chrom je biogenní prvek, vyskytující se ve stopovém množství v organismech. Toxicita chromu závisí na jeho oxidačním čísle. Pro elementární chrom není toxicita vysoká. Sloučeniny s chromem v oxidačním stavu VI jsou vysoce toxické a karcinogenní. Elementární chrom je na vzduchu stálý a nepodléhá korozi, proto se používá pro výrobu slitin, především nerezové oceli. Dále se používá pro galvanické pokovování, výrobu některých červených barviv, ochranu dřeva a kůže nebo barvivo ve sklářství. Dlouhodobá expozice sloučeninám chromu vede k poškození jater, ledvin a dýchacího ústrojí. Do odpadních vod se sloučeniny chromu dostávají z papírenského a metalurgického, zpracováním kůže a celulózy. Chrom v oxidačním stavu III není tolik nebezpečný, a jeho sloučeniny jsou zdrojem chromu pro živé organismy. Šestimocný chrom je mnohem více toxický a akumuluje se v organismech v játrech a ledvinách, při expozici inhalačně i v plicích. Všechny sloučeniny šestimocného chromu, které jsou ve vodě rozpustné, jsou potvrzeným lidským karcinogenem třídy A při expozici inhalačně a karcinogenem třídy D při expozici orálně. Šestimocný chrom také vykazuje mutagenní vlastnosti u savců [47], [53].

2.5.6. Měď

Měď je esenciální prvek, který se přirozeně vyskytuje v organismech ve stopovém množství. Stejně jako zinek, jsme schopni detekovat měď i přirozeně v ovzduší. V organismech se nachází jako součást enzymů. Pro průmysl je měď nepostradatelný kov díky vysoké elektrické a tepelné vodivosti a schopnosti pasivovat se. Využití má při výrobě vodičů, elektroniky, slitin (bronz), stavebních materiálů, ochranných povlaků, barev. Expozice elementární mědi může mít za následky horečky, anémii a poškození ledvin.

Akutní hepatotoxicita se projevuje při požití více než 1 gramu mědi, a projevuje se podobně jako otrava železem nebo zinkem. V kyselém prostředí se měď oxiduje za vzniku měďnatých sloučenin, které jsou více toxické. Při nižších dávkách se příznaky projevují jako alergické reakce. Při vyšších dávkách sloučenin mědi může docházet k methemoglobinémii, poškození ledvin a jater a hemoglobinurii, která vede až k selhání ledvin. Na zvířatech byly prokázány embryotoxické účinky. Do odpadních vod se měď dostává korozí měděného potrubí, a z výroby elektroniky a elektrických kabelů [54], [47].

3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1. Použité chemikálie

- MiliQ voda
- Kyselina dusičná HNO_3 (65%, Penta)
- Kyselina chlorovodíková HCl (35%, Penta)
- Kalibrační standard olova ($c = 100 \pm 0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, matrice 2 % HNO_3)
- Kalibrační standard mědi ($c = 100 \pm 0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, matrice 2 % HNO_3)
- Kalibrační standard zinku ($c = 100 \pm 0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, matrice 2 % HNO_3)
- Kalibrační standard kadmia ($c = 100 \pm 0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, matrice 2 % HNO_3)
- Kalibrační standard chromu ($c = 1000 \pm 0,2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, matrice 2 % HNO_3)
- Roztok modifikátoru $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ($c = 2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, matrice 0,2 % HNO_3)
- Roztok modifikátoru Pd ($c = 2 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}$, matrice 5 % HNO_3)
- Materiál pro kontrolu jakosti QCM-01 Říční sediment (Analytika s.r.o.)

Pro analýzu kalů nebyl k dispozici vhodný materiál pro kontrolu jakosti. Z toho důvodu byl použit jako referenční materiál říční sediment, protože se z dostupných materiálů svým složením nejvíc podobá čistírenským kalům.

3.2. Použité laboratorní vybavení

- Laboratorní sklo
- Mikropipety
- Mikrovlnné rozkladné zařízení ETHOS EASY (Milestone)
- Atomový absorpční spektrometr ContrAA 800 D (Jena)
- Oscilační mlýn MM 200 (Retsch)
- Třepačka Vibramax 110 (Heidolph)

3.3. Analyzované vzorky

Vzorky odvodněných čistírenských kalů byly poskytnuty v rámci projektu TAČR „Vývoj utilizační sušárny čistírenských kalů“. Vzorky se odebíraly v létě a na podzim, 12 vzorků odebraných ke dni 6. 6.2022 a dalších 12 vzorků odebraných z období 12. 9. až 27. 9. 2022. Obě sady vzorků se analyzovaly odděleně stejným postupem.

Tabulka 7: Seznam vzorků

Seznam odběrových míst	počet EO	Sada 1 6/2022	Sada 2 9/2022
ČOV 1	99 000	✓	
ČOV 2	99 000	✓	✓
ČOV 3	34 500	✓	✓
ČOV 4	25 000	✓	✓
ČOV 5	22 500	✓	✓
ČOV 6	22 300	✓	✓
ČOV 7	21 250	✓	✓
ČOV 8	18 000	✓	✓
ČOV 9	14 000	✓	✓
ČOV 10	13 770	✓	✓
ČOV 11	13 500	✓	✓
ČOV 12	8 000	✓	✓
ČOV 13	6 000		✓

3.4. Úprava vzorků

Dvanáct vzorků čistírenských kalů sady 1 a dalších dvanáct vzorků sady 2 se nechalo sušit za laboratorní teploty volně na vzduchu v digestoři. Vzorky se sušily ve skleněných kádinkách, ve zhruba dvoucentimetrové vrstvě na dně. Po 21 dnech sušení se vysušené vzorky uložily do plastových nádob.

Vysušené čistírenské kaly byly před mletím v kulovém mlýnu rozdrčeny v třecí misce na menší kusy, pro snadnější mletí. Následně byly kaly mlety dostatečně dlouhou dobu za vhodných podmínek, abychom dostali jemný a homogenní prášek. Mletí probíhalo při frekvenci 22 s⁻¹ po dobu 8–12 minut, v závislosti na tvrdosti kalu. Namleté čistírenské kaly se uložily do čistých plastových nádob.

3.5. Stanovení celkového obsahu rizikových prvků

3.5.1. Stanovení rtuti

Rtuť byla stanovena přímo v pevných namletých vzorcích, bez potřeby vzorky rozkládat, na přístroji AMA 254. Pro kontrolu správnosti měření byl použit materiál pro kontrolu měření QCM-1. Přístroj již měl vytvořenou naměřenou kalibrační závislost. Na kovovou lodičku se navázilo přibližně 50 mg namletého vzorku na čtyřmístných analytických vahách. V programu na ovládání přístroje se nastavily doby trvání jednotlivých fází měření na 60 sekund sušení, 150 sekund rozklad vzorku a 60 sekund analýza. Program automaticky vyhodnotil data v jednotkách mg/kg. Limity detekce a kvantifikace byly vypočítány z jedenácti měření absorbance prázdné lodičky. Limity jsou uvedeny v Tabulce 8.

Tabulka 8: Limit detekce a kvantifikace pro stanovení rtuti

	Množství Hg [ng]	Koncentrace v 50 mg vzorku [mg/kg]
LOD	0,02	0,0004
LOQ	0,07	0,0014

3.5.2. Mikrovlnný rozklad v lučavce královské

Pro rozklad vzorků bylo použito mikrovlnné rozkladné zařízení ETHOS EASY. Do každé z teflonových nádob na rozklady bylo naváženo přibližně 0,25 g vzorku na analytických váhách. Celkově se od každého vzorku rozkládalo 0,5 g ve dvou nádobách, které se po rozkladu smíchaly. Po navážení vzorků do nádob se přidala směs kyselin, složená z 9 ml 35% kyseliny chlorovodíkové a 3 ml 65% kyseliny dusičné. Během rozkladu vzorků byla jedna nádoba vyhrazena pro slepý vzorek složený pouze ze směsi kyselin pro kontrolu čistoty a správného postupu čištění patron, a druhá nádoba do které bylo naváženo přibližně 0,25 g materiálu pro kontrolu jakosti QCM-1. Rozklad probíhal 30 minut, prvních 15 minut se vzorky zahřívaly na 200 °C, a následně se dalších 15 minut nechaly rozkládat při 200 °C. Po rozkladu byly vzorky ochlazeny na laboratorní teplotu a paralelně rozložené vzorky sloučeny, kvantitativně převedeny a doplněny na konečný objem 50 ml. Vzorky byly uchovány pro pozdější analýzu v plastových nádobách a uloženy v chladu a temnu.

3.5.3. Postup stanovení rizikových prvků pomocí F-AAS

Koncentrace rizikových prvků v rozložených vzorcích byla stanovena plamenovou atomovou absorpční spektrometrií na přístroji ContraAA 800D. Přístroj používá xenonovou výbojku jako zdroj záření a CCD detektor. Stanovení probíhalo v plameni acetylen – vzduch, s optickou dráhou 50 mm. Před analýzou bylo potřeba seřadit nebulizér, aby byla dosažena nejvyšší hodnota absorbance.

Tabulka 9: Podmínky stanovení na F-AAS

Prvek	Vlnová délka [nm]	Průtok paliva [l/h]
Zn	213,857	50
Pb	217,0005	50
Cu	324,754	50
Cr	359,3488	100
Cd	228,8018	50

Kalibrační závislosti byly sestaveny ve vhodném rozsahu koncentrací, aby závislost byla lineární. Koncentrace kalibrační závislosti pro zinek byly v rozpětí 0,1 – 0,5 mg/l, pro olovo 0,1 – 0,3 mg/l, pro měď 0,8 – 2,4 mg/l, pro chrom 0,6 – 1,8 mg/l a kadmium 0,1 – 0,3 mg/l. Kalibrační roztoky byly připraveny naředěním kalibračních standardů do odměrných baněk o objemu 25 ml a byly doplněny MiliQ vodou. Vzorky s koncentrací prvků vyšší, než kalibrační

řada, byly vhodně naředěny a znovu změřeny. Ředilo se do odměrných baněk o objemu 25 ml, a vzorky se doplňovaly MiliQ vodou.

Limity detekce a kvantifikace byly stanoveny opakovaným měřením absorbance slepého vzorku. Měření se opakovalo jedenáctkrát, a program vyhodnotil limity.

Tabulka 10: Limity detekce a kvantifikace (F-AAS)

Prvek	LOD [mg/l]	LOQ [mg/l]
Zn	0,0011	0,0033
Pb	0,0081	0,0242
Cu	0,0026	0,0079
Cr	0,0130	0,0389
Cd	0,0041	0,0122

3.6. Stanovení obsahu extrahovatelného podílu rizikových prvků do vody

3.6.1. Příprava vodného výluhu

Pro výluh vzorků byly připraveny PE uzavíratelné nádoby, do kterých bylo naváženo přibližně 3 g namletého vzorku na analytických vahách a pipetou odměřeno 30 ml MiliQ vody. Vzorek se promíchal a nechal se 24 hodin třepat bez přístupu vzduchu. Potom se nechal kal sedimentovat na dno nádob a vodná fáze byla přefiltrována na modrých filtračních papírech o velikosti pórů 3–5 µm za laboratorních podmínek v digestoři jednoduchou filtrací. Vzorky se pak uchovaly do doby analýzy v chladu a temnu.

3.6.2. Postup stanovení rizikových prvků metodou GF-AAS

Koncentrace rizikových prvků ve vodných výluzích čistírenských kalů byla stanovena atomovou absorpční spektrometrií s elektrotermickou atomizací v grafitové kyvetě. Protože jejich koncentrace ve vodných výluzích byly příliš nízké pro použití stejných kalibračních závislostí z měření celkového obsahu prvků, byla zvolena elektrotermická atomizace s nižšími detekčními limity. Při měření byly použity vhodné modifikátory matrice pro každý prvek. Směsný modifikátor měl složení 1 g/l Pd a 0,1 g/l Mg(NO₃)₂. Druhý modifikátor měl koncentraci 0,5 g/l Mg(NO₃)₂. Protože koncentrace zinku ve vodných výluzích byla příliš vysoká pro stanovení elektrotermickou atomizací, a ředění do velmi nízkých koncentrací by mohlo způsobit chybu při měření, byla použita atomizace v plameni. Měření probíhalo za stejných podmínek jako v kapitole 3.5.2. Koncentrace rtuti a kadmia ve vodných výluzích byly pod limity detekce.

Tabulka 11: Podmínky stanovení na GF-AAS

Prvek	Vlnová délka [nm]	Modifikátor matrice	Teplota atomizace [°C]
Pb	217,0005	Pd + Mg(NO ₃) ₂	1900
Cu	324,754	Pd + Mg(NO ₃) ₂	2100
Cr	359,3488	Mg(NO ₃) ₂	2300

Kalibrační závislosti byly sestaveny ve vhodném rozsahu koncentrací jednotlivých prvků, aby závislost zůstala lineární. Rozpětí koncentrací pro olovo bylo 0,01 – 0,03 mg/l, pro měď 0,015 – 0,045 mg/l a pro chrom 0,02 – 0,05 mg/l. Pro takto nízké koncentrace bylo potřeba vytvořit pracovní roztoky naředěním zásobní kalibračních roztoků, ze kterých se do odměrných baněk o objemu 10 ml naředily roztoky kalibrační řady. Vzorke s koncentrací prvků vyšší, než kalibrační řada byly vhodně naředěny a znovu změřeny. Ředilo se do odměrných baněk o objemu 10 ml, vzorky se doplňovaly MiliQ vodou.

Limity detekce a kvantifikace byly stanoveny opakovaným měřením absorbance slepého vzorku. Měření se opalovalo jedenáctkrát.

Tabulka 12: Limity detekce a kvantifikace (GF-AAS)

Prvek	LOD [$\mu\text{g/l}$]	LOQ [$\mu\text{g/l}$]
Pb	0,3328	0,9984
Cu	0,1324	0,3972
Cr	0,0320	0,0960

4. VÝSLEDKY A DISKUZE

4.1. Celkový obsah rizikových prvků

Jelikož jsou rizikové prvky obsažené v čistírenských kalech toxické pro rostliny i živočichy, je potřeba monitorovat jejich obsah před dalším nakládáním s kaly. Pro přímou aplikaci odvodněných kalů na zemědělské půdy je potřeba dodržet limity, stanovené v legislativě České republiky, viz Tabulka 2. V Tabulce 12 a 13 jsou uvedeny výsledky měření celkového obsahu rizikových prvků. Červeně zvýrazněná pole představují koncentrace, které překročily limitní koncentraci pro použití upravených kalů na zemědělské půdy. Správnost metody byla potvrzena měřením koncentrace rizikových prvků obsažených v materiálu pro kontrolu jakosti.

Tabulka 13: Celkový obsah rizikových prvků v sadě 1

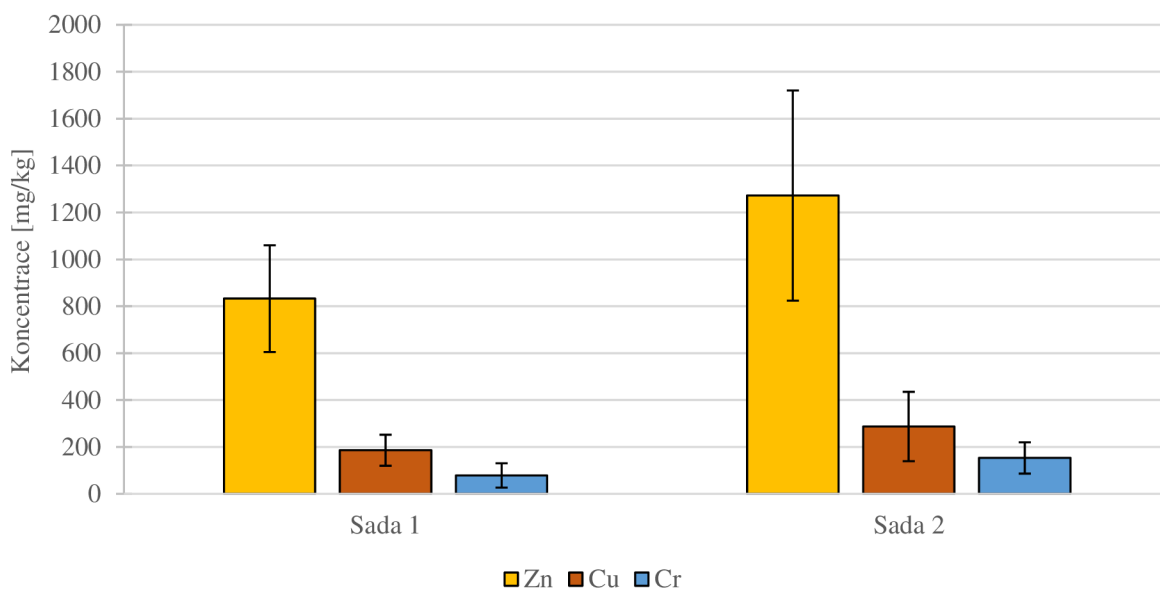
	Zn [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Hg [mg/kg]
ČOV 1	756,13	<LOD	29,72	27,99	124,97	1,36
ČOV 2	254,68	2,64	155,3	34,17	133,45	0,86
ČOV 3	1879,89	0,37	35,52	111,51	169,50	1,46
ČOV 4	955,10	<LOD	20,54	32,66	316,29	4,12
ČOV 5	1028,39	0,20	24,62	174,33	224,38	0,95
ČOV 6	760,34	0,15	23,14	45,36	139,37	1,33
ČOV 7	780,54	<LOD	19,58	26,95	170,54	0,83
ČOV 8	723,67	0,59	24,24	43,65	123,96	2,09
ČOV 9	760,33	0,06	24,43	58,68	166,14	1,27
ČOV 10	548,26	0,05	23,17	121,05	128,39	1,89
ČOV 11	794,07	0,06	24,74	217,88	413,67	1,64
ČOV 12	747,05	0,63	24,60	46,03	121,62	1,96

Tabulka 14: Celkový obsah rizikových prvků v sadě 2

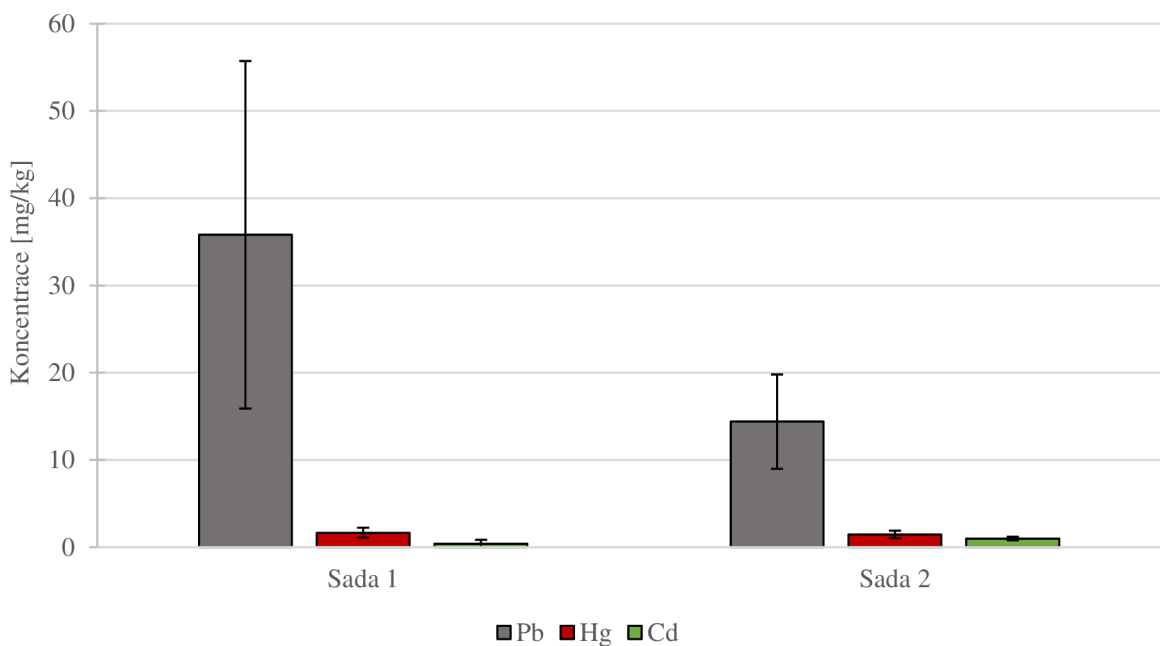
	Zn [mg/kg]	Cd [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cr [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Hg [mg/kg]
ČOV 2	1407,61	0,94	0,84	118,22	231,66	1,50
ČOV 3	3084,53	1,34	20,25	266,63	325,82	1,51
ČOV 4	1053,66	0,95	9,24	60,40	276,64	1,52
ČOV 5	1012,47	1,09	22,11	195,57	251,93	0,84
ČOV 6	1047,80	1,20	19,00	161,17	181,54	2,24
ČOV 7	921,21	0,73	9,21	82,37	192,51	0,84
ČOV 8	1544,27	0,76	15,98	136,51	460,30	1,27
ČOV 9	908,84	0,73	17,14	134,72	193,31	1,23
ČOV 10	665,82	0,85	17,78	154,42	115,56	2,02
ČOV 11	1739,24	1,20	20,91	387,91	961,89	2,13
ČOV 12	920,24	1,33	12,98	95,69	248,83	1,87
ČOV 13	955,29	0,72	7,23	43,14	6,18	0,50

4.1.1. Porovnání sady 1 a 2

Při porovnání průměrného zastoupení prvků v čistírenských kalech lze usoudit, že kaly nejčastěji obsahují nejvíc zinku, mědi a chromu, viz Graf 5. V mnohem nižších koncentracích jsou zastoupeny prvky jako olovo, rtuť a kadmium, viz Graf 6. Mezi sadou 1 a 2 jsou pozorovatelné změny koncentrací jednotlivých prvků. Biogenní prvky, jako zinek, měď a chrom, se do odpadních vod můžou dostávat i vylučováním z lidského těla. Člověk denně vyloučí z těla až 3 mg zinku [55], 1 mg mědi [56] a 0,2 µg chromu [57], které také přispívají k celkovému obsahu těchto prvků v kalech.



Graf 5: Porovnání průměrných koncentrací rizikových prvků ze sady 1 a 2



Graf 6: Porovnání průměrných koncentrací rizikových prvků ze sady 1 a 2

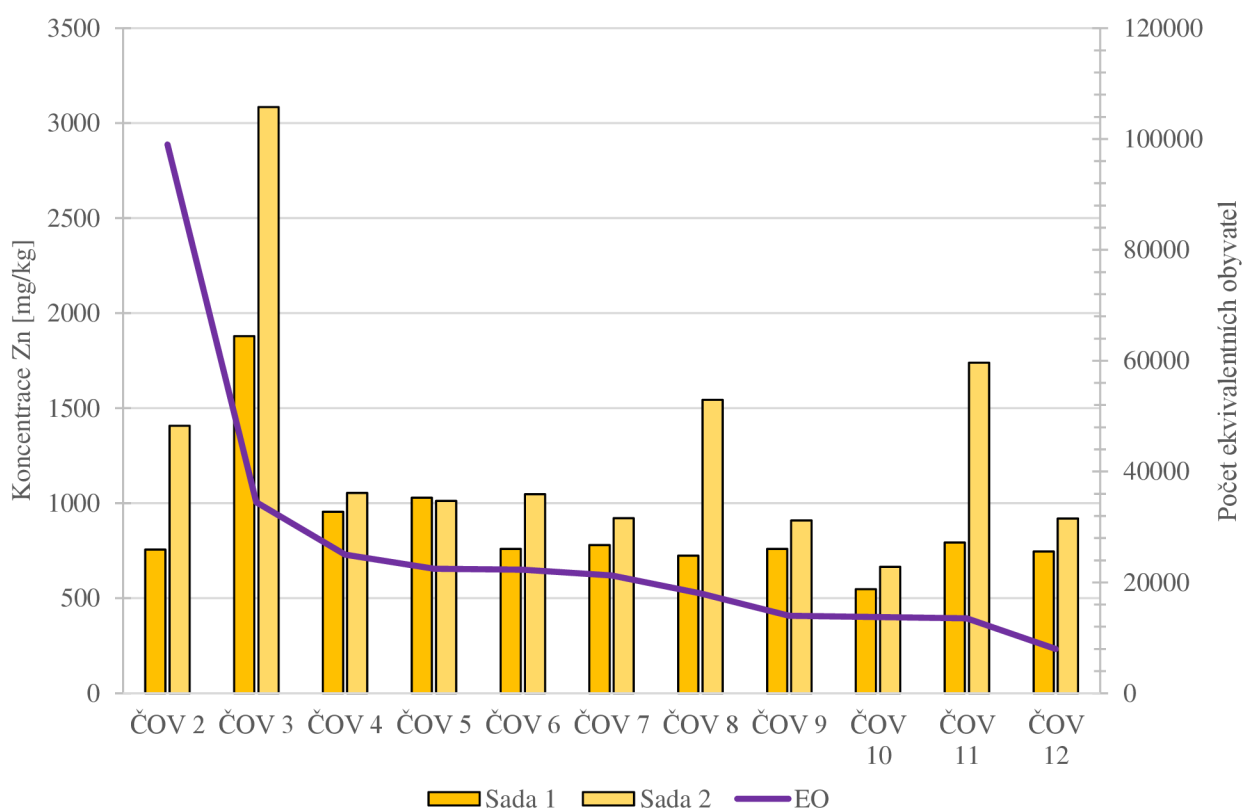
Průměrné hodnoty obsahu rizikových prvků v čistírenských kalech v sadě 1 a 2, i s rozdílem mezi sadami, jsou uvedeny v Tabulce 14. Hodnoty odpovídají čistírnám vod s počtem ekvivalentních obyvatel méně než 100 000. Koncentrace zinku, mědi, chromu a kadmia zaznamenaly růst o více než 50 %. Koncentrace olova a rtuti zaznamenaly naopak pokles mezi sadou 1 a 2.

Tabulka 15: Průměrné koncentrace rizikových prvků a rozdíl mezi sadou 1 a 2

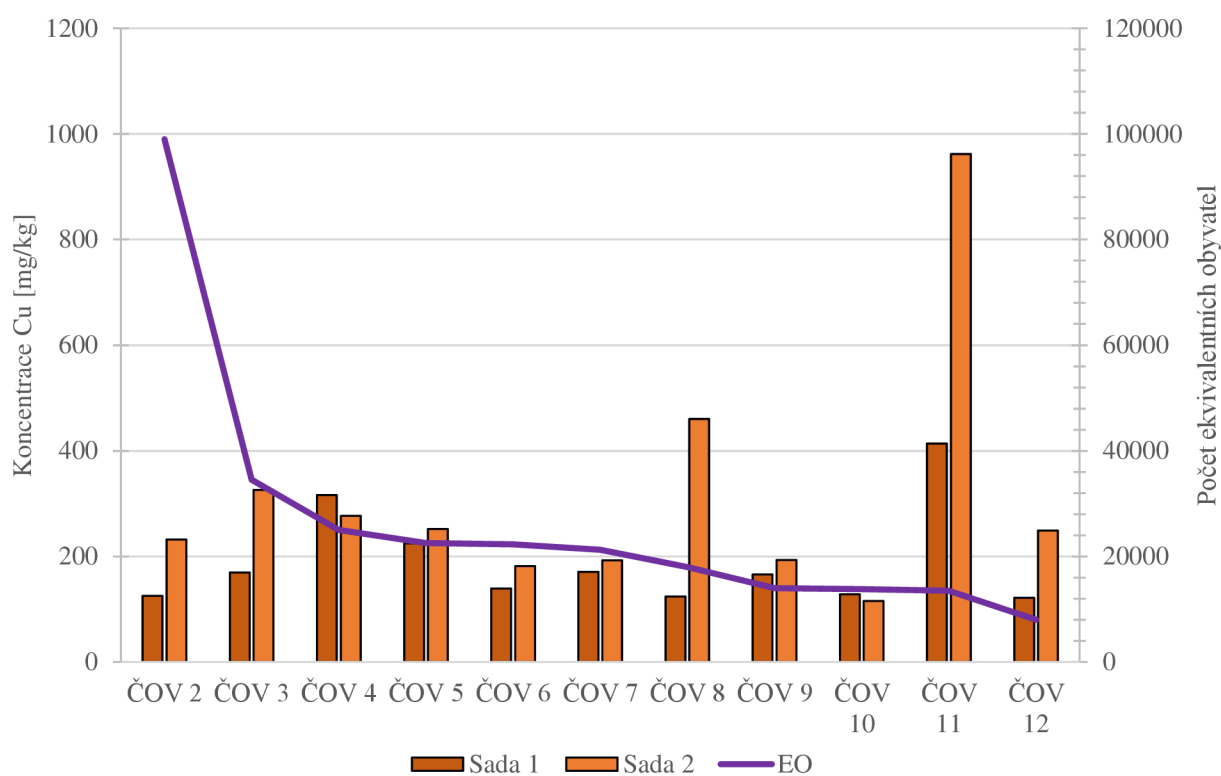
Prvek	Sada 1 [mg/kg]	Sada 2 [mg/kg]	Rozdíl mezi sadamí [%]
Zn	832,37	1271,75	+ 52,78
Cu	186,02	287,18	+ 54,38
Cr	78,36	153,06	+ 95,33
Pb	35,80	14,39	- 59,80
Hg	1,65	1,46	- 11,52
Cd	0,40	0,99	+ 147,50

4.1.2. Vliv EO a znečištění

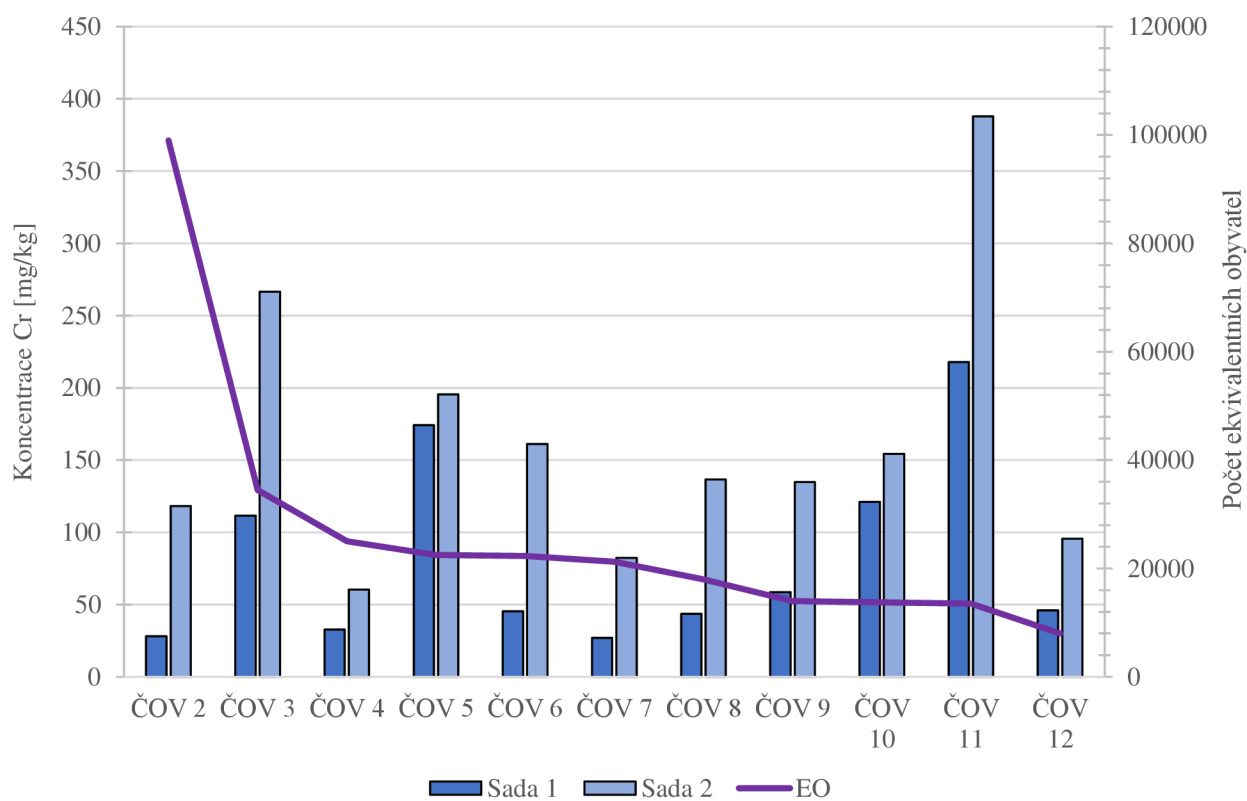
Rozdíly mezi sadou 1 a 2 pro jednotlivé prvky jsou znázorněny v Grafech 7, 8, 9, 10, 11 a 12. V sadě 2 byla pozorována vyšší koncentrace zinku, chromu a kadmia oproti sadě 1. Koncentrace olova oproti tomu byla vyšší v sadě 1. Koncentrace zinku v kalech z ČOV 3 byla oproti ostatním čistírnám až dvojnásobně vyšší. Koncentrace chromu z ČOV 11 byla nadlimitní v obou sadách vzorků. Ostatní hodnoty, které překročily limity, byly pravděpodobně jen výjimečné případy. Z následujících grafů byly vyřazeny hodnoty koncentrace prvků z ČOV 1 a 13, jelikož jejich vzorky byly k dispozici jen v jedné sadě. Z uvedených grafů není zřejmá žádná závislost koncentrace rizikových prvků na počtu ekvivalentních obyvatel jednotlivých čistíren odpadních vod, takže koncentrace bude spíše záležet na použitých metodách čištění odpadních vod.



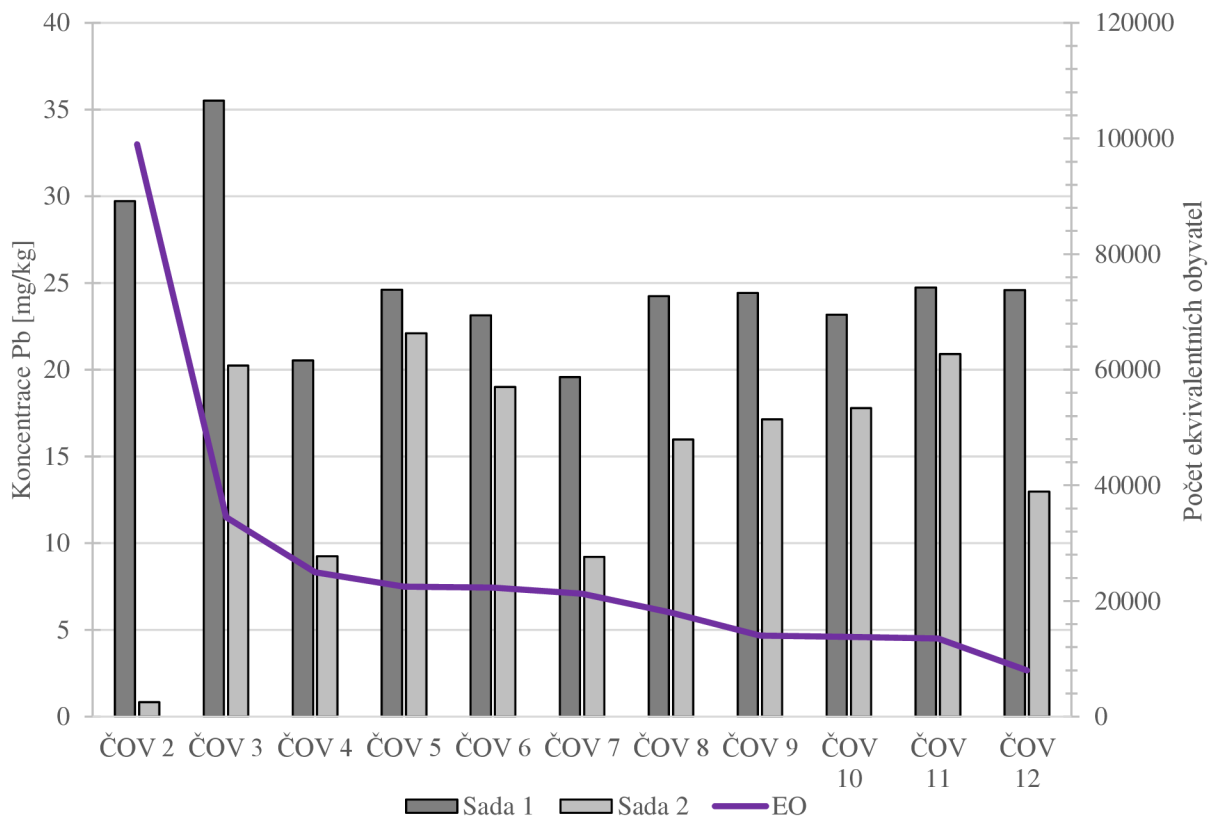
Graf 7: Porovnání koncentrací zinku ve vzorcích ze sady 1 a 2



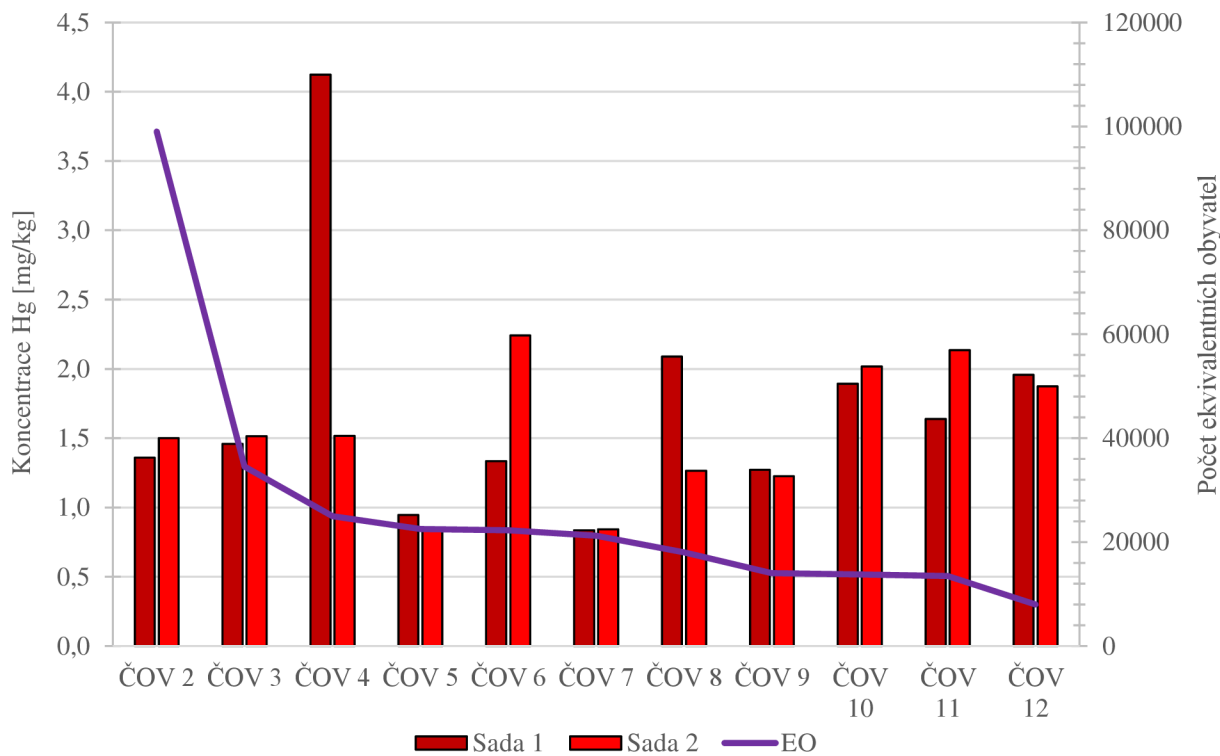
Graf 8: Porovnání koncentrací mědi ve vzorcích ze sady 1 a 2



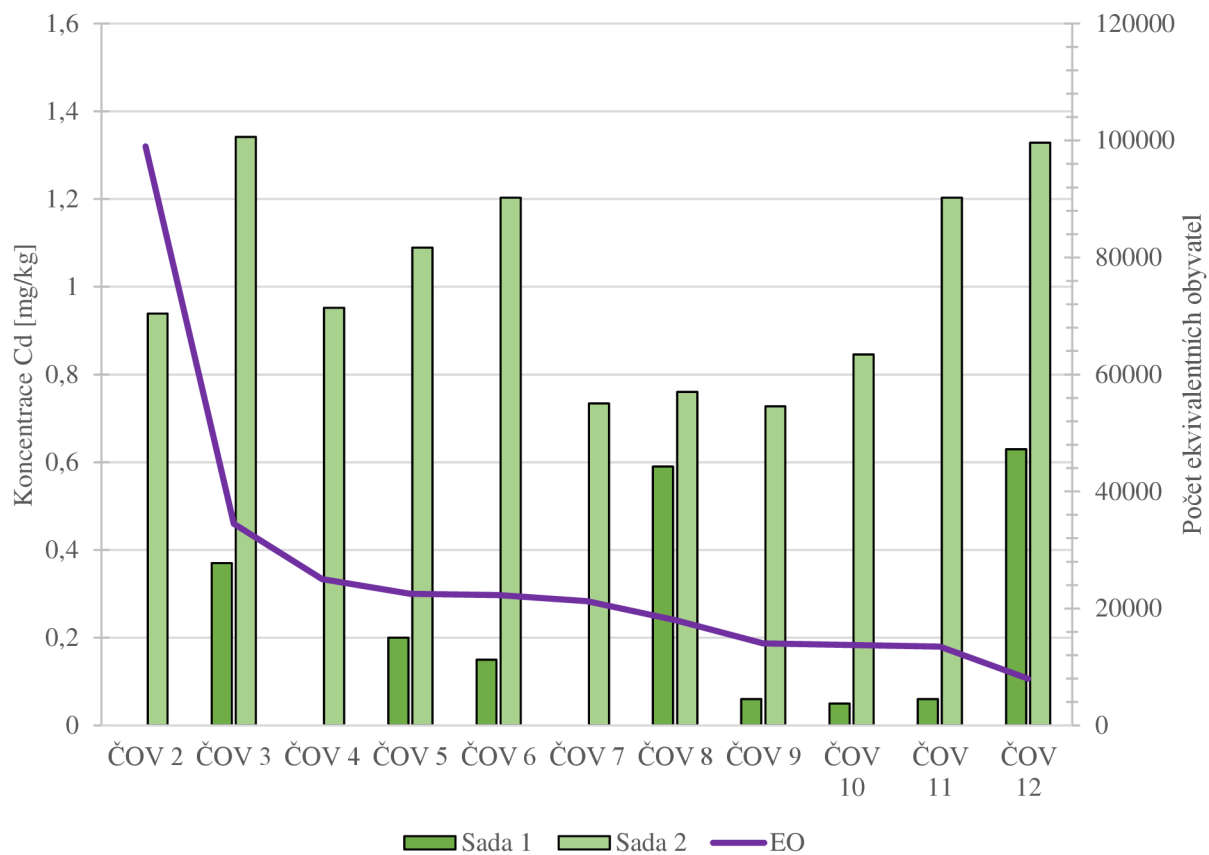
Graf 9: Porovnání koncentrací chromu ve vzorcích ze sady 1 a 2



Graf 10: Porovnání koncentrací olova ve vzorcích ze sady 1 a 2



Graf 11: Porovnání koncentrací rtuti ve vzorcích ze sady 1 a 2



Graf 12: Porovnání koncentrací kadmia ve vzorcích ze sady 1 a 2

4.2. Obsah podílu rizikových prvků extrahovatelných do vody

Rizikové prvky se v čistírenských kalech mohou vyskytovat v různých formách. Stanovením rizikových prvků, které lze extrahovat z kalů do vody, můžeme pozorovat potenciální nebezpečí a mobilitu rizikových prvků. V Tabulce 15 a 16 jsou uvedeny naměřené koncentrace rizikových prvků extrahovaných do vodného výluhu. Získané hodnoty jsou pro 24hodinovou extrakci. Množství prvků, které se extrahovaly, bylo mnohem nižší než celkový obsah jednotlivých prvků v kalech. Obsahy rtuti a kadmia ve vodných výluzích byly pod limity detekce.

Tabulka 16: Koncentrace rizikových prvků ve vodných výluzích sady 1

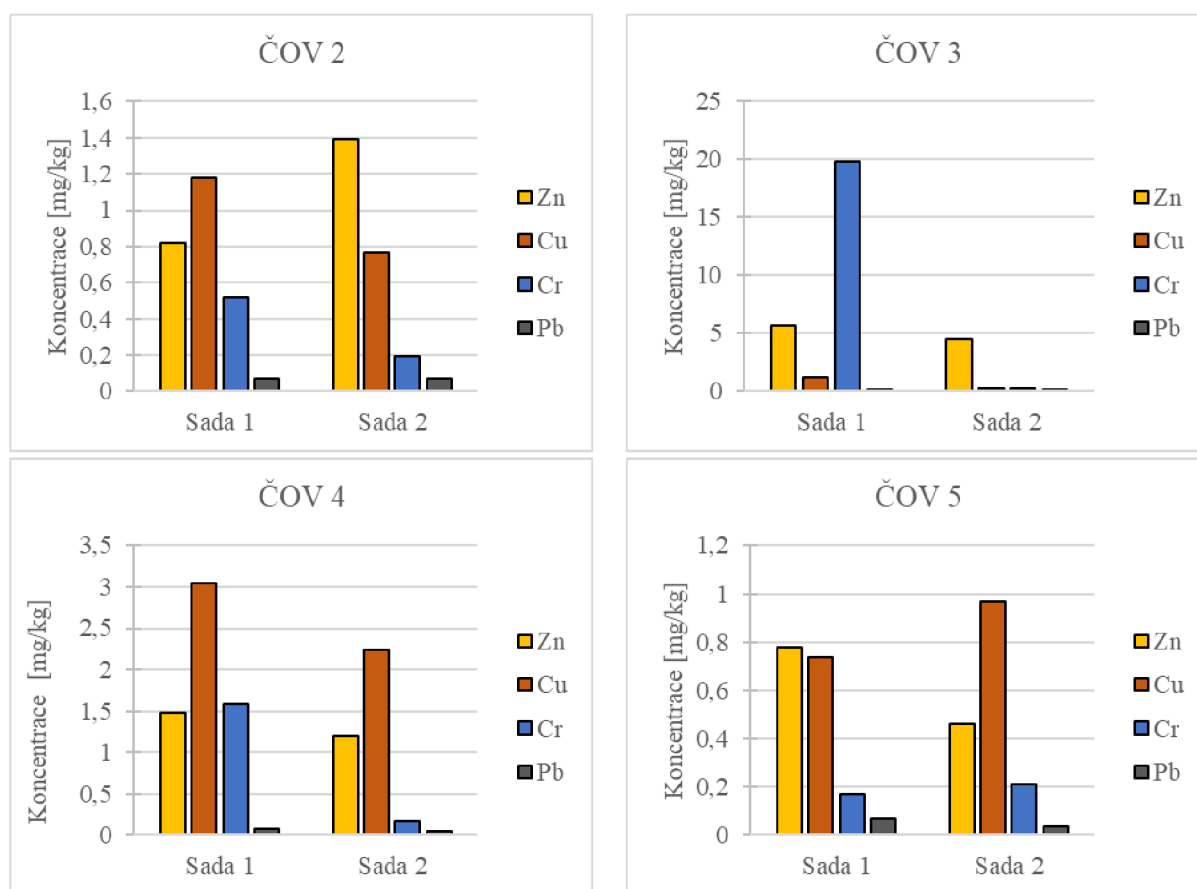
	Zn [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Cr [mg/kg]
ČOV 1	2,03	0,10	4,24	0,50
ČOV 2	0,82	0,07	1,18	0,52
ČOV 3	5,65	0,04	1,24	19,84
ČOV 4	1,48	0,07	3,05	1,58
ČOV 5	0,78	0,07	0,74	0,17
ČOV 6	2,13	0,08	2,46	4,77
ČOV 7	1,41	0,07	0,91	0,69
ČOV 8	5,64	0,24	5,83	31,91
ČOV 9	0,86	0,05	0,71	10,25
ČOV 10	4,65	0,09	5,84	2,26
ČOV 11	1,72	0,08	7,16	0,35
ČOV 12	6,69	0,08	7,34	2,99

Tabulka 17: Koncentrace rizikových prvků ve vodných výluzích sady 2

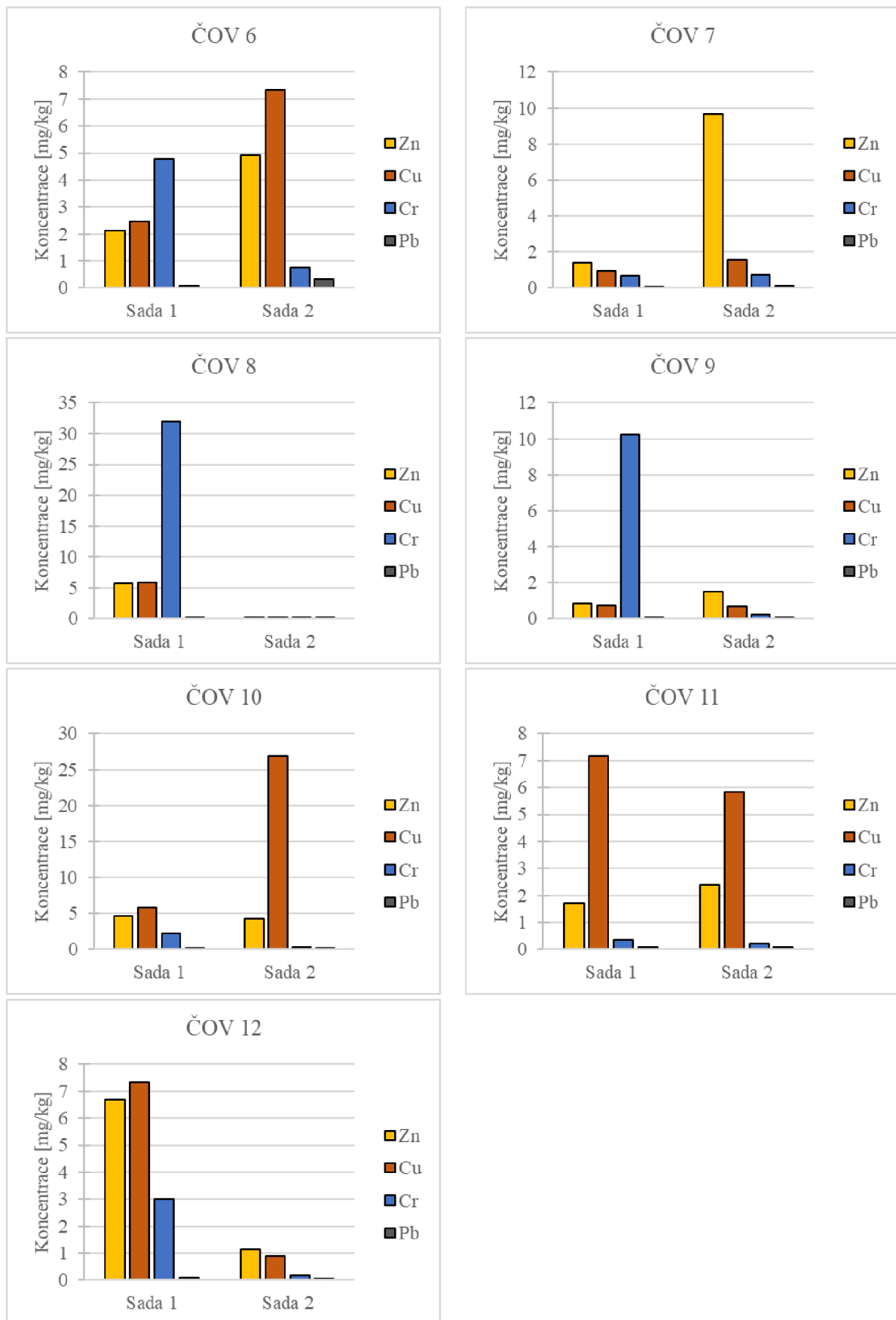
	Zn [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Cr [mg/kg]
ČOV 2	1,39	0,07	0,76	0,19
ČOV 3	4,46	0,03	0,27	0,21
ČOV 4	1,19	0,05	2,24	0,17
ČOV 5	0,46	0,04	0,97	0,21
ČOV 6	4,92	0,30	7,35	0,75
ČOV 7	9,66	0,10	1,55	0,75
ČOV 8	0,25	0,01	0,27	0,13
ČOV 9	1,48	0,08	0,68	0,24
ČOV 10	4,21	0,05	26,89	0,27
ČOV 11	2,40	0,10	5,82	0,22
ČOV 12	1,14	0,02	0,91	0,17
ČOV 13	1,62	0,01	3,31	0,10

4.2.1. Porovnání sady 1 a 2

Při porovnání koncentrací rizikových prvků ve vodných výluzích čistírenských kalů, viz Obrázek 5 a 6, nelze usoudit, zda extrahovatelné množství prvku závisí na celkové koncentraci rizikových prvků v čistírenských kalech. Obsah prvků ve vodných výluzích byl proměnný, a nebylo zachováno pořadí, ve kterém byly prvky obsaženy v kalech (Zn > Cu > Cr > Pb). Koncentrace olova ve výluzích byla nízká, z důvodu celkově velmi nízkého obsahu olova v kalech. Některé hodnoty koncentrací, které až několikanásobně převyšují průměrné hodnoty, mohly být zapříčiněny neodfiltrovanými částicemi kalu. Pro odstranění veškerých částic by bylo nutné použít filtry o velikosti pórů 0,45 μm . Z důvodu malých objemů vzorků, a velmi rychlého ucpání filtru byl pro filtraci použitý filtr s póry 3–5 μm , který mohl způsobit neúplné oddělení nejmenších částic.



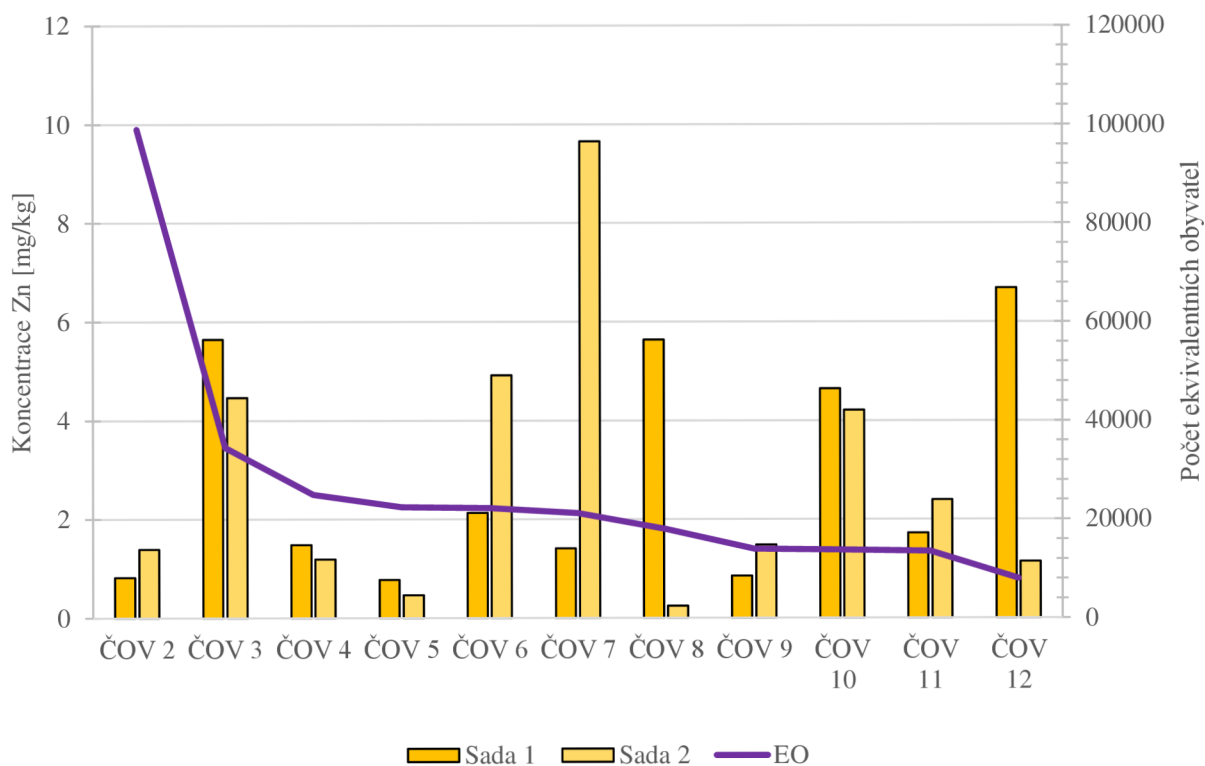
Obrázek 5: Koncentrace prvků ve vodných výluzích



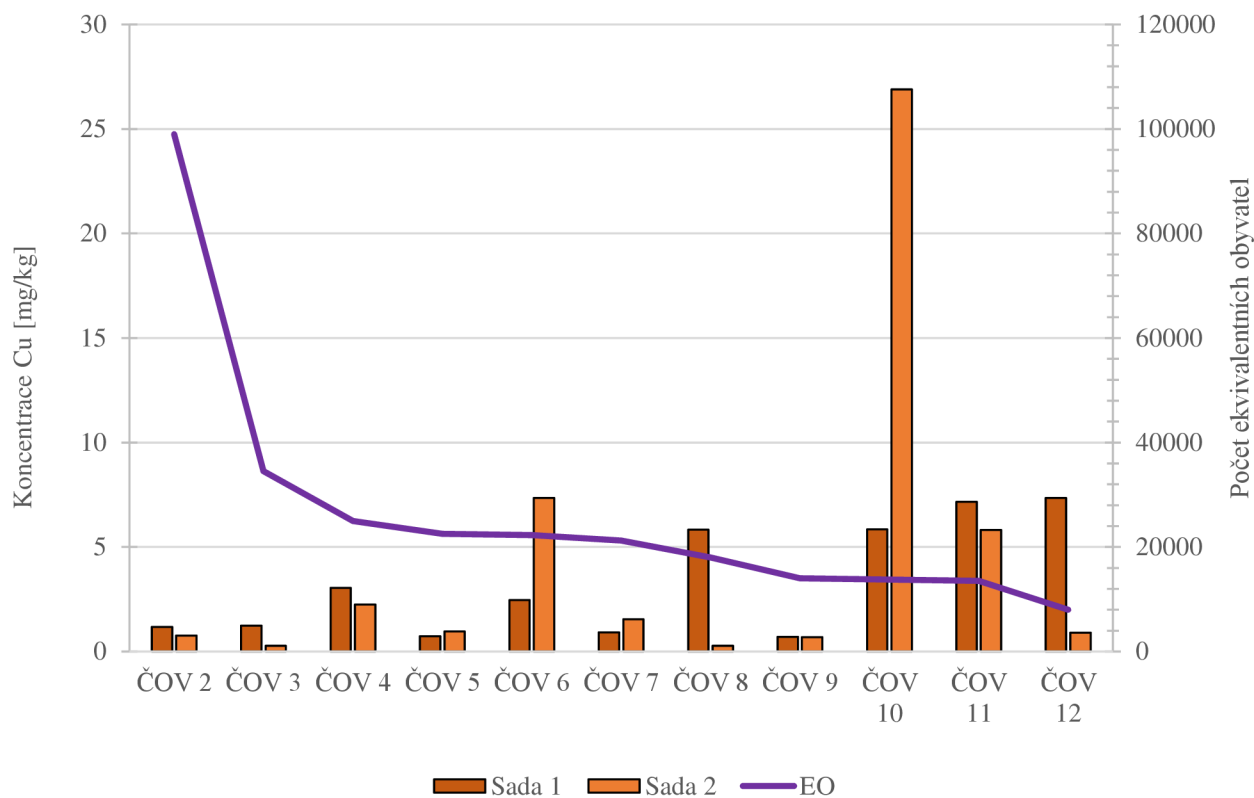
Obrázek 6: Koncentrace prvků ve vodných výlužích

4.2.2. Vliv EO na znečištění

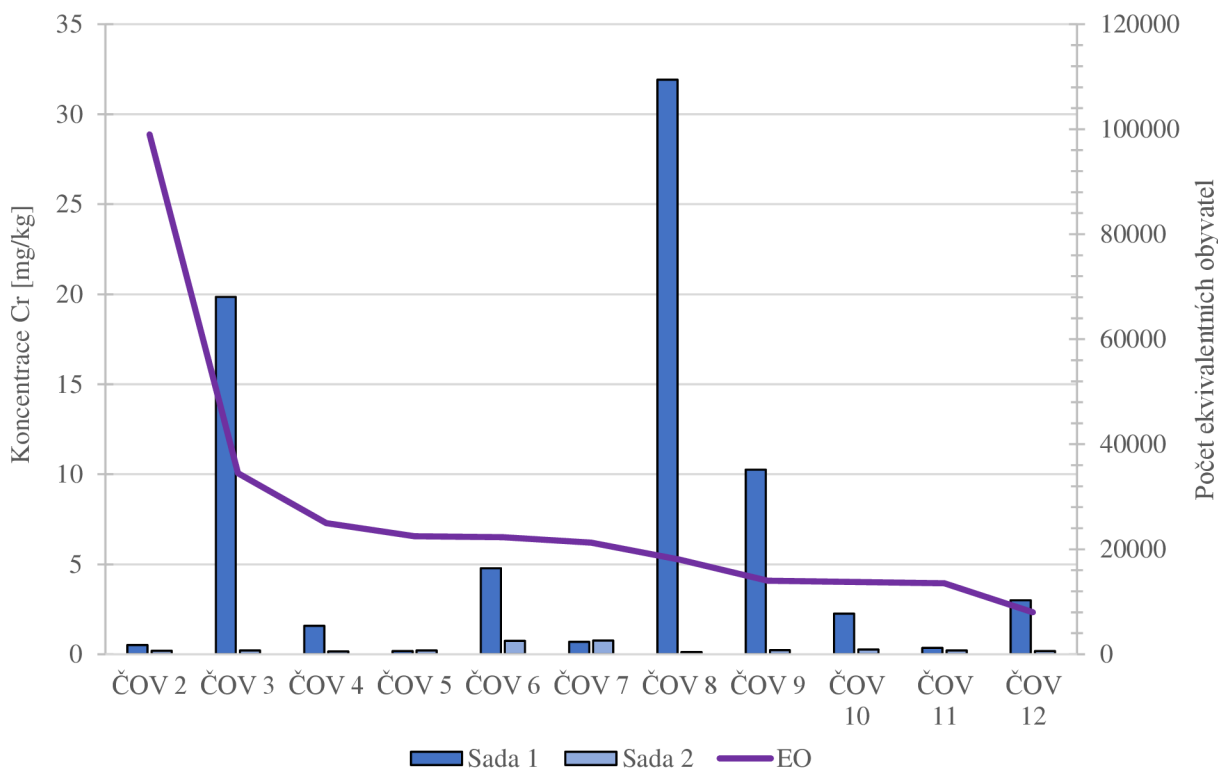
Při porovnání koncentrace jednotlivých prvků ve vodných výluzích není pozorován konstantní rozdíl mezi sadou 1 a 2 jako při celkové koncentraci rizikových prvků, viz Graf 15, 16 a 18. Výjimkou je koncentrace chromu, kdy se do vody vyluhovalo více chromu ze vzorků sady 1, viz Graf 17. ČOV 1 a 13 nebyly zahrnuty do následujících grafů, neboť jejich vzorky byly součástí jen jedné sady. Počet ekvivalentních obyvatel neměl vliv na množství ve vodě extrahovatelného podílu prvků.



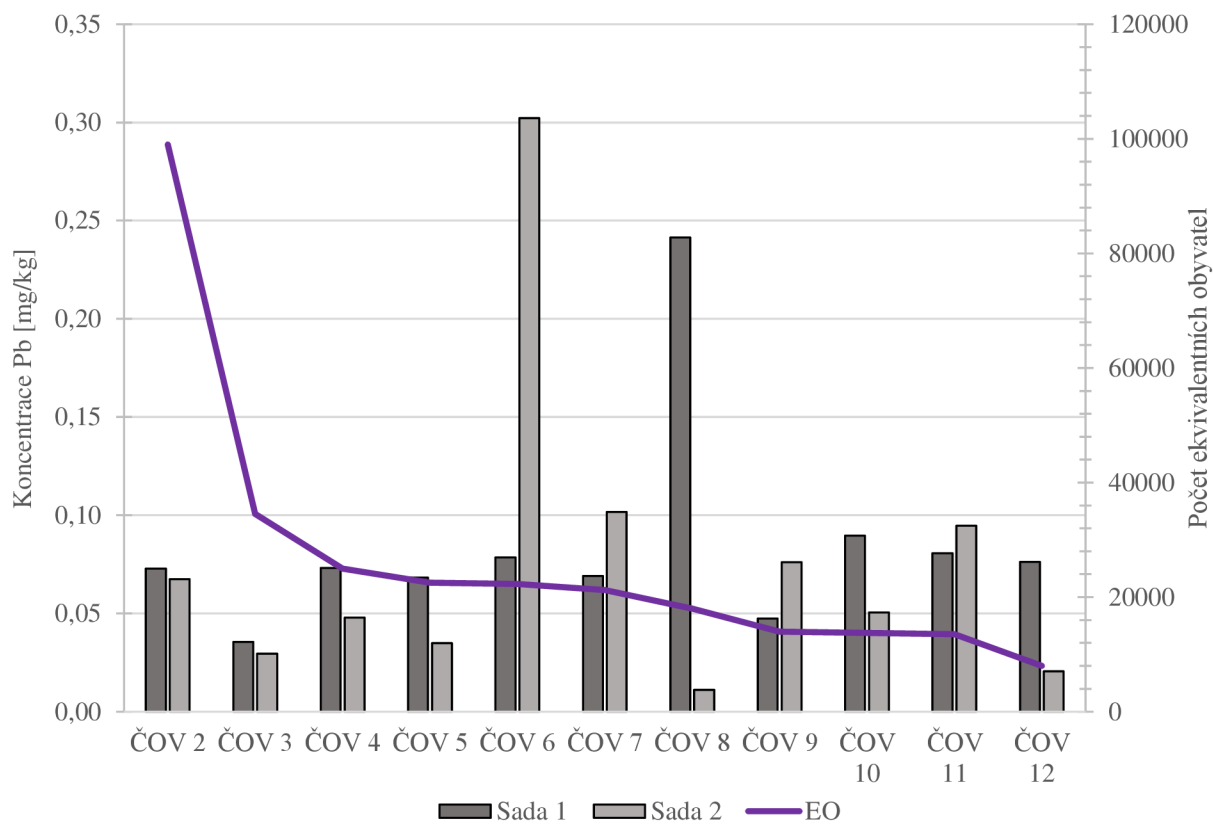
Graf 13: Porovnání koncentrací zinku ve výluzích ze sady 1 a 2



Graf 14: Porovnání koncentrací mědi ve výluzích ze sady 1 a 2



Graf 15: Porovnání koncentrací chromu ve výluzích ze sady 1 a 2



Graf 16: Porovnání koncentrací olova ve výluzích ze sady 1 a 2

5. ZÁVĚR

Tato bakalářská práce se zabývala stanovením celkového obsahu rizikových prvků a vodou extrahovatelného podílu těchto prvků. Vybranými rizikovými prvky byly zinek, měď, chrom, olovo, rtuť a kadmium. Celkově bylo analyzováno 24 vzorků čistírenských kalů z 13 ČOV, ve dvou sadách s časovým rozdílem odběru 3 měsíce. Vzorky byly analyzovány atomovou absorpční spektrometrií.

Čistírenské kaly jsou díky svým vlastnostem, především obsahu uhlíku, dusíku a fosforu, dobrým substrátem na obohacování zemědělských půd o živiny. Aplikace na zemědělské půdy je jedna z možností recyklace čistírenských kalů. Při aplikaci kalů však do půdy přidáváme i veškeré nebezpečné látky, jako perzistentní organické polutanty, pesticidy nebo rizikové prvky. Rizikové prvky se v půdě nerozkládají, setrvávají v půdě, a mohou být transportovány skrz kořenový systém do rostliny, kde se mohou kumulovat. Konzumací takových rostlin dostáváme do těla veškeré akumulované rizikové prvky.

V České republice je většina čistíren odpadních vod konstruována na počet EO pod 100 000. Z tohoto důvodu byly pro analýzu použity vzorky z malých ČOV. Ve zkoumaných vzorcích čistírenských kalů bylo obsaženo nejvíce zinku (254,68 – 3084,53 mg/kg), potom mědi (6,18 – 961,89 mg/kg), chromu (26,95 – 387,91 mg/kg), olova (0,84 – 155,30 mg/kg), rtuti (0,50 – 4,12 mg/kg), a nejméně kadmia (0,06 – 2,61 mg/kg). Většina vzorků kalů vyhovovala legislativně stanoveným limitním koncentracím rizikových prvků v čistírenských kalech pro jejich přímou aplikaci na zemědělské půdy. Koncentrace rizikových prvků v ČOV 3, 4 a 11 překročily alespoň v jednom období legislativou dané limitní koncentrace pro možnou aplikaci kalu na zemědělskou půdu pro Cr, Hg, Cu a Zn [15]. Veškeré vzorky čistírenských kalů vyhovují mírnějším limitním hodnotám rizikových prvků, které jsou stanoveny Směrnicí o čistírenských kalech ze zákonů EU [30]. Více než 50% nárůst koncentrace mezi sadami 1 a 2 zaznamenaly prvky zinek, měď, chrom a kadmium. Naopak koncentrace rtuti a olova mezi sadami poklesla. Pokles v koncentraci těchto dvou prvků naznačuje velmi nízké emise těchto prvků do odpadních vod a možnost uvolňování těchto dříve akumulovaných prvků z kanalizačních sedimentů. Podle výsledků není obsah rizikových prvků v sušině kalů závislý na počtu ekvivalentních obyvatel dané čistírny odpadních vod. Možný vliv na koncentraci prvků v kalech tak mohou mít různé metody čištění odpadních vod.

Při porovnání s vodnými výluhy nelze stanovit závislost mezi celkovou koncentrací rizikových prvků v kalech a podílem prvků extrahovatelným do vody. Koncentrace zinku ve vodných výluzích se pohybovala v rozmezí 0,25 – 9,66 mg/kg, mědi 0,27 – 26,89 mg/kg, chromu 0,13 – 31,91 mg/kg a olova 0,03 – 0,30 mg/kg. Koncentrace kadmia a rtuti byly ve vodných výluzích pod limity detekce. Po 24 hodinách extrakce se ve vodě nacházely až o řád nižší koncentrace prvků, než byly obsaženy v kalech. To naznačuje, že prvky se v čistírenských kalech vyskytují převážně v méně rozpustných formách. Ve vodných výluzích nebylo zachováno koncentrační pořadí prvků. Množství extrahovaných prvků bylo mezi jednotlivými čistírnami, i mezi sadou 1 a 2 různé. Obsah zinku, mědi a chromu ve výluzích byl vyšší, což odpovídá i vyššímu celkovému obsahu těchto prvků v čistírenských kalech. Jelikož se jedná o biogenní prvky, extrakce zinku, chromu a mědi do vody v nízkých koncentracích nepředstavuje vysoké riziko. Olovo, kadmium a rtuť byly ve výluzích zastoupeny v mnohem nižších koncentracích než zinek, měď a chrom.

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] *Vodovody, kanalizace a vodní toky - 2021* [online]. Praha: Český statistický úřad, 2022 [cit. 2023-01-20]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2021>
- [2] *Zpracování kalů* [online]. In: . Vysoká škola báňská - Technická univerzita Ostrava, 2008 [cit. 2022-04-11].
- [3] *Zákon č. 541/2020 Sb. - Zákon o odpadech* [online]. Zlín: AION CS, 2020 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2020-541>
- [4] ČSN 75 8085. *Pokyny k využívání kalů pro rekultivaci půdy*. Praha: Český normalizační institut, 2004.
- [5] ČSN EN ISO 5667-13. *Jakost vod - Odběr vzorků - Část 13: Návod na odběr vzorků kalů*. Praha: Český normalizační institut, 2011.
- [6] SÖRME, LOUISE, ANNICA LINDQVIST a HENRIETTE SÖDERBERG. Capacity to Influence Sources of Heavy Metals to Wastewater Treatment Sludge. *Environmental Management* [online]. 2003, **31**(3), 421-428 [cit. 2023-03-10]. ISSN 0364-152X. Dostupné z: doi:10.1007/s00267-002-2810-8
- [7] SORME, L a R LAGERKVIST. Sources of heavy metals in urban wastewater in Stockholm. *The Science of The Total Environment* [online]. 2002, **298**(1-3), 131-145 [cit. 2023-01-25]. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/S0048-9697(02)00197-3
- [8] *Nařízení vlády č. 401/2015 Sb.* [online]. Zlín: AION CS, 2015 [cit. 2023-03-08]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2015-401>
- [9] *Spotřeba paliv a energie - 2021* [online]. Praha: Český statistický úřad, 2022 [cit. 2023-03-08]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/spotreba-paliv-a-energie-2021>
- [10] COUFALÍK, Pavel, Tomáš MATOUŠEK, Kamil KŘŮMAL, Michal VOJTÍŠEK-LOM, Vít BERÁNEK a Pavel MIKUŠKA. Content of metals in emissions from gasoline, diesel, and alternative mixed biofuels. *Environmental Science and Pollution Research* [online]. 2019, **26**(28), 29012-29019 [cit. 2023-03-08]. ISSN 0944-1344. Dostupné z: doi:10.1007/s11356-019-06144-4
- [11] SRIVASTAVA, N.K. a C.B. MAJUMDER. Novel biofiltration methods for the treatment of heavy metals from industrial wastewater. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2008, **151**(1), 1-8 [cit. 2023-03-07]. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2007.09.101
- [12] ČSN P CEN/TS 13714. *Charakterizace kalů – Nakládání s kaly ve vztahu k jejich využití nebo odstraňování*. Praha: Český normalizační institut, 2014.
- [13] Sewage sludge disposal strategies for sustainable development. *Environmental Research* [online]. 2017, (156), 39-46 [cit. 2022-11-15]. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.03.010>
- [14] CIEŚLIK, Bartłomiej, Jacek NAMIEŚNIK a Piotr KONIECZKA. Review of sewage sludge management: standards, regulations and analytical methods. *Journal of Cleaner*

- Production* [online]. 2015, **90**, 1-15 [cit. 2022-11-19]. ISSN 09596526. Dostupné z: doi:10.1016/j.jclepro.2014.11.031
- [15] *Vyhláška č. 273/2021 Sb. - Vyhláška o podrobnostech nakládání s odpady* [online]. Zlín: AION CS, 2021 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2021-273>
- [16] *Vodovody, kanalizace a vodní toky - 2020* [online]. Praha: Český statistický úřad, 2021 [cit. 2023-01-20]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2020>
- [17] *Vodovody, kanalizace a vodní toky - 2019* [online]. Praha: Český statistický úřad, 2020 [cit. 2023-01-20]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2019>
- [18] *Vodovody, kanalizace a vodní toky - 2018* [online]. Praha: Český statistický úřad, 2019 [cit. 2023-01-20]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2018>
- [19] *Vodovody, kanalizace a vodní toky - 2017* [online]. Praha: Český statistický úřad, 2018 [cit. 2023-01-20]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2017>
- [20] *Vodovody, kanalizace a vodní toky - 2016* [online]. Praha: Český statistický úřad, 2017 [cit. 2023-01-20]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2016>
- [21] *Vodovody, kanalizace a vodní toky - 2015* [online]. Praha: Český statistický úřad, 2016 [cit. 2023-01-20]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2015>
- [22] *Vodovody, kanalizace a vodní toky - 2014* [online]. Praha: Český statistický úřad, 2015 [cit. 2023-01-20]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2014>
- [23] *Vodovody, kanalizace a vodní toky - 2013* [online]. Praha: Český statistický úřad, 2014 [cit. 2023-01-20]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2013>
- [24] *Vodovody, kanalizace a vodní toky - 2012* [online]. Praha: Český statistický úřad, 2013 [cit. 2023-01-20]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2012>
- [25] *Vodovody, kanalizace a vodní toky - 2011* [online]. Praha: Český statistický úřad, 2012 [cit. 2023-01-20]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/csu/czso/vodovody-kanalizace-a-vodni-toky-2011>
- [26] *ČISTÍRENSKÉ KALY* [online]. Praha: Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy, v.v.i., 2017 [cit. 2023-04-03]. Dostupné z: https://kaly.vumop.cz/kaly_index.php?
- [27] *Vyhláška č. 153/2016 Sb. Vyhláška o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu* [online]. Zlín: AION CS, 2016 [cit. 2023-03-15]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2016-153>

- [28] *Vyhláška č. 445/2022 Sb. Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 273/2021 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady, ve znění vyhlášky č. 78/2022 Sb., a další související vyhlášky v oblasti odpadového hospodářství* [online]. Zlín: AION CS, 2022 [cit. 2023-01-28]. Dostupné z: <https://www.zakonyprolidi.cz/cs/2022-445>
- [29] *Millenium Technologies* [online]. Praha: Millenium Technologies a.s., 2023 [cit. 2023-03-18]. Dostupné z: <https://millenium-technologies.cz/>
- [30] *Sewage sludge Directive* [online]. Lucemburk: Publications Office, 2022 [cit. 2023-04-04]. Dostupné z: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/CS/TXT/?uri=CELEX:31986L0278>
- [31] DREGULO, A a R VITKOVSKAYA. Analysis of foreign and domestic practice of operating sludge platforms to minimize negative environmental impact. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* [online]. 2020, **613**(1) [cit. 2023-04-11]. ISSN 1755-1307. Dostupné z: doi:10.1088/1755-1315/613/1/012026
- [32] ČSN EN ISO 5667-15. *Jakost vod - Odběr vzorků - Část 15: Pokyny pro konzervaci a manipulaci se vzorky kalu a sedimentu*. Praha: Český normalizační institut, 2010.
- [33] ČSN EN 16179. *Kaly, upravený bioodpad a půdy – Návod pro úpravu vzorků*. Praha: Český normalizační institut, 2013.
- [34] ZBÍRAL, Jiří. *Analýza půd II*. První. Brno: ÚKZÚZ Brno, 1996.
- [35] EDDAIF, L., A. SHABAN a J. TELEGDI. Sensitive detection of heavy metals ions based on the calixarene derivatives-modified piezoelectric resonators: a review. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* [online]. 2019, **99**(9), 824-853 [cit. 2023-02-24]. ISSN 0306-7319. Dostupné z: doi:10.1080/03067319.2019.1616708
- [36] SOODAN, Rajneet, Yogesh PAKADE, Avinash NAGPAL a Jatinder KATNORIA. Analytical techniques for estimation of heavy metals in soil ecosystem: A tabulated review. *Talanta* [online]. 2014, **125**, 405-410 [cit. 2023-01-27]. ISSN 00399140. Dostupné z: doi:10.1016/j.talanta.2014.02.033
- [37] MALIK, Lateef, Arshid BASHIR, Aaliya QUREASHI a Altaf PANDITH. Detection and removal of heavy metal ions: a review. *Environmental Chemistry Letters* [online]. 2019, **17**(4), 1495-1521 [cit. 2023-01-27]. ISSN 1610-3653. Dostupné z: doi:10.1007/s10311-019-00891-z
- [38] SKOOG, Douglas, F. HOLLER a Stanley CROUCH. *Principles of Instrumental Analysis*. 7th ed. Boston: Cengage Learning, 2018. ISBN 978-1-305-57721-3.
- [39] CHRISTIAN, Gary, Purnendu DASGUPTA a Kevin SCHUG. *Analytical chemistry*. 7th ed. Hoboken: Wiley, 2014. ISBN ISBN978-0-470-88757-8.
- [40] *ContrAA 800 – High-End AAS Spectrometer* [online]. Jena: Analytik Jena, 2023 [cit. 2023-03-12]. Dostupné z: <https://www.analytik-jena.com/products/chemical-analysis/elemental-analysis/aas/contraa-800-series/>
- [41] Powerful High-End AAS Device: contrAA 800. In: *Powerful High-End AAS Device: contrAA 800* [online]. Azo materials, 2023 [cit. 2023-04-05].

- [42] *Analyzátor rtuti AMA 254* [online]. Praha: Přírodovědecká fakulta Univerzita Karlova, 2023 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z:
<https://www.natur.cuni.cz/geologie/laboratore/laboratore-a-metody/analyzator-rtuti-ama-254>
- [43] *Atomová absorpční spektrometrie - stanovení rtuti pomocí analyzátoru AMA 254* [online]. Praha: Ústav analytické chemie Vysoká škola Chemicko-technologická, 2010 [cit. 2023-03-14]. Dostupné z:
http://old.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_AMA_2010.pdf
- [44] PUKLOVÁ, Vladimíra, Andrea KRŠKOVÁ, Milena ČERNÁ et al. The mercury burden of the Czech population: An integrated approach. *International Journal of Hygiene and Environmental Health* [online]. 2010, **213**(4), 243-251 [cit. 2023-04-05]. ISSN 14384639. Dostupné z: doi:10.1016/j.ijheh.2010.02.002
- [45] CUBADDA, Francesco. Inductively coupled plasma mass spectrometry. *Food Toxicants Analysis* [online]. Elsevier, 2007, 697-751 [cit. 2023-01-31]. ISBN 9780444528438. Dostupné z: doi:10.1016/B978-044452843-8/50020-1
- [46] TCHOUNWOU, Paul, Clement YEDJOU, Anita PATLOLLA a Dwayne SUTTON. Heavy Metal Toxicity and the Environment. *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* [online]. Basel: Springer Basel, 2012, 133-164 [cit. 2022-11-12]. Experientia Supplementum. ISBN 978-3-7643-8339-8. Dostupné z: doi:10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- [47] QASEM, Naef, Ramy MOHAMMED a Dahiru LAWAL. Removal of heavy metal ions from wastewater: a comprehensive and critical review. *Npj Clean Water* [online]. 2021, **4**(1) [cit. 2023-01-26]. ISSN 2059-7037. Dostupné z: doi:10.1038/s41545-021-00127-0
- [48] *Zinc* [online]. 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD, 20894 USA: National Center for Biotechnology Information, 2014 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23994>
- [49] *Cadmium* [online]. 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD, 20894 USA: National Center for Biotechnology Information, 2014 [cit. 2022-11-29]. Dostupné z:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Cadmium>
- [50] *Lead* [online]. 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD, 20894 USA: National Center for Biotechnology Information, 2014 [cit. 2022-11-29]. Dostupné z:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Lead>
- [51] *Mercury* [online]. 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD, 20894 USA: National Center for Biotechnology Information, 2014 [cit. 2022-11-05]. Dostupné z:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mercury>
- [52] *Mercuric chloride* [online]. 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD, 20894 USA: National Center for Biotechnology Information, 2022 [cit. 2022-11-21]. Dostupné z:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Mercuric-chloride>
- [53] *Chromium* [online]. 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD, 20894 USA: National Center for Biotechnology Information, 2014 [cit. 2022-11-29]. Dostupné z:
<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Chromium>

- [54] *Copper* [online]. 8600 Rockville Pike, Bethesda, MD, 20894 USA: National Center for Biotechnology Information, 2014 [cit. 2022-12-3]. Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Copper>
- [55] ROOHANI, Nazanin, Richard HURREL, Roya KELISHADI a Rainer SCHULIN. Zinc and its importance for human health: An integrative review. *Journal of Research in Medical Sciences : The Official Journal of Isfahan University of Medical Sciences* [online]. 2013, **18**(2), 144–157 [cit. 2023-04-21]. Dostupné z: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3724376/>
- [56] *Copper - Health Professional* [online]. Washington: U.S. Department of Health & Human Services, 2022 [cit. 2023-04-21]. Dostupné z: <https://ods.od.nih.gov/factsheets/Copper-HealthProfessional/>
- [57] *Dietary Reference Intakes for Vitamin A, Vitamin K, Arsenic, Boron, Chromium, Copper, Iodine, Iron, Manganese, Molybdenum, Nickel, Silicon, Vanadium, and Zinc* [online]. [cit. 2023-04-21]. Dostupné z: doi:10.17226/10026

7. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AAS – Atomová absorpční spektrometrie

CCD – Snímač s vázanými náboji

ČOV – Čistírna odpadních vod

EO – Ekvivalentní obyvatel

F-AAS – Plamenová atomová absorpční spektrometrie

GF-AAS – Atomová absorpční spektrometrie s grafitovou pecí

ICP-MS – Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-OES – Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

LOD – Limit detekce

LOQ – Limit kvantifikace

XRF – Rentgenová fluorescenční spektrometrie