

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie výživy rostlin



**Hodnocení obsahu stopových prvků v čistírenských kalech
aplikovaných na zemědělskou půdu**

Diplomová práce

Autor práce: Bc. Iveta Šolínová

Vedoucí práce: Ing. Jindřich Černý, Ph.D.

© 2016 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci "Hodnocení obsahu stopových prvků v čistírenských kalech aplikovaných na zemědělskou půdu" jsem vypracovala samostatně pod vedením vedoucího diplomové práce a s použitím odborné literatury a dalších informačních zdrojů, které jsou citovány v práci a uvedeny v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušil autorská práva třetích osob.

V Praze dne 7. 4. 2016

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucímu práce panu Ing. Jindřichu Černému, Ph. D. za odborné vedení, za pomoc, cenné rady a vstřícnost při konzultacích a vypracování mé diplomové práce. Zároveň bych chtěla poděkovat Ing. Janě Najmanové za pomoc v laboratoři.

Hodnocení obsahu stopových prvků v čistírenských kalech aplikovaných na zemědělskou půdu

Souhrn

Cílem práce bylo zhodnocení obsahu stopových prvků, zejména rizikových a potenciálně rizikových prvků v čistírenských kalech, které jsou aplikované na zemědělskou půdu.

V teoretické části diplomové práce byla popsána problematika čistíren odpadních vod, zejména mechanické, biologické a terciální čištění a následná hygienizace a odvodnění kalu. Dále jsou popsány faktory ovlivňující složení kalu, včetně vybraných stopových prvků, a možnosti využití odvodněného anaerobně stabilizovaného kalu jeho aplikací na zemědělskou půdu, včetně české a evropské legislativy.

V experimentální části byly vyhodnoceny obsahy rizikových prvků v kalech, které jsou aplikovány v dlouhodobých polních pokusech. Naměřené hodnoty koncentrace vybraných stopových prvků v čistírenských kalech, které byly aplikovány na jednotlivé bloky, byly zhodnoceny z hlediska kolísání naměřených koncentrací a průměrů vybraných rizikových prvků v jednotlivých letech. Následně byla posouzena možnost aplikace čistírenského kalu na zemědělskou půdu podle vyhlášky č. 382/2001 Sb. a podle Směrnice Rady 86/278 EHS. Ze 42 % byla překročena maximální mezní hodnota rtuti v porovnání s vyhláškou 382/2001 Sb. ve stanovených letech. Naměřené koncentrace mědi nesplnily limit české legislativy třikrát – v roce 2005, 2012, 2013. Povolený maximální limit vyhlášky 382/2001 Sb. splňovaly tyto prvky – arsen, olovo a zinek. Z hlediska Směrnice Rady 86/278 EHS naměřené prvky velmi často splňovaly mírnější limity oproti české legislativě.

Potvrdila se stanovené hypotéza, kdy čistírenské kaly z velkých čistíren odpadních vod nesplňují požadavky legislativy ČR na obsah rizikových prvků v 82 % sledovaného souboru.

S ohledem na množství rizikových prvků v čistírenských kalech byl potvrzen také předpoklad zvýšení obsahu rizikových prvků v půdě.

Klíčová slova: čistírenské kaly, dlouhodobý pokus, stopové prvky

Evaluation of the content of trace elements in sewage sludge applied to agricultural land

Summary

The aim of the study was to evaluate the content of trace elements, especially high-risk and potentially high-risk elements in sewage sludge that are applied to agricultural land.

The theoretical part describes issues of sewage treatment plants, particularly mechanical, biological and tertiary cleaning and subsequent hygienization and dewatering of sludge. The following concerns the factors that are influencing composition of the sludge, including selected trace elements, and possibility of using anaerobically stabilized dewatered sludge with its applications to agricultural land, including Czech and European legislation.

The experimental part evaluates the content of high-risk elements in sludge, which are applied in the long-term field experiments. Measured concentration values of selected trace elements in sewage sludge, which were applied to each of the blocks, were evaluated in terms of fluctuations in the measured concentrations and diameters of selected high-risk elements in individual years. The possibility of application of sewage sludge to agricultural land was subsequently examined according to the decree no. 382/2001 coll. and council directive 86/278 EEC. The maximum limit of mercury was exceeded from 42% in comparison to decree 382/2001 coll. in specified years. Measured concentrations of copper did not meet the limit of Czech legislation three times - in 2005, 2012, 2013. These elements - arsenic, lead and zinc met the allowed maximum limit of decree 382/2001coll. In terms of Council Directive 86/278 EEC, the measured elements often met more moderate levels compared to Czech legislation.

The stated hypothesis was confirmed, when sewage sludge from large sewage treatment plants do not meet the requirements of the Czech legislation on the content of high - risk elements in 82% of the reference file. With regard to the amount of high-risk elements in sewage sludge the assumption on increasing content of high-risk elements in the soil was also confirmed.

Keywords: sewage sludge, long-term effort, trace elements

Obsah

1 Úvod	8
2 Vědecká hypotéza a cíle práce	9
3 Přehled literatury	9
3.1 Proces čištění odpadních vod	9
3.1.1 Mechanické čištění	10
3.1.2 Biologické čištění	11
3.1.2.1 Aerobní (oxická část).....	11
3.1.2.2 Anoxická část.....	11
3.1.2.3 Anaerobní část	12
3.1.3 Terciální čištění	13
3.1.3.1 Odstraňování fosforu z odpadní vody.....	14
3.1.3.2 Odstraňování dusíku z odpadní vody.....	15
3.1.4 Kalové hospodářství	15
3.1.4.1 Hygienizace kalu.....	17
3.1.4.2 Mechanické (strojní) odvodnění kalu	21
3.2 Složení kalu	21
3.2.1 Rizikové prvky v čistírenských kalech	23
3.2.1.1 Olovo, kadmium a rtuť	23
3.2.1.2 Chrom	24
3.2.1.3 Arsen	24
3.2.1.4 Zinek	24
3.2.1.5 Nikl	25
3.2.1.6 Měď.....	25

3.3	Využití odvodněného anaerobně stabilizovaného kalu.....	25
3.3.1	Aplikace kalů na zemědělskou půdu	26
3.4	Legislativní rámec využití čistírenských kalů.....	27
3.4.1	Legislativa v České republice.....	27
3.4.2	Legislativa v EU	30
4	Materiál a metody	32
4.1	Schéma a průběh experimentu	32
4.1.1	Dlouhodobé stacionární pokusy KAVR (katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin) – ČZU v Praze.....	32
4.1.2	Postup stanovení obsahu rizikových prvků v čistírenských kalech.....	33
5	Výsledky.....	35
5.1	Posouzení aplikace naměřeného čistírenského kalu na zemědělskou půdu podle vyhlášky č. 382/2001 Sb. a podle Směrnice 86/278 EHS.....	35
5.1.1	Arsen.....	35
5.1.2	Kadmium	37
5.1.3	Chrom.....	39
5.1.4	Měď	41
5.1.5	Nikl.....	43
5.1.6	Olovo	45
5.1.7	Zinek.....	47
5.1.8	Rtuť.....	49
5.1.9	Posouzení dávky čistírenského kalu aplikovaného na zemědělskou půdu podle vyhlášky 382/2001 Sb.	51
6	Diskuze	54
7	Závěr.....	61
8	Seznam literatury	62

1 Úvod

Čistírna odpadních vod je zařízení, ve kterém dochází k úpravě odpadní vody z různých provozů nebo komunálních vod. V dnešní době je věnována pozornost nejen novým technologiím čistíren odpadních vod, ale také ochraně životního prostředí spojené s využitím či likvidací čistírenských kalů, které jsou vedlejším produktem procesu zpracování.

Čistírenský kal může obsahovat nebezpečné látky, které musí být odstraněny. Koncentrace nebezpečných ale i prospěšných látek v kalu závisí na kvalitě vstupující odpadní vody a také na použité technologii.

Při produkci kalů je nutné hledat možnosti dalšího zpracování. Kal lze skládkovat, kompostovat, spalovat nebo aplikovat na zemědělskou půdu.

Při aplikaci na zemědělskou půdu je důležité splňovat požadavky Směrnice Rady 86/278 EHS a vyhlášky č. 382/2001 Sb. - Ministerstva životního prostředí o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. Aplikace čistírenského kalu na půdu je poměrně efektivní způsob jeho likvidace. Do půdy se mohou dostat živiny, organické látky a biologicky aktivní látky příznivě působící pro půdní prostředí či rostliny, zároveň mohou být do půdy v kalech vneseny i rizikové prvky, které naopak mohou zhoršovat kvalitu půdy a mají negativní dopad na životní prostředí.

V této práci byl popsán celý proces čištění odpadních vod od vstupu odpadní vody do první mechanické části čistírny odpadních vod až po odvodnění kalu. Poté následuje popis vyhlášky č. 382/2001 a evropské Směrnice Rady 86/278 EHS. V praktické části jsou vyhodnoceny naměřené hodnoty rizikových prvků z čistírenských kalů v jednotlivých letech. Cílem těchto měření je zjistit, zda je možná aplikace čistírenského kalu na zemědělskou půdu. V tomto dlouhodobém stacionárním pokusu byly dávky čistírenských kalů aplikované na zemědělskou půdu vyšší než požadavky vyhlášky 382/2001 Sb.

2 Vědecká hypotéza a cíle práce

Cílem práce bude vyhodnotit obsah vybraných, stopových prvků v anaerobně stabilizovaných čistírenských kalych, které jsou využívány v dlouhodobých polních pokusech katedry agroenvironmentální chemie a výživy rostlin. Výsledky analýz budou posouzeny z pohledu legislativy v ČR a EU s ohledem na vhodnost přímé aplikace na zemědělskou půdu a případná rizika při nakládání s čistírenskými kaly.

Hypotézy:

- 1) Předpokládá se, že čistírenské kaly z velkých čistíren odpadních vod nebudou splňovat požadavky legislativy ČR na obsah rizikových prvků.
- 2) Lze předpokládat, že používání čistírenských kalů v zemědělství zvýší obsah rizikových prvků v půdě.

3 Přehled literatury

3.1 Proces čištění odpadních vod

Čistírna odpadních vod (dále jen ČOV) je napodobením a zintenzivněním procesů probíhajících v přírodních vodách, které mají zbavit vody znečištění (Chudoba a kol., 1991).

Čištění odpadních vod probíhá ve sledu mechanické čištění, biologické čištění, při zvláštních požadavcích ještě terciální čištění a v závěru putuje vyčištěná odpadní voda do recipientu (Groda a kol., 2007).

ČOV musí být přizpůsobena druhu a vlastnostem odpadní vody, tak aby vyhovovala požadavkům na kvalitu odpadních vod na odtoku (Chudoba a kol., 1991).

Proces čištění odpadních vod je v neustálém vývoji, jehož cílem je minimalizace nákladů a dosažení vysoké účinnosti (Hlavínek a Hlaváček, 1996).

Díky současné technologické a technické úrovni i příslušné legislativě lze postavit ČOV na území České republiky na úroveň vyspělých evropských států (Hlavínek a kol., 2006).

Podle českého statistického úřadu je zaznamenáván pomalý nárůst čistíren odpadních vod. V roce 2005 bylo sečteno 1919 ČOV na území ČR a v roce 2010 bylo 2139 ČOV a již v roce 2013 byl zaznamenán počet 2334 (Český statistický úřad).

3.1.1 Mechanické čištění

Prvním stupněm v čistírně odpadních vod je mechanické čištění, které slouží k odstranění nerozpuštěných látek. V první řadě je zde nejprve lapák šterku. Přítokový žlab je rozšířen a prohlouben, tím dochází ke snížení rychlosti proudění odpadní vody a k sedimentaci hrubých nerozpuštěných látek na dno jímky. Lapák šterku zachytává tyto částice posouvané odpadní vodou po dně stokové sítě (Groda a kol., 2007).

Poté následují česle. Jedná se o mřížky různých mezer, zachytávající velké mechanické plovoucí nečistoty tzv. shrabky. Shrabky jsou složeny z organických látek, zčásti rostlinného a zčásti živočišného původu, jejichž obsah minerálních látek je asi 15 – 20 %. Velikost otvorů síta česlí je v rozmezí 0,5 - 2 cm. Dnes se používají strojně stírané česle a běžnou součástí je i lis na shrabky s propíráním. Poté přichází na řadu lapák písku sloužící k separaci nerozpuštěných usaditelných částic o velikosti nad 0,2 mm (Hlavínek a kol., 2006).

Podle způsobu přivádění odpadní vody rozlišujeme lapáky písku s horizontálním průtokem, vertikálním průtokem a s příčnou cirkulací (Chudoba a kol., 1991).

Písek je odstraňován, aby nedošlo k vnosu do kalového stupně ČOV, kde by sedimentoval, mohlo by dojít ke snížení objemu nádrží a zhoršování dalších parametrů kalové směsi (např. míchatelnost apod.). Oddělený písek je odseparován separátorem a proprán pračkou písku. Pokud takto upravený písek splňuje podmínky nízkého obsahu organického znečištění, je použit ve stavebnictví. V další části mechanického čištění bývá výjimečně umístěn lapák tuku odstraňující tuky a oleje (Groda a kol., 2007).

Odpadní voda se dále čistí v usazovacích nádržích. Podle způsobu protékání vody rozdělujeme usazovací nádrže na pravoúhlé nádrže s horizontálním průtokem, kruhové nádrže s horizontálním průtokem anebo nádrže s vertikálním průtokem. Voda v nádrži pomalu proudí a dochází k usazování nerozpuštěných látek. Tyto látky jsou odčerpány z nádrže a tvoří primární kal (Chudoba a kol., 1991).

Primární kal obsahuje 3 – 5 % pevných látek, které jsou složeny z 30 % anorganického a ze 70 % organického materiálu (Werther a Ogada, 1999).

3.1.2 Biologické čištění

Biologické čištění je stupeň využívající činnosti mikroorganismů, především bakterií a v menším množství i sinic, kvasinek, plísní či hub. Nejčastěji se vyskytují bakterie rodu *Pseudomonas*, *Flavobacterium*, *Azotobacter*, *Bacillus*, *Nitrosomonas* aj. Proces se skládá z vlastní biologické jednotky (aktivační nádrž) a z jednotky separační (dosazovací nádrž). V aktivační nádrži dochází k odstranění biologicky rozložitelných organických látek. Hlavním principem jsou mikroorganismy rozkládající a odstraňující organické znečištění přeměnou na biologické vločky. Substrát složený z mikroorganismů a jejich vloček se nazývá aktivovaný kal (Chudoba a kol., 1991).

Proces probíhající v aktivační nádrži je však složitý a skládá se z řady biologicky oxidačně – redukčních reakcí. Pro rozlišení těchto reakcí je rozhodující parametrem konečný akceptor elektronu, se kterým souvisí i hladiny oxidačně - redukčních potenciálů (Keclík a Jeníček, 2008).

Podle rozsahů hodnot redoxních potenciálů se dají biologické procesy rozdělit na tři části:

3.1.2.1 Aerobní (oxická část)

V aerobní oblasti se hladina redoxního potenciálu pohybuje v kladných hodnotách. Konečným akceptorem elektronů je molekulární kyslík a veškeré procesy zde probíhající lze nazvat aerobní respirace. Probíhá zde oxidace organického uhlíku a převod dusíkatých látek na dusičnany – nitrifikace (Keclík a Jeníček, 2008).

Nitrifikace je aerobní proces probíhající ve dvou stupních. V první části se amoniakální dusík oxiduje na dusitany pomocí rodu bakterií *Nitrosomonas*, *Nitrosococcus*, *Nitrospira* aj. V druhé části se tyto dusitany oxidují na dusičnany pomocí mikroorganismů rodu *Nitrobacter* a *Nitrocistis*. Obě skupiny mikroorganismů potřebují jako zdroj uhlíku CO₂ (Chovancová a kol., 2014).

3.1.2.2 Anoxická část

Anoxická část probíhá bez přítomnosti kyslíku a procesy zde probíhající lze nazvat jako anaerobní respirace. Hladina redoxního potenciálu se pohybuje v hodnotách od – 50 mV do +50 mV viz obrázek č. 1. Konečným akceptorem elektronů jsou zde dusitanové, dusičnanové, síranové a hydrogenuhličitanové ionty (Keclík a Jeníček, 2008).

V této části probíhá denitrifikace což je opak nitrifikace – biochemická redukce dusičnanů a dusitanů na oxid dusný nebo plynný dusík (Groda a kol., 2007).

Denitrifikaci mohou provádět bakterie rodu *Micrococcus*, *Pseudomonas*, *Chromobacterium* aj. (Chudoba a kol., 1991). Dále zde probíhá hydrolýza organických látek (Keclík a Jeníček, 2008).

3.1.2.3 Anaerobní část

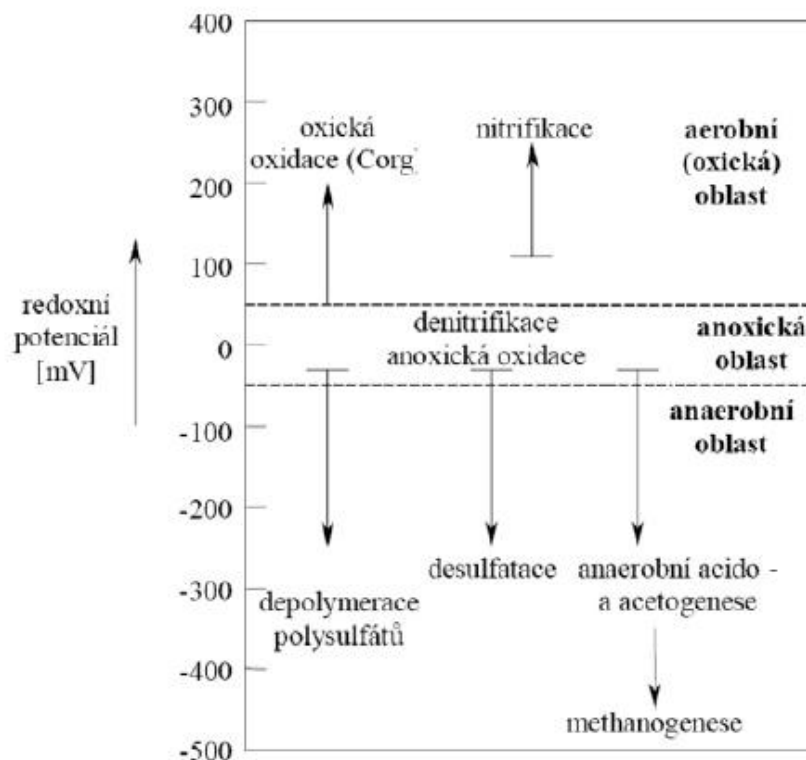
V anaerobní části není přítomen kyslík ani oxidované dusíkaté sloučeniny. Konečným akceptorem elektronů je zde vlastní organická látka, kdy je část podle podmínek v prostředí oxidována a část redukována (Groda a kol., 2007).

Tato část nastává při hodnotách redoxního potenciálu pod – 50 mV. Probíhá zde několik procesů: hydrolýza, acidogeneze, acetogeneze, methanogeneze a při biologickém odstraňování fosforu depolymerace polysulfátů (Keclík a Jeníček, 2008).

První čtyři procesy jsou součástí anaerobního rozkladu, což je soubor dílčích, na sebe navazujících biologických procesů. Prvním stadiem rozkladu je hydrolýza. Jedná se o rozkládání makromolekulárních rozpuštěných i nerozpuštěných organických látek (polysacharidy, proteiny, lipidy) na nízkomolekulární látky rozpustné ve vodě. Tento proces probíhá pomocí extracelulárních hydrolytických enzymů, které produkují fermentační bakterie.

Produkty hydrolýzy nízkomolekulární látky jsou rozkládány na jednodušší organické látky (alkoholy, CO₂, kyseliny, H₂). Tato fáze se nazývá acidogeneze.

Následuje další stadium rozkladu a to acetogeneze. Probíhá zde oxidace vyšších produktů acidogeneze na H₂, CO₂ a kyselinu octovou. Vyskytují se zde syntrofní autogenní mikroorganismy produkující vodík, které rozkládají organické kyseliny, alkoholy a některé aromatické sloučeniny. V posledním stadiu rozkladu působí metanogenní mikroorganismy rozkládající své substráty (metanol, kyselina mravenčí, metylaminy, CO₂) na metan a oxid uhličitý (Dohányos a kol., 1998a).



Obrázek 1 – Hladiny redoxního potenciálu charakterizující biologické procesy Hladiny redoxního potenciálu charakterizující biologické procesy-hodnoty jsou vztaženy proti chloridostříbrné elektrodě při 20°C (Keclik a Jeniček, 2008)

V dosazovací nádrži se aktivovaný kal odseparuje a je přiváděn zpět do aktivační nádrže, přebytky biomasy jsou odváděny ve formě sekundárního kalu do kalového hospodářství. A vyčištěná odpadní voda je odváděna v některých případech pro terciální čištění čistírny odpadních vod (Chudoba a kol., 1991).

3.1.3 Terciální čištění

Při zvláštních požadavcích na čistotu vypouštění vody nastupuje terciální čištění. Podle směrnice 91/271/EHS je terciální čištění odbourávání látek (dusík a fosfor) v aktivačním systému, zatímco česká literatura má na mysli pod tímto pojmem další dočištění odpadních vod za dosazovací nádrží (Groda a kol., 2007).

3.1.3.1 Odstraňování fosforu z odpadní vody

Fosfor vypouštěný do povrchových vod podporuje eutrofizaci vod (Smith a kol., 1999). Podle směrnice Rady č.91/271/ EHS, o čištění městských odpadních vod, je eutrofizace vod, obohacování vod živinami zejména dusíkatými látkami nebo fosforem. To způsobuje urychlený růst řas a vyšších rostlin. Díky tomu dochází k porušení rovnováhy mezi organismy přítomných ve vodách.

Z odpadních vod je fosfor odstraněn buď fyzikálně - chemickými (srážením) nebo biologickými postupy jako součást biomasy přebytečného kalu (Zuthi a kol., 2013).

3.1.3.1.1 Fyzikálně – chemické metody

Fyzikálně - chemické odstranění fosforu z odpadních vod patří mezi nejspolehlivější a nejčastěji používané metody. Tyto metody jsou založeny na srážení činidla s fosforem za vzniku nerozpustných fosforečnanů kovů, jako je vápník, hliník či železo. Pro chemické srážení se nejčastěji používá síran železitý, který se dávkuje do různých částí čištění.

Rozlišujeme tři druhy srážení. Při předřazeném srážení se činidlo dávkuje před usazovací nádrž. Sraženiny se usazují v usazovací nádrži a spolu s primárním kalem jsou odstraňovány (Kroiss a kol., 2011).

Jsou zde nutné vyšší dávky činidla, zvýší se tím účinnost primární sedimentace a tím se sníží zatížení následujícího biologického čištění (Batěk, 1999).

V druhém případě se činidlo nadávkuje přímo do směsi aktivovaného kalu a sraženiny sedimentují v dosazovací nádrži, kde spolu se sekundárním kalem odchází do kalového hospodářství. Tato metoda je pojmenovaná jako simultánní srážení (Morse a kol., 1998).

Dávka činidla je zde nižší, ale vznikající chemický kal zvýší celkovou produkci přebytečného kalu, čímž se sníží stáří kalu a může dojít k ohrožení nitrifikace (Batěk, 1999).

Pokud se činidlo dávkuje za dosazovací nádrž, jde o zařazené srážení. V tomto případě se vliv činidel na biomasu úplně eliminuje. Tento přístup není moc používán z důvodu vysokých nákladů, ale také i proto, že je zde nutný terciální kal (Morse a kol., 1998).

3.1.3.1.2 Biologické odstraňování fosforu z odpadních vod – defosfatase

Toto odstraňování fosforu je založeno na schopnosti některých mikroorganismů aktivovaného kalu akumulovat fosfor ve formě polyfosfátů. Tento typ bakterií se nazývá PP bakterie. Mezi nejznámější rod PP bakterií lze zařadit *Acinetobacter* (Zafiri a kol., 1999).

Odpadní voda je míchána s aktivovaným kalem v anaerobním reaktoru. V reaktoru vznikají činností fermentativních bakterií z organických látek mastné kyseliny – zejména kyselina octová (Morse a kol., 1998).

Vzniklé nižší mastné kyseliny jsou využity PP bakteriemi. Energie pro transport buněk se získává hydrolýzou akumulovaných polyfosfátů. Uvnitř buněk je z nižších mastných kyselin syntetizována kyselina poly- beta -hydroxy máselná (PBH), využívána jako endogenní substrát. To probíhá v anaerobním prostředí, kdy slouží akumulovaná PBH jako zdroj organického uhlíku pro syntézu buněčné hmoty PP bakterií a současně jako zdroj energie pro syntézu polyfosfátů. Za anaerobní částí musí nastoupit aerobní část, kde dochází v buňkách PP bakterií k depolymeraci a oxidaci PHB a k tvorbě polyfosfátů. Fosfor se odvádí s přebytečným kalem (Groda a kol., 2007).

Odstranění fosforu formou využití mikroorganismů je nízké a proto je vhodné ho doplnit simultánním srážením (Yeoman a kol., 1988).

3.1.3.2 Odstraňování dusíku z odpadní vody

Sloučeniny dusíku z odpadních vod, vypuštěné do povrchových vod jsou nežádoucí z několika důvodů. Amoniakální dusík má vysokou spotřebu kyslíku, sloučeniny dusíku se podílejí na eutrofizaci vod a vyšší koncentrace dusičnanů v pitné vodě jsou nebezpečné pro děti v kojeneckém věku z důvodu možnosti methemoglobinémie (Groda a kol., 2007).

Dosud známé metody odstraňování dusíku z odpadních vod, jsou zachycování na měničích iontů, stripování vzduchem, oddestilování z alkalického prostředí, vysrážení ve formě fosforečnanu hořečnato – amonného a biologické odstraňování nitrifikací a denitrifikací (Dohányos a kol., 1998a).

Biologické odstraňování dusíku probíhá ve dvou krocích, v první řadě zde dochází k nitrifikaci a v druhém kroku k denitrifikaci. Jak tyto dvě reakce probíhají je popsáno výše (Quan a kol., 2005).

3.1.4 Kalové hospodářství

Hlavním odpadním produktem při čištění odpadních vod je kal. Kal se musí dále zpracovat, aby došlo ke snížení zápachu, snížení množství organických pevných látek, k eliminaci patogenních organismů a snížení obsahu vody (Werther a Ogada, 1999).

Náklady na zpracování kalu jsou poměrně značné a likvidace kalu může představovat až 50% provozních nákladů (Caporgno a kol., 2015).

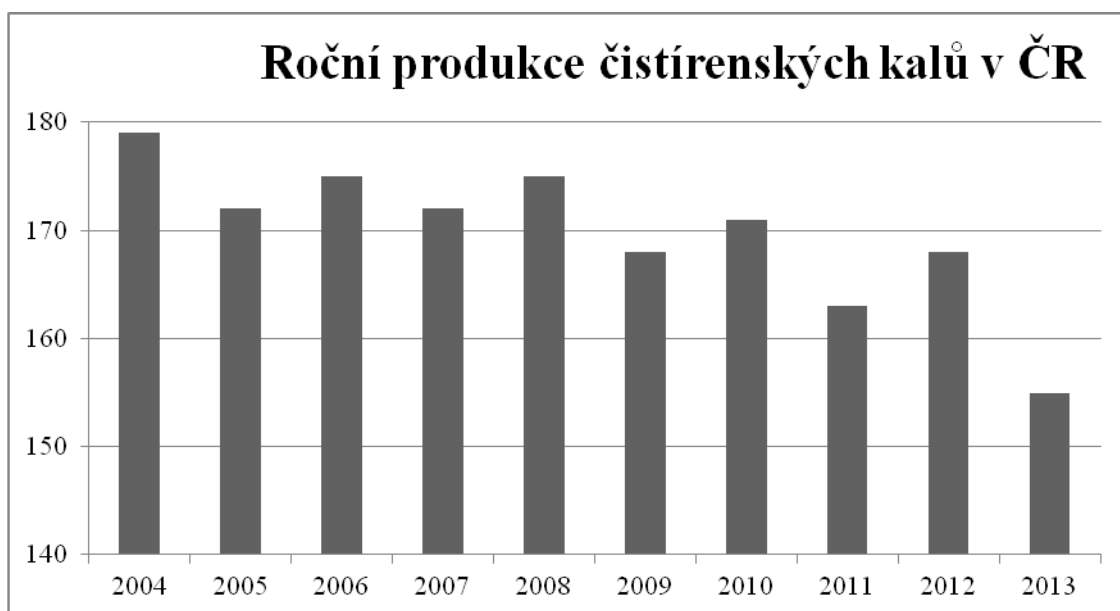
Na velkých ČOV se v současné době ke zpracování kalů používá anaerobní stabilizace, na malých ČOV aerobní stabilizace (Groda a kol., 2007).

Primární a sekundární kal, více rozvedeno v kapitole 3.1.4.1.3.1 se nazývá surový. Surový kal obsahuje okolo 70% organických látek v sušině. Obsah organických látek se určuje stanovením ztráty žiháním. Podle zákona o odpadech je surový kal klasifikován jako nebezpečný odpad. Pro zabránění nepříznivých dopadů na životní prostředí je nutno kal stabilizovat (Dohányos a kol., 1998b).

Celkové množství produkce sušiny kalu v Evropské Unii v roce 2012 se odhaduje přes 10 milionů tun sušiny kalu, z něhož bylo aplikováno 40 % na zemědělskou půdu (Roig a kol., 2012)

Produkce čistírenských kalů v zemích Evropské Unie je různorodá. Do států EU 27, které vyprodukují nejvíce kalu, patří Rakousko, následuje Velká Británie, Finsko a Lucembursko. Zatímco v dobách EU 25 byly největším producentem kalů Německo, Velká Británie, Španělsko a Francie (Kelessidis a Stasinakis, 2012).

Ačkoliv vzrůstá počet čistíren odpadních vod, produkce kalů se snižuje v důsledku změn v technologických postupech viz tabulka č. 1. (Český statistický úřad).



Tabulka 1 - Roční produkce čistírenských kalů v ČR - tis. t/rok (Český statistický úřad)

3.1.4.1 Hygienizace kalu

Hygienizace je proces odstranění patogenních mikroorganismů. Mezi rizikové mikroorganismy patří například přítomnost *Salmonella species*, *Campylobacter jejuni*, *Escherichia coli*, *Cryptosporidium parvum* či enteroviry (Plachá a kol., 2008).

Při hygienizaci se využívají vysoké teploty a vysoké pH. Základní metody rozdělujeme na chemické (vápno), fyzikální (působení teploty, radiace a ultrazvuku) a biotechnologické (soubežný proces stabilizace a hygienizace). Hygienizace probíhá v průběhu stabilizace, před začátkem stabilizace nebo po procesu stabilizace (Zábranská, 2004).

3.1.4.1.1 Chemické metody hygienizace kalu

3.1.4.1.1.1 Hygienizace vápnem

Vápno je považováno za jedno z nejčastěji používaných materiálů pro chemickou stabilizaci čistírenských kalů. V hygienizaci čistírenského kalu má významnou úlohu ve snižování obsahu mikrobiálních patogenů a také imobilizuje těžké kovy (Wong a Selvam, 2006).

Pro hygienizaci kalu se používá pálené vápno (CaO), vápenný hydrát (Ca(OH)_2) nebo je z těchto sloučenin odděleně připraveno vápenné mléko. Vápno se dává přímo do neodvodněného kalu nebo po předchozím odvodnění kalu (Foler a kol., 2009).

První případ byl používán dříve v bývalém SSSR. Kal byl smíchán s vápnem a následně byl odvodňován přirozeně na kalových polích. Díky tomu došlo k omezení zápachu z kalových polí. Tato metoda však neuvádí zvýšenou teplotu (Chudoba a Jakovlev, 1988).

Hodnota pH byla vyžadována na hodnotě 12 a více, a doba působení byla 30 minut. V druhém používaném postupu hygienizace kalu jsou zvýšené nároky na teplotu. Je nutné dodržovat podmínku pH nad 12 a teplota nad 55°C po dobu minimálně 2 hodiny, nebo pH 12 po dobu nejméně 3 měsíce (TNV 758090 Hygienizace kalů).

Míchání kalu s 20-30% CaO zajišťuje přebytek vápna. Dochází k vysokým hodnotám pH (12 a více) a bakteriální buňky jsou inaktivovány (Otoski, 1998).

Destrukce nežádoucích buněk není způsobena pouze alkalickým prostředím, zvýšenou teplotou vyvolanou exotermní reakcí CaO s vodou, ale také uvolňováním volného amoniaku za hodnot pH okolo 12 (Hlavínek, 1999).

3.1.4.1.2 Fyzikální metody hygienizace kalu

3.1.4.1.2.1 Hygienizace kompostováním

Kompostování je závislé na aerobním odbourání organické hmoty termofilními bakteriemi (Hlavínek, 1999).

Probíhá zde intenzivní rozklad produkující teplo a tím dochází k rychlému vzrůstu teploty (Maňáková a kol, 2014).

Kompostování probíhá na kompostovišti nebo v bioreaktoru. Kal obsahuje vysoký obsah vody, a proto ho nelze kompostovat samotný. Je smíchán se suchým materiálem, který plní funkci plniva a absorbuje přebytečnou vlhkost (Sánchez – Monedero a kol., 2011).

Jako plnivo se používá sláma, dřevěná kůra, domovní odpad nebo plastické hmoty (Hlavínek, 1999).

Na kompostovišti je kal s plnidlem vytvarován do tvaru stohu a je pravidelně obrácen. Je důležité, aby kal dosáhl kritické teploty po určitou časovou dobu, aby bylo možno získat hygienicky bezpečný produkt. Tento proces probíhá v závislosti na ročním období, v zimním období může dojít k redukci patogenů pouze ve středu kompostoviště. Při kompostování v bioreaktoru je jednodušší kontrola teploty. V tomto případě je získán hygienicky bezpečný produkt při teplotě 60°C po dobu 24 hodin (Hlavínek, 1999).

Při kompostování dochází ke snížení hmotnosti a objemu kalů, redukci obsahu vlhkosti, zlepšení C:N, zničení patogenů, snížení či odstranění anorganických a organických znečišťujících látek (Senesi a kol., 2007).

Faktory ovlivňující kvalitu kompostu jsou stupeň zralosti a stability (Vergnoux a kol., 2009).

Komposty, které nejsou stabilní, negativně ovlivňují koloběh živin v půdě, mají negativní vliv na rostliny a jsou fytotoxické (Tang a kol., 2006). Při kompostování kalů je nutné dodržet normy ČSN 46 5735.

3.1.4.1.2.2 Hygienizace pasterizací

Principem pasterizace je zahřát kal na 70°C po dobu alespoň 60 minut. Což má za následek zničení patogenních mikroorganismů (Astals a kol, 2012).

Tato metoda pracuje s neodvodněným kalem o obsahu sušiny 5 - 6 %. Pokud je obsah sušiny menší než 2,5 % je nutné zařadit zahušťovací zařízení kalu (Benešová, 2004).

Hlavní cíl je eliminovat Salmonelu. Pasterizace však nenahrazuje stabilizaci kalu a musí být proto kombinována například s anaerobní mezofilní stabilizací (Hlavínek, 1999).

3.1.4.1.3 Biotechnologické metody

3.1.4.1.3.1 Anaerobní stabilizace kalu

U anaerobní stabilizace kalu probíhá proces zpracování v několika krocích hydrolyza, acidogeneze, acetogeneze – kapitola 3.1.2.3., při kterém dochází k hmotnostnímu a objemovému úbytku organické hmoty uvolněním velké části organického uhlíku v plynné formě a uvolněním vody. Přítomná flóra a fauna v kalu je potlačena.

Primární a sekundární kal přicházející do kalového hospodářství je před dalším zpracováním v první řadě nutné zahustit. Oba dva druhy kalů se spojují a společně nebo odděleně se zahušťují gravitačně (v zahušťovací nádrži) anebo strojově (např. centrifugy). Poté je nutné kal stabilizovat v metanizační nádrži, aby došlo k odstranění nežádoucích látek. V metanizační nádrži probíhá proces metanizace za tvorby metanu. Objem metanizační nádrže se nepřetržitě míchá a vytápí. Proces metanizace probíhá ve dvou stupních. V prvním stupni je reaktor vyhříván, míchaný a probíhá zde vlastní proces metanizace. Druhý reaktor slouží jako uskladňovací nádrž, ve které dozívají metanizační pochody a dochází zde k oddělení kalu od kalové vody. Ta je vrácena do aktivační nádrže a stabilizovaný kal se vede k odvodnění. Druhý reaktor není míchán ani vyhříván. Koncentrace sušiny tohoto kalu nepřesahuje 10 % (Dohányos a kol., 1998b).

Produktem procesu metanizace je bioplyn. Skládá se převážně z CH_4 a CO_2 a menšího množství N_2 , H_2 , H_2S . Bioplyn se převádí do plynojemu k výrobě tepla. Část bioplynu se využije k vyhřívání metanizačních nádrží a pro další potřeby čistírny odpadních vod (Dohányos a kol., 1998a).

Tento proces může probíhat v mesofilních podmínkách (teplota $35\text{ }^\circ\text{C}$) či termofilních při teplotě cca $55\text{ }^\circ\text{C}$ (Braguglia a kol, 2015).

Hlavní rozdíl mezi těmito procesy je reakční rychlost v jednotlivých stupních rozkladu. Všeobecně platí, že reakční rychlost s rostoucí teplotou vzrůstá. Vzrůstá rychlost rozkladu a tím se snižuje doba zdržení. Mezofilní stabilizace obsahuje nižší koncentraci mastných kyselin v kalové vodě a je méně nákladná oproti termofilní anaerobní stabilizaci. Také je tato stabilizace více prozkoumána (Dohányos a kol., 1998b).

U termofilní stabilizace dochází díky vysoké teplotě ke zvýšenému stupni hygienizace, oproti mezofilnímu procesu (Lloret a kol., 2013). Což je v souladu s požadavky EU pro eliminaci patogenů (Gavala a kol., 2003). Tato stabilizace je charakterizována hlubším rozkladem organické hmoty a tím i vyšší produkcí bioplynu (Zábranská, 2004).

Mezi nevýhody termofilní anaerobní stabilizace patří zvýšená citlivost termofilních bakterií na okolní prostředí (Rodriguez a kol., 2013).

Čistírny odpadních vod využívají většinou mezofilní anaerobní stabilizaci. Termofilní anaerobní stabilizaci využívá např. ČOV Praha, Havířov a Klatovy, kteří před několika lety přešli z mezofilního procesu na termofilní. Důvod byl zvýšení kapacity kalového hospodářství a lepší kvalita kalu z hlediska mikrobiologických ukazatelů (Zrubková, 2005).

Při anaerobních procesech je skoro 90% energie obsažené v substrátu zachováno ve vzniklém bioplynu (Dohányos a kol., 1998b).

3.1.4.1.3.2 Aerobní stabilizace kalu

Aerobní stabilizace kalu je biologický proces oxidace organických částí kalů (Martín a kol., 2015). Aerobní stabilizace kalu je méně nákladné řešení pro ČOV, které mají kapacitu do 50 000 ekvivalentních obyvatel. Tato stabilizace není náročná na údržbu a vyžaduje méně investic oproti anaerobní stabilizaci kalu (Tas, 2010).

Při aerobní stabilizaci je velká část energie uvolněna ve formě reakčního tepla (minimálně 52 KJ na 1g zoxidovaného uhlíku) a část této uvolněné energie (cca je 12 KJ /1g zoxidovaného uhlíku) je akumulováno ve vzniklé biomase. Proto je použití metody reálné v případě kalů s vyšší koncentrací snadno rozložitelných organických látek (Zábranská, 2004).

3.1.4.1.3.3 Aerobní termofilní stabilizace kalu

V aerobní termofilní stabilizaci kalu působí aerobní mikroorganismy, které rozkládají snadno rozložitelné organické látky za vzniku tepla. Proces by měl probíhat při teplotě nad 55° C po dobu 20 hodin (Zábranská, 2004). Při nižší teplotě je účinnost procesu redukována a jsou vyžadovány mnohem delší časy pro odstranění patogenů. Do procesu je dodáván čistý kyslík nebo kyslík ze vzduchu. Jestliže je použit čistý kyslík, teplota dosahuje okolo 60 - 80 °C, pokud je kyslík získáván ze vzduchu, dosažená teplota se pohybuje okolo 40 – 60 °C (Hlavínek, 1998).

3.1.4.2 Mechanické (strojní) odvodnění kalu

Po stabilizaci by čistírenský kal neměl přesahovat koncentraci sušiny 10 % a je možné ho použít na přímé zavlažování. Pokud se tento kal nedopravuje potrubím s vybudovaným uskladňovacím silem, je jeho doprava finančně nákladná. Proto je dále odvodňován alespoň na koncentraci sušiny 25 – 30 % (Chudoba a kol., 1991).

Již do nedávna se kal odvodňoval přirozeně na kalových polích. Nevýhodou tohoto způsobu jsou však velké nároky na plochu a sezónní závislost funkce na kalových polích. Proto je efektivnější použít mechanické odvodnění stabilizovaných kalů (Chudoba a Jakovlev, 1988).

V dřívějších dobách se kal odvodňoval přidávkem solí železa či hliníku. Kal byl však těžký, měl zvýšenou solnost filtrátu a korozivní působení (Chudoba a kol., 1991).

V současné době se používají při odvodňování flokulanty. Jejich výhodou jsou nižší dávky, vysoká účinnost a snadná manipulace. Mechanické odvodnění zahustí kal s pomocí odstředivek, síťopásového lisu, kalolisu nebo vakuových filtrů na 25 – 30 % sušiny. Tento produkt již nepáchne a již zde neprobíhají intenzivní biologické pochody, které by mohly mít vliv na hygienické problémy (Dohányos a kol., 1998b).

3.2 Složení kalu

Složení kalu je závislé na struktuře přitékajících odpadních vod, na použití technologiích čištění odpadních vod a technických parametrech provozu (Singh a Agrawal, 2008).

Kaly z ČOV jsou definovány jako složitá heterogenní suspenze pevných anorganických a organických látek a agregovaných koloidních látek ve vodě. Pevné složky kalu se označují jako sušina kalu (Kolář a Kužel, 2000).

Pro další využití kalů je nezbytné znát jeho složení. Živiny z čistírenských kalů pocházejí převážně z lidských výkalů, ale také z detergentů, potravin, celulózy apod. (Kroiss a kol, 2011).

Složení kalu je znázorněno v tabulce č. 2.

	Primární kal	Primární kal po anaerobní či aerobní digesci	Aktivovaný kal
	Rozsah obsahů		
Obsah celkové sušiny (%)	2,0 - 8,0	6,0 - 12,0	0,83 - 1,16
Těkavé pevné látky (%)	60 - 80	30 - 60	59 - 88
Protein (%)	20 - 30	15 - 20	32 - 41
Dusík (%)	1,5 - 4	1,6 - 6,0	2,4 - 5,0
Obsah fosforu ve formě P ₂ O ₅ (%)	0,8 - 2,8	1,5 - 4,0	2,8 - 11,0
Obsah draslíku ve formě K ₂ O (%)	0 - 1	0,0 - 3,0	0,5 - 0,7
Celulóza (%)	8,0 - 15,0	8,0 - 15,0	-
Železo (%)	2,0 - 4,0	3,0 - 8,0	-
Oxid křemičitý (%)	15,0 - 20,0	10,0 - 20,0	-
Alkalita (mg/l jako CaCO ₃)	500 - 1500	2500 - 3500	580 - 1100
Organické kyseliny (mg/l)	200 - 2000	100 - 600	1100 - 1700
pH	5,0 - 8,0	6,5 - 7,5	6,8 - 8

Tabulka 2 - Typické složení kalu (Fytli a Zabaniotou, 2008)

Kaly však mohou obsahovat i těžké kovy. V tabulce č. 3. jsou uvedeny rozsahy koncentrace těžkých kovů, které se mohou v čistírenském kalu vyskytovat (Fytli a Zabaniotou, 2008).

Kov	Suchý kal (mg/kg)
Arsen	1,1 - 230
Kadmium	1 - 3 410
Chrom	10 - 990 000
Kobalt	11,3 - 2490
Měď	84 - 17 000
Železo	1000 - 154 000
Olovo	13 - 26 000
Mangan	32 - 9870
Rtuť	0,6 - 56
Molybden	0,1 - 214
Nikl	2 - 5 300
Selen	1,7 - 17,2
Cín	2,6 - 329
Zinek	101 - 49 000

Tabulka 3 - Obsah kovů v kalu (Fytli a Zabaniotou, 2008)

3.2.1 Rizikové prvky v čistírenských kalech

Aplikace kalů na zemědělskou plochu má však i stinnou stránku. Limitujícím faktorem používání kalů na půdu je přítomnost rizikových prvků (těžké kovy), organických polutantů a patogenních mikroorganismů. K nejsledovanějším rizikovým (stopovým) prvkům v čistírenských kalech patří As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Zn (Hanč a kol, 2007).

Těžké kovy jsou biologicky nerozložitelné a mají schopnost bioakumulace (Nair a kol, 2008). Je známo, že druhy kovů jako jsou například chrom, měď, olovo, rtuť či kadmium jsou obzvláště škodlivé pro člověka a jeho prostředí (Wu a kol, 2015). Tyto kovy se do odpadní vody dostávají především z domácností, průmyslové činnosti či z dešťového odtoku (Buzier a kol, 2006).

3.2.1.1 Olovo, kadmium a rtuť

Olovo, kadmium a rtuť jsou obecně považovány za nejtoxičtější z těžkých kovů v životním prostředí (Kyle a kol., 2011)

Kadmium vstupuje do lidského těla požitím kontaminované potravy či prostřednictvím vzdušných emisí a kouření (Yu, 2001). Z hlediska požití se kadmium kumuluje v kosterním systému a v měkkých tkáních, kde se může poté hromadit v ledvinách a způsobovat nefrotoxicitu. Známá je i nemoc nadměrného příjmu kadmia itai - itai (Corami et al, 2008).

Velká část kadmia z přijatého množství se kumuluje v kořenovém systému a přechází z půdy snadno do rostlin (Frank a kol, 1996). Na rostlině se toxicita tohoto prvku projevuje vadnutím, zakrněním, výskytem nekrózy či chlorózy. Kadmium se kumuluje s rozdílným obsahem v závislosti na druhu a odrůdě rostliny. Například špenát a sója jsou na tento prvek citliví, zatímco zelí a rajče jsou rezistentní (Yu, 2001).

Olovo je „systémový jed“, jakmile se dostane do tělního oběhu člověka, je distribuován po celém těle. Primární cílový orgán působení olova je centrální nervová soustava – může trvale poškodit mozek a nervový systém. Po otravě tímto prvkem se mohou vyskytovat různé příznaky - anémie, křeče v břiše, trávicí problémy, bronchitida aj. (Yu, 2001). Olovo má kumulativní charakter, rostliny ho přijímají z půdy, či svými nadzemními částmi z ovzduší (Frank a kol, 1996). Má tendenci se hromadit na povrchu půdy a jeho koncentrace se snižuje s hloubkou půdy (Jung, 2008). Olovo má škodlivý vliv na klíčení semen, ovlivňuje mitózu, růst rostlin apod. (Siddique a kol., 2014).

Rtuť je další toxický prvek, který zůstává v životním prostředí trvale (Bernhoft, 2012). Toxicita rtuti závisí na formě výskytu v prostředí. Formy anorganické rtuti jsou méně škodlivé než organické formy (Ruiz a Daniell, 2009). Rtuť může být přijata rostlinami hmotovým tokem z ornice do kořenů pomocí transpiračního proudu (Baya a Heyst, 2010). Poškozuje v rostlinách plasmatickou membránu (Ruiz a Daniell, 2009). Organická rtuť se může hromadit v plastidech a tam ovlivnit důležité metabolické funkce včetně transportu elektronů, fotofosforylace, obsah chlorofylu aj. (Kupper a kol, 1996).

3.2.1.2 Chrom

Chrom se nachází v různých mocenstvích, které jsou rozhodující pro toxicitu. Trojmocný chrom představuje pro lidské tělo důležitou živinu, která napomáhá fungování inzulínu (Vaiopoulou a Gikas, 2012). Akutní účinky šestimocného chromu se vyskytují jako alergické reakce kůže, podráždění nosu atd. (Langard a Costa, 2015). Bylo zjištěno, že šestimocný chrom toxicky působí na růst a vývoj rostlin, snižuje klíčení semen, má škodlivý vliv na fotosyntézu, poškozuje membrány chloroplastů aj. (Qing a kol., 2015). Chrom je však z půdy velmi špatně přijímán (Frank a kol, 1996).

3.2.1.3 Arsen

Arsen je toxický polokovový prvek, který je často spojován s rakovinou plic, kůže, močového měchýře, jater aj. (Sun, 2014). Trojmocný arsen a sloučeniny tohoto prvku, které nejsou rozpustné ve vodě, jsou obecně toxičtější. Arsen je hodnocen Mezinárodní agenturou pro výzkum rakoviny (IARC) jako karcinogen. U rostlin a zvířat je toxicita arsenu na nízké úrovni, může však inhibovat nitrifikaci a růst mikroorganismů (Kyle a kol., 2011). Tento polokov také může u rostlin bránit v růstu, přerušit fotosyntézu a dýchání, stimulovat sekundární metabolismus, což vede ke ztrátám výnosů (Islam a kol, 2015).

3.2.1.4 Zinek

Zinek je všudypřítomný prvek nezbytný pro život. V přebytku je však toxický. Požití potravin s vysokým množstvím zinku se může projevit gastrointestinálním onemocněním (Sandstead, 2015).

Na rostlinách se nadměrné množství zinku projevuje ztloustnutím kořenů, zakrslostí nadzemních částí, odumírání špiček listů, inhibicí fotosyntézy aj. Při nedostatku zinku nastává poškození funkce chloroplastů, aj. (Rout a Das, 2003).

3.2.1.5 Nikl

Nikl je ve stopovém množství esenciální prvek, ve větším množství však působí nepřímo toxicky. Může ovlivnit syntézu důležitých biokatalyzátorů či vyvolat oxidační stres v buňkách (Palková a kol, 2013). Nikl má tendence se lokalizovat v pletivech (Pulford a Watson, 2003). Další účinky toxicity niklu na rostlinách se projevují sníženou absorpcí CO₂, poruchou výměny plynů, vznik volných radikálů, chlorózy apod. (Seregin a Kozhevnikova, 2005).

Nikl se dostává do organismu potravou, vodou, kůží a vdechováním niklového prachu. Otrava niklem se může také projevit výskytem astma, poškozením mozku a jiných orgánů (Bencko a kol., 1995).

3.2.1.6 Měď

Měď je ušlechtilý prvek, který se účastní mnoho fyziologických procesů a slouží jako kofaktor mnoha enzymů zapojených do různých metabolických drah (Alaoui-Sossé a kol., 2004).

U rostlin se měď hromadí především v kořenech. A projevuje se inhibicí růstu, chlorózou, ovlivnění fotosyntézy (Flores- Cáceres, 2015). Přebytek mědi u rostlin může vést až k poškození membrány a potlačení enzymové aktivity. Při nedostatku mědi dochází k vadnutí listů a k jejich deformaci, dále k poruchám reprodukce či zpomalení růstu (Alaoui-Sossé a kol., 2004).

3.3 Využití odvodněného anaerobně stabilizovaného kalu

Odvodněný anaerobně stabilizovaný kal je možné po úpravě využít na skládkování kalu například s domovním odpadem nebo ho lze uložit na komunálních skládkách, kde se často používá jako krycí vrstva. Existují společnosti, které odebírají kal pro výrobu kompostů či jiných zemědělských substrátů. V této variantě je organická složka kalů zpětně využita v přírodním prostředí (Kyncl, 1999).

Kal lze spálit, dojde k výraznému snížení jeho množství na stabilizovaný popel. Výhodou je, že je možno spalovat surový i anaerobně stabilizovaný kal. Spalováním jsou zcela zničeny patogenní organismy. Problémem jsou však těžké kovy, které jsou v popelu zachovány. Dusík, chlór, síra, dioxiny, furany aj., které jsou přítomné v kalech se při

spalování uvolňují ve formě plyných znečišťujících látek. Z tohoto důvodu je nutné splňovat velmi přísné emisní limity (Werther a Ogada, 1999).

Ošetřený kal lze také aplikovat na zemědělskou půdu, buď přímo anebo po kompostování (Zhang a kol, 2015).

3.3.1 Aplikace kalů na zemědělskou půdu

Kaly představují vhodný typ hnojiva pro zemědělskou půdu (Singh, 2008). Z tabulky z č. 4. je zřejmé, že podíl kalů využívaných pro přímou aplikaci (a rekultivaci) postupně stoupá (Český statistický úřad).

Rok	Aplikace a rekultivace		Kompostování		Skládkování		Spalování		Jinak	
	t	%	t	%	t	%	t	%	t	%
2004	29 119	16	87 469	49	25 447	14	39	0	36 675	21
2005	34 467	20	88 820	52	12 027	7	20	0	36 554	21
2006	48 304	28	89 932	51	13 979	8	27	0	23 229	13
2007	55 349	32	80 393	47	8 536	5	47	0	27 978	16
2008	46 776	27	78 289	45	11 986	7	712	0	37 945	22
2009	42 442	25	80 727	48	5 931	4	2 179	1	36 885	22
2010	60 639	36	45 528	27	6 177	4	3 336	2	55 009	32
2011	61 750	38	45 985	18	9 527	6	3 538	2	43 018	26
2012	51 912	31	53 222	32	9 340	6	3 528	2	50 188	30
2013	54 713	35	50 384	33	7 123	5	3 232	2	38 882	25

Tabulka 4 - Množství kalů (t) dle způsobu využití a podíl z celkové roční produkce (%) (Český statistický úřad)

Aplikovaný kal na zemědělské půdě má příznivý vliv na biologické, chemické a fyzikální vlastnosti půdy. Dochází ke zlepšení vlastností půdy, jako jsou objemová hmotnost, pórovitost, lepší schopnost infiltrace vody apod. (Singh, 2008).

Při hnojení kaly dochází k mírnému snížení pH půdy. Pokud je při stabilizaci a hygienizaci kalů používáno vápnění, dochází ke zvýšení pH půdy (Vašák a kol, 2015). Pro hnojení jsou vhodné kaly s velkým obsahem organických složek. Organická hmota působí příznivě na mikrobiální aktivitu půd (Chaloupka 1996). Díky přítomnosti dobře rozložitelných sloučenin dusíku, fosforu a síry dochází ke zvýšení aktivity enzymů, například

ureázy, fosfatázy apod. Tento proces zvýšení mikrobiální biomasy, mikrobiální a enzymatické aktivity probíhá však krátkodobě. To způsobuje rychlou mineralizaci organické hmoty čistírenských kalů (Val - Moraes a kol, 2011).

Mezi přednosti využívání kalů v zemědělství patří významný přísun makroprvků (dusík, fosfor, draslík, vápník, hořčík) a organické hmoty do půdy. Mobilitu rizikových prvků ovlivňuje hodnota pH, oxidačně – redukční podmínky, obsah a kvalita organické hmoty a jílových materiálů a také délka skladování čistírenských kalů (Hanč a kol, 2007). V globálním měřítku je aplikace kalů ČOV po atmosférické depozice druhým nejvýznamnějším zdrojem vstupů rizikových prvků do zemědělských půd (Vrubel a kol, 1999).

3.4 Legislativní rámec využití čistírenských kalů

3.4.1 Legislativa v České republice

Problematika čistírenských kalů je upravena v zákoně č. 185/2001 Sb. o odpadech a změně dalších zákonů. Kaly z čistíren odpadních vod jsou podle zákona odpadem vznikajícím při čištění odpadních vod. Odpad je každá movitá věc, které se osoba zbavuje nebo má úmysl nebo povinnost se jí zbavit. Podle tohoto zákona vykonává Ministerstvo zemědělství kontrolu při dodržování povinností při používání kalů z čistíren odpadních vod. Na zemědělskou půdu musí být aplikován pouze upravený kal. Upraveným kalem se podle zákona č. 185/2001 Sb. o odpadech rozumí kal, který byl podroben biologické, chemické nebo tepelné úpravě, dlouhodobému skladování nebo jakémukoliv jinému vhodnému procesu tak, že se významně sníží obsah patogenních organismů v kalech, a tím zdravotní riziko spojené s jeho aplikací.

"Podle § 33 v zákonu č. 185/2001 Sb. je použití kalů zakázáno:

- a) na zemědělské půdě, která je součástí chráněných území přírody a krajiny podle zvláštního právního předpisu*
- b) na lesních porostních půdách běžně využívanou klasickou těžební a pěstební činností*
- c) v pásmu ochrany vodních zdrojů, na zamokřených a zaplavených půdách*
- d) na trvalých travních porostech a travních porostech na orné půdě v průběhu vegetačního období až do poslední seče.*
- e) v intenzivních plodících ovocných výsadbách*
- f) na pozemcích využívaných k pěstování polních zelenin v roce jejich pěstování a v roce předcházejícím*

- g) v průběhu vegetace při pěstování píce, kukuřice a při pěstování cukrové řepy s využitím chrástu ke krmení*
- h) jestliže z půdních rozborů vyplýne, že obsah rizikových látek v průměrném vzorku překračuje jednu z hodnot stanovených v prováděcím právním předpisu*
- i) na půdách s hodnotou výměnné půdní reakce nižší než pH 5,6*
- j) na plochách, které jsou využívány k rekreaci a sportu, a veřejně přístupných prostranstvích, nebo*
- k) jestliže kaly nespĺňují mikrobiologická kritéria daná prováděcím právním předpisem. Použití mikrobiálně kontaminovaných kalů může být provedeno pouze pro prokázané hygienizaci kalů“ (Zákon 185/2001 Sb., o odpadech).*

Aplikace kalu na zemědělskou půdu je v České republice upravena vyhláškou Ministerstva životního prostředí č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě, ve znění pozdějších předpisů. Na zemědělskou půdu mohou být použity ty kaly, které vyhovují mezním hodnotám koncentrací rizikových látek (tabulka č. 5.), prvků (tabulka č. 6.), a mikrobiologickým kritériím (tabulka č. 7.), stanoveným vyhláškou. Vyhláška předepisuje povinné odběry a analýzy vzorků půdy i vzorků kalů, které zajišťují původci kalu. Odběry a analýzy vzorků půdy provádí osoby pověřené Ústředním kontrolním a zkušebním ústavem zemědělským.

Upravené kaly se nesmí použít více než 5 tun sušiny kalů na jeden hektar v průběhu 3 po sobě následujících let. Toto množství může být navýšeno až na 10 tun sušiny kalů v průběhu 5 po sobě jdoucích let, pokud použité kaly obsahují méně než polovinu limitního množství každé ze sledovaných rizikových látek a prvků. Dávka kalů (množství a doba užití) se řídí i požadavkem rostlin na živiny s přihlédnutím k přístupným živinám a organické složce v půdě, jakož i ke stanovištním podmínkám (Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě).

Riziková látka	Mezní (maximální) hodnoty koncentrací v kalech (mg.kg ⁻¹ sušiny)
As – arzén	30
Cd – kadmium	5
Cr – chrom	200
Cu – měď	500
Hg – rtuť	4
Ni – nikl	100
Pb – olovo	200
Zn – zinek	2500
AOX	500
PCB (suma 6 kongenerů-28+52+101+136+153+160)	0,6

Tabulka 5 - Mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových látek a prvků kalech pro jejich použití na zemědělské půdě (vyhláška č. 382/2001 Sb)

Mezní hodnoty koncentrací prvků v extraktu lučavkou královskou v mg.kg ⁻¹ sušiny v půdě								
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Běžné půdy	20	0,5	90	60	0,3*	50	60	120
Písky, hlinité písky, štěrkopísky	15	0,4	55	45	0,3*	45	55	105

Tabulka 6 - Mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků v půdě (vyhláška č. 382/2001 Sb) *celkový obsah

Kategorie kalů	Přípustné množství mikroorganismů (kolonie tvořící jednotku) v 1 gramu sušiny aplikovaných kalů		
	termotolerantní koliformní bakterie	enterokoky	Salmonella sp.
I.	< 10E3	< 10E3	negativní nález
II.	10E3 - 10E6	10E3 - 10E6	nestanovuje se

Tabulka 7 - Mikrobiologická kritéria pro použití kalů na zemědělské půdě (vyhláška č. 382/2001 Sb).

Kontrola využívání kalů je zařazena do zákona č. 156/1998 Sb., o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd. Odborný dozor při přezkoušení hnojiv, při uvádění hnojiv a statkových hnojiv do oběhu, při jejich skladování a používání i při používání upravených kalů vykonává ústav.

Problematika čistírenských kalů spadá do vyhlášky č. 377/2013 Sb. o skladování a způsobu používání hnojiv, do vyhlášky č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavků na hnojiva a do zákona č. 156/1998 Sb. o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd.

3.4.2 Legislativa v EU

V rámci EU je aplikace kalů na zemědělskou půdu upravena směrnicí Rady 86/278/EHS ze dne 12. června 1986 o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství. Cílem směrnice je regulovat používání splaškových kalů v zemědělství, tak aby nedocházelo k poškozování půdy, rostlin, života živočichů a člověka, a zhoršení kvality vod. Kal může být cennou zemědělskou surovinou a proto je dalším cílem podpoření správného používání kalů z čistíren odpadních vod. Ve srovnání s českou legislativou se zde liší limity určující maximální hodnoty kontaminantů (Směrnice rady 86/278/EHS).

Při založení směrnice byl hlavní cíl podpořit aplikaci kalů na půdu a proto je směrnice zastaralá. Evropská komise v současné době posuzuje, v jaké míře by měla být směrnice 86/278/EHS revidována. Komise zahájila studii, při které budou nashromážděna existující data o škodlivých dopadech při aplikaci čistírenských kalů na půdu. Dalším cílem je získat celoevropský přehled organické či anorganické kontaminace půdy (těžké kovy, PCB, PCDD, léčiva aj.) při aplikaci čistírenského kalu na půdu (Milieu a kol, 2008).

Při porovnání limitů pro obsah těžkých kovů v půdě v současné evropské směrnici a v české vyhlášce (tabulka č. 8.) je patrné, že česká legislativa je přísnější než evropská. České limity u Cd, Zn, Hg a Cu jsou výrazně nižší oproti evropské a ostatní prvky jsou v toleranci evropské směrnice.

Riziková látka	směrnice 86/278 EHS mg.kg ⁻¹	Vyhláška 382/2001 Sb. mg.kg ⁻¹	
As	-	20	15
Cd	1 - 3	0,5	0,4
Cr	-	90	55
Cu	50 - 140	60	45
Hg	1 - 1,5	0,3	0,3
Ni	30 - 75	50	45
Pb	50 - 300	60	55
Zn	150 - 300	120	105
		běžné půdy	písky, hlinité písky, šterkopísky

Tabulka 8 - Porovnání mezních hodnot koncentrací těžkých kovů v půdě, na kterou mají být kaly aplikovány (vyhláška č. 382/2001 Sb., Směrnice Rady 86/278 EHS)

Také z porovnání hodnot koncentrací rizikových prvků a látek v kalech používaných na zemědělskou půdu (tabulka č. 9.) jsou zřejmé přísnější limity u české legislativy oproti evropské. České limity pro Cd, Cu, Ni, Pb, Hg jsou výrazně nižší a Zn je na spodní hranici tolerance evropské směrnice. Česká republika má stanovené limity i pro As, adsorbovatelné organické halogeny a polychlorované bifenyly. Česká vyhláška tedy splňuje veškeré limity.

Riziková látka	směrnice 86/278 EHS mg.kg ⁻¹	vyhláška 382/2001 mg.kg ⁻¹
As	-	30
Cd	20-40	5
Cr	-	200
Cu	1000- 1750	500
Hg	16-25	4
Ni	300-400	100
Pb	750-1200	200
Zn	2500- 4000	2500
AOX	-	500
PCB (suma 6 kongenerů- 28+52+101+136+153+160)	-	0,6

Tabulka 9 - Porovnání mezních hodnot koncentrací rizikových prvků a látek v kalech používaných na zemědělskou půdu (vyhláška č. 382/2001 Sb., Směrnice Rady 86/278 EHS)

Směrnice o čištění městských odpadních vod 91/271 / EHS byla pozměněna směrnicí 98/15 / ES. Vstoupila v platnost v roce 1991 a stanovuje přísnější normy kvality odpadních vod a dioxinů (Fytili a Zabaniotou, 2008). Směrnice donutila země EU, aby zlepšily čistírny odpadních vod a tím došlo k nárůstu roční produkce kalu z 6 500 000 tun v roce 1992 na 9 800 000 tun v roce 2005 (Kelessidis a Stasinakis, 2012). V roce 2012 bylo v Evropské Unii vyrobeno více než 10 milionů tun sušiny čistírenských kalů (Roig a kol., 2012).

4 Materiál a metody

4.1 Schéma a průběh experimentu

4.1.1 Dlouhodobé stacionární pokusy KAVR (katedra agroenvironmentální chemie a výživy rostlin) – ČZU v Praze

Dlouhodobé stacionární pokusy s rotací plodin byly založeny na pěti stanovištích ČR s rozdílnými půdně - klimatickými podmínkami (Červený Újezd, Hněvčeves, Humpolec, Lukavec u Pacova, Praha - Suchdol). Založení pokusů bylo provedeno na podzim v roce 1996. V rámci pokusu jsou střídány tři plodiny ve sledu: brambory, ozimá pšenice, jarní ječmen. Na stanovišti Červený Újezd je vzhledem k agrotechnickým možnostem pracoviště místo brambor využívána jako pokusná plodina silážní kukuřice. Pokus je založen tak, že umožňuje pěstování všech tří plodin v každém roce na jednom stanovišti, přičemž čistírenský kal je aplikován pouze před brambory (kukuřici). Vstup rizikových prvků v čistírenských kalech je na každý blok jednou za tři roky. Ve výsledcích je každý blok odlišen jinou barvou – modrá, zelená a žlutá. Pro potřeby pokusu jsou na všechna stanoviště používány kaly ze stejné ČOV, hnůj a sláma z jednotlivých pokusných stanic. Fosforečná a draselná minerální hnojiva jsou aplikována ke všem plodinám na podzim.

V tabulce č. 10 jsou shrnuty základní půdní a klimatické charakteristiky pokusných stanovišť. Velikost pokusné parcelky je na stanovišti Humpolec, Lukavec a Hněvčeves 60 m², na stanovišti Suchdol 60,5 m² a na stanovišti Červený Újezd 80 m². Plocha pokusné parcelky na úhoru na stanovišti Suchdol je 11 m².

	Červený újezd	Hněvčeves	Humpolec	Lukavec	Suchdol
Lokalizace	50°4'22"N, 14°10'19"E	50°18'46"N, 15°43'3"E	49°33'16"N, 15°21'2"E	49°33'23"N, 14°58'39"E	50°7'40"N, 14°22'33"E
Nadmořská výška (m. n. m.)	400	265	525	610	286
Průměrná roční teplota (°C)	7,7	8,2	7,0	7,7	9,1
Průměrné roční srážky (mm)	493	573	665	666	495
Půdní typ	Hnědozem	Luvizem	Kambizem	Kambizem	Černozem
Půdní subtyp	modální	modální	modální	oglejená	modální
Půdní druh	hlinitá	písčito - hlinitá	písčito- hlinitá	hlinito - písčitá	hlinito - písčitá
pH (CaCl ₂)	6,5	5,9	5,1	4,3	7,5
Co _x (%)	1,7	1,6	2,3	1,7	2,6
KVK (mmol ⁽⁺⁾ . Kg ⁻¹)	145	179	159	128	230
P* (mg.kg ⁻¹)	100	84	90	124	91
K* (mg.kg ⁻¹)	80	150	190	213	230
Mg* (mg.kg ⁻¹)	110	130	100	80	240
Ca * (mg.kg ⁻¹)	3600	3600	1300	1100	9000

Tabulka 10 - Charakteristika pokusných stanovišť *Mechlich 3 1:10 w/v průměrné hodnoty stanoviště

4.1.2 Postup stanovení obsahu rizikových prvků v čistírenských kalech

Vzorky čistírenských kalů z jednotlivých let byly usušeny a homogenizovány za pomoci střížního mlýnu SM 100 (Retsch, Německo).

Obsah rizikových prvků ve vzorcích kalů byl stanoven v mineralizátu po rozkladu na mokré cestě s podporou mikrovlnného záření. Každý vzorek byl navážen dvakrát a součástí každého rozkladu byl i slepý vzorek. Pro kontrolu kvality měření byl použit referenční materiál RM - KAL. Do teflonové rozkladné nádoby bylo naváženo 0,5 g suchého vzorku čistírenského kalu, přidáno 6 ml HNO₃ (65%) a 2 ml peroxidu vodíku (H₂O₂) Směs byla ponechána 15 minut odležet a následně probíhal vlastní rozklad v uzavřeném systému s mikrovlnným ohřevem v zařízení Ethos 1 (MLS GmbH, Německo) po dobu 43 minut při pomalém nárůstu teploty do 220 °C. Proces probíhal pod tlakem v uzavřené nádobě a díky kombinaci kyseliny, peroxidu vodíku, tlaku a mikrovlnné energie probíhal mineralizační rozklad velmi rychle. Po ochlazení byla směs kvantitativně převedena do zkumavky.

Mineralizát po vychladnutí byl opět vložen do mikrovlnné pece a ze vzorku byla odpařena kyselina dusičná.

Obsahy jednotlivých stopových prvků byly stanoveny metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Výsledné hodnoty obsahu rizikových prvků byly přepočteny na základě skutečné navážky a hodnoty jsou vyjádřeny v mg/kg sušiny kalu.

5 Výsledky

5.1 Posouzení aplikace naměřeného čistírenského kalu na zemědělskou půdu podle vyhlášky č. 382/2001 Sb. a podle Směrnice 86/278 EHS

Při vyhodnocování naměřených hodnot pro jednotlivé prvky, není brán v potaz již zmíněný fakt, že čistírenských kalů bylo na testovací plochy vyvezeno v přepočtu více než 5 tun za 3 roky, jelikož v době zahájení experimentu ještě nebyla vyhláška č. 382/2001 Sb. vydána.

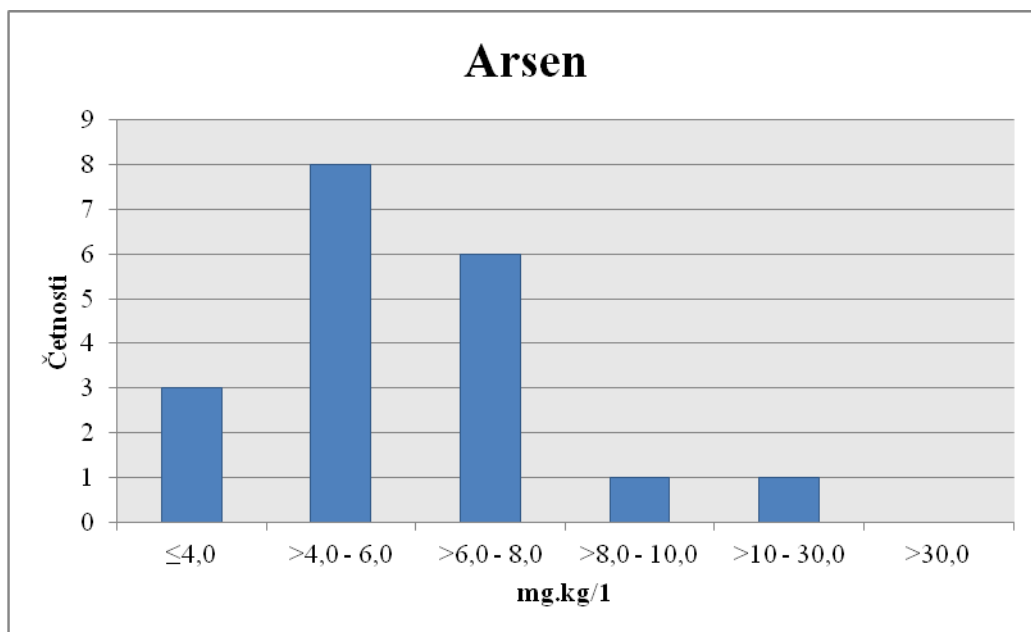
5.1.1 Arsen

Podle tabulky č. 11 je patrné, že naměřené koncentrace arsenu v čistírenských kalech splňují požadavky vyhlášky Ministerstva životního prostředí o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.

Směrnice rady 86/278 EHS nestanovila hranici limitu u tohoto prvku. Za sledované období obsah koncentrací naměřeného arsenu kolísal od hodnot 2,15 mg.kg⁻¹ sušiny do 10,26 mg.kg⁻¹ sušiny. Průměr z těchto hodnot je 5,55 mg.kg⁻¹ sušiny. Při výpočtu četnosti z naměřených hodnot bylo zjištěno, že do hodnoty 4 mg.kg⁻¹ sušiny byly obsahy arsenu naměřeny 3x. V rozpětí od 4 mg.kg⁻¹ do 6 mg.kg⁻¹ byla četnost 8x, v intervalu 6,0 - 8,0 mg.kg⁻¹ byl výskyt 6x. V 8 - 10 mg.kg⁻¹ a 10 - 30 mg.kg⁻¹ obsahů prvků byla četnost 1x. Obsah arsenu nepřesáhl nad maximální hranici 30 mg.kg⁻¹ k vyhlášce 382/2001 Sb. viz graf č. 1.

Arsen			
Roky	Naměřené hodnoty v čistírenských kalech (mg.kg-1 sušiny)	Mezní (maximální) hodnoty koncentrací v kalech (mg.kg-1 sušiny)	Procentuální vyjádření naměřené hodnoty
1996	6,58	30	22%
1997	6,83		23%
1998	5,48		18%
1999	4,82		16%
2000	4,04		13%
2001	4,82		16%
2002	10,26		34%
2003	6,51		22%
2004	5,7		19%
2005	5,09		17%
2006	6,15		21%
2007	6,47		22%
2008	5,52		18%
2009	2,63		9%
2010	8,34		28%
2011	4,8		16%
2012	2,15		7%
2013	6,48		22%
2014	2,74		9%
Průměr	5,55		
Min.	2,15		
Max.	10,26		

Tabulka 11 - Srovnání naměřených hodnot arsenu v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb.



Graf 1- Četnosti naměřených hodnot arsenu v čistírenských kalech

5.1.2 Kadmium

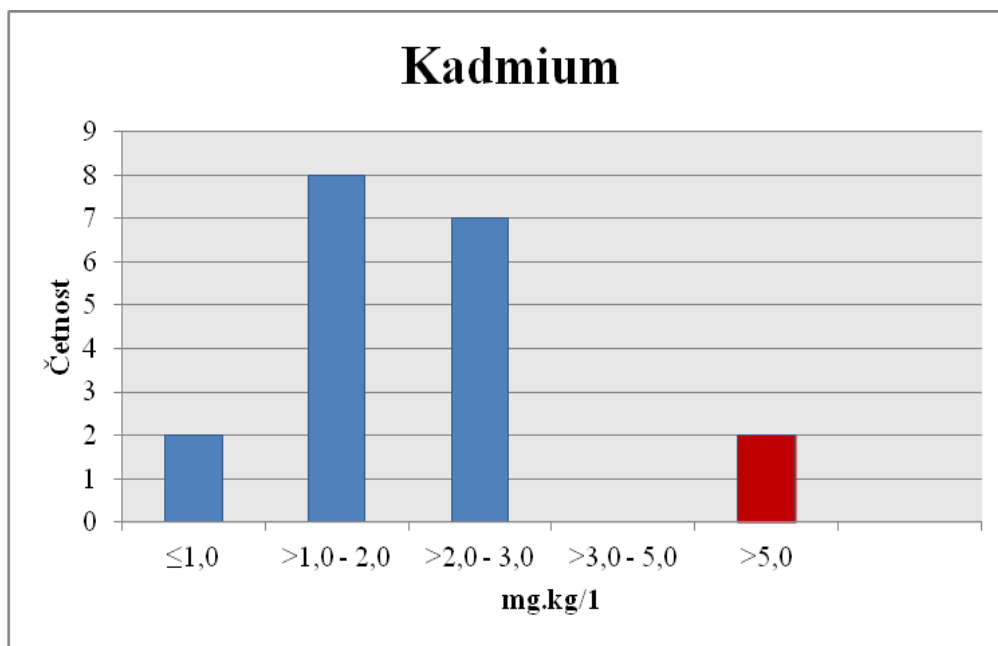
Mezní hodnoty koncentrací kadmia v kalech podle vyhlášky 382/2001 Sb. stanovují 5 mg.kg⁻¹, jak je viděno v tabulce č. 12. Horní hranice hodnot kadmia je 12,42 mg.kg⁻¹ sušiny a spodní hranice byla naměřena 0,36 mg.kg⁻¹ sušiny. Průměr naměřených hodnot ve všech letech byl spočítán 2,54 mg.kg⁻¹ sušiny. U kadmia se četnost naměřených hodnot pohybovala následovně: do hodnoty 1 mg.kg⁻¹ byla četnost kadmia 2x. Od 1 mg.kg⁻¹ do 2 mg.kg⁻¹ sušiny byla četnost 8x, v rozmezí 2 - 3 mg.kg⁻¹ byl výskyt 7x. Nad hranici povoleného množství 382/2001 Sb. 5 mg.kg⁻¹ hodnoty překročily 2x (graf č. 2).

Horní hranice naměřeného kadmia v roce 2003 však přesahuje limit a procentuálně vyjadřuje 248% z původní mezní hodnoty koncentrací v kalech. V roce 2015 taktéž dochází k vyšší hodnotě, než je povolena a proto nesplňuje vyhlášku 382/2001 Sb.

Podle směrnice Evropské Unie nepřesahují tyto hodnoty limit. Naměřené hodnoty v čistírenských kalech jsou srovnávány s horní maximální hodnotou Směrnice Rady 86/278/EHS.

Kadmium					
Roky	Naměřené hodnoty v čistírenských kalech (mg.kg-1 sušiny)	Mezní (maximální) hodnoty koncentrací v kalech (mg.kg-1 sušiny)	Procentuální vyjádření naměřené hodnoty	Směrnice 86/278 EEC	Procentuální vyjádření naměřené hodnoty
1996	2,41	5	48%	40 (20-40)	6%
1997	2,41		48%		6%
1998	2,18		44%		5%
1999	1,91		38%		5%
2000	2,33		47%		6%
2001	1,95		39%		5%
2002	1,11		22%		3%
2003	12,42		248%		31%
2004	1,38		28%		3%
2005	5,53		111%		14%
2006	1,83		37%		5%
2007	1,94		39%		5%
2008	2,17		43%		5%
2009	2,62		52%		7%
2010	1,17		23%		3%
2011	0,84		17%		2%
2012	0,36		7%		1%
2013	1,48		30%		4%
2014	2,27		45%		6%
Průměr	2,54				
Min.	0,36				
Max.	12,42				

Tabulka 12 - Srovnání naměřených hodnot kadmia v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb a se Směrnicí Rady 86/278/EHS.



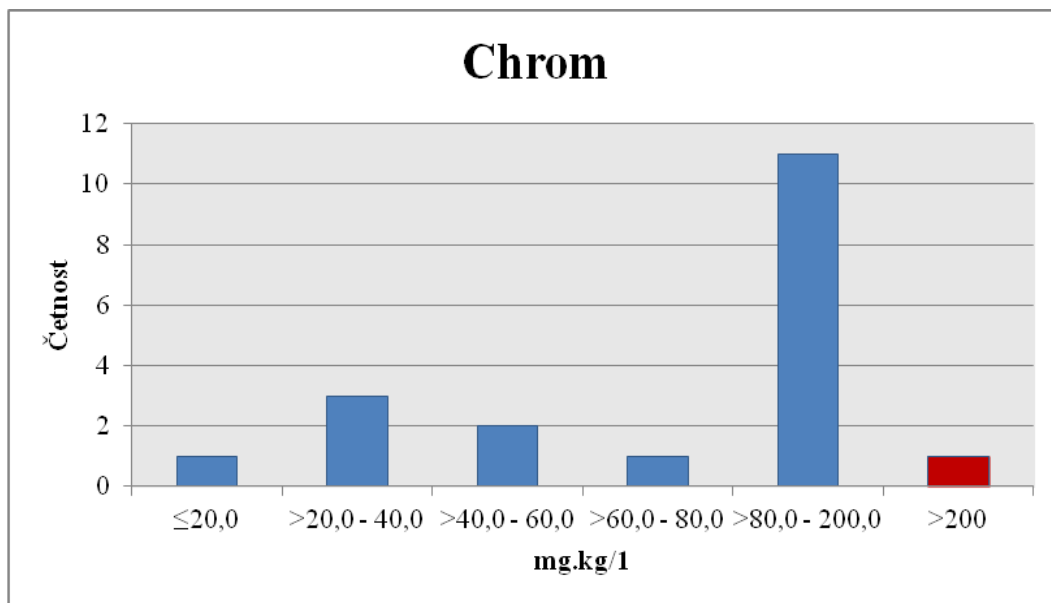
Graf 2- Četnosti naměřených hodnot kadmia v čistírenských kalech

5.1.3 Chrom

V tabulce č. 13 je horní mez stanoveného chromu v roce 2003 je $218,68 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny a dolní mez, která pokrývá pouze 2% z limitu je $3,98 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Průměr z tohoto rozmezí je $93,12 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Podle grafu četností č. 3 se do 20 mg.kg^{-1} sušiny naměřené hodnoty vyskytly 1x, od 20 mg.kg^{-1} do 40 mg.kg^{-1} 3x a od 40 mg.kg^{-1} do 60 mg.kg^{-1} byl výskyt 2x. V rozmezích od hodnot 60 mg.kg^{-1} do 80 mg.kg^{-1} byla četnost 1x, nejvíce hodnoty kolísaly v $80 - 200 \text{ mg.kg}^{-1}$ - 11x. Nad limitní hodnotu vyhlášky 382/2001 Sb. 200 mg.kg^{-1} byl výskyt zjištěn 1x. Kromě již zmiňovaného roku 2003 všechny naměřené hodnoty splňují vyhlášku 382/2001 Sb. Směrnice 86/278 EHS nestanovila limity pro chrom.

Chrom			
Roky	Naměřené hodnoty v čistírenských kalech (mg.kg-1 sušiny)	Mezní (maximální) hodnoty koncentrací v kalech (mg.kg-1 sušiny)	Procentuální vyjádření naměřené hodnoty
1996	173,27	200	87%
1997	85,86		43%
1998	152,23		76%
1999	114,6		57%
2000	154,85		77%
2001	127,49		64%
2002	61,51		31%
2003	218,68		109%
2004	83,85		42%
2005	111,82		56%
2006	89,84		45%
2007	98,33		49%
2008	56,69		28%
2009	37,57		19%
2010	43,68		22%
2011	38,76		19%
2012	3,98		2%
2013	81,08		41%
2014	35,26		18%
Průměr	93,12		
Min.	3,98		
Max.	218,68		

Tabulka 13 - Srovnání naměřených hodnot chromu v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb.



Graf 3 - Četnosti naměřených hodnot chromu v čistírenských kalech

5.1.4 Měď

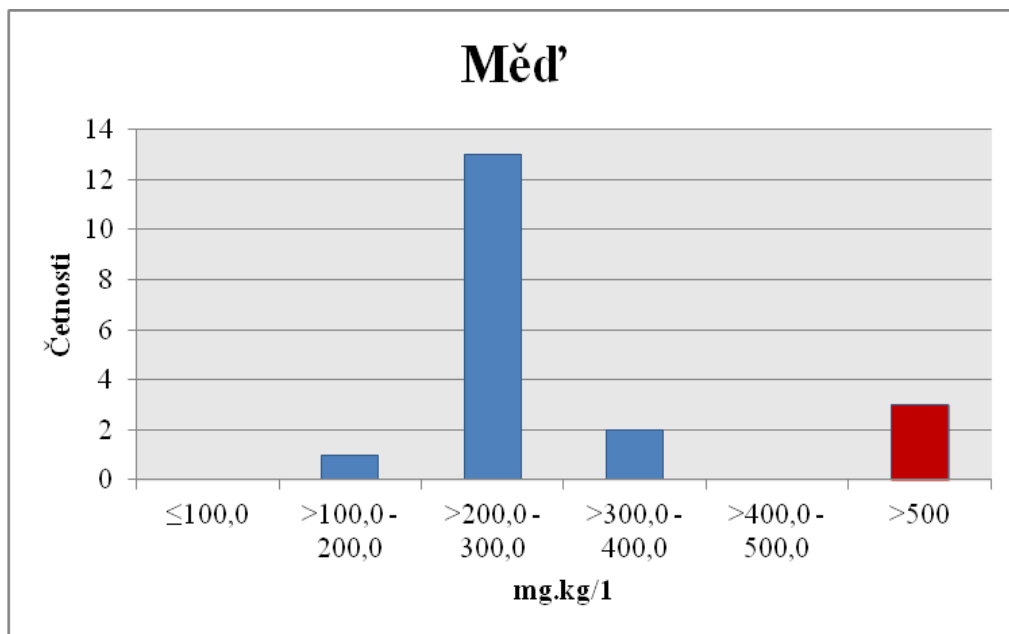
Naměřené hodnoty mědi v čistírenských kalech porovnané s vyhláškou 382/2001 Sb. jsou značně vyšší oproti předchozím prvkům viz tabulka č. 14. V roce 2005 a 2013 dochází ke značnému přesahu přes 100%. V roce 2005, 2012 a 2013 naměřené hodnoty nesplňují požadavky vyhlášky Ministerstva životního prostředí o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.

Tyto hodnoty mědi se pohybují od minimální hodnoty 137,12 mg.kg⁻¹sušiny až do maximální 829,82 mg.kg⁻¹sušiny prvku. Průměr odpovídá hodnotě 329,12 mg.kg⁻¹sušiny. Podle grafu č. 4 lze vyčíst, hodnoty mědi v čistírenském kalu byly naměřeny od 100 mg.kg⁻¹sušiny do 200 mg.kg⁻¹sušiny 1x, od 200 mg.kg⁻¹ od 300 mg.kg⁻¹ 13x. V rozmezí od 300 mg.kg⁻¹ do 400 mg.kg⁻¹ byla četnost mědi 1x. K překročení vyhlášky 382/2001 Sb. u mědi došlo 3x nad hodnotu 500 mg.kg⁻¹ (graf č. 4).

V rámci evropské směrnice, kdy je porovnáváno s nejvyšší hodnotou splňují naměřené hodnoty požadavky.

Měď					
Roky	Naměřené hodnoty v čistírenských kalech (mg.kg-1 sušiny)	Mezní (maximální) hodnoty koncentrací v kalech (mg.kg-1 sušiny)	Procentuální vyjádření naměřené hodnoty	Směrnice 86/278 EEC	Procentuální vyjádření naměřené hodnoty
1996	269,61	500	54%	1750 (1000-1750)	15%
1997	248,51		50%		14%
1998	257,26		51%		15%
1999	260,65		52%		15%
2000	270,11		54%		15%
2001	259,52		52%		15%
2002	137,12		27%		8%
2003	391,26		78%		22%
2004	216,85		43%		12%
2005	736,38		147%		42%
2006	320,22		64%		18%
2007	258,6		52%		15%
2008	268,52		54%		15%
2009	293,51		59%		17%
2010	227,8		46%		13%
2011	240,48		48%		14%
2012	503,76		101%		29%
2013	829,82		166%		47%
2014	263,23		53%		15%
Průměr	329,12				
Min.	137,12				
Max.	829,82				

Tabulka 14 - Srovnání naměřených hodnot mědi v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb a se Směrnicí Rady 86/278/EHS



Graf 4- Četnosti naměřených hodnot mědi v čistírenských kalesch

5.1.5 Nikl

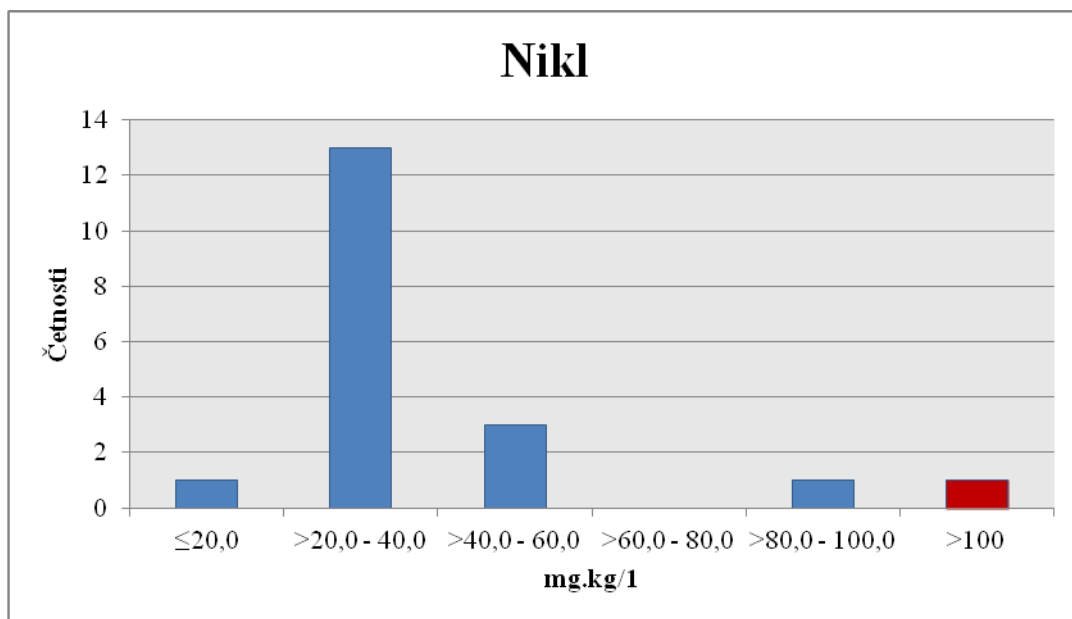
Naměřené hodnoty niklu v průběhu několika let jsou ustálené na nižších hodnotách (tabulka č. 15). Rozmezí naměřených hodnot se pohybuje v rozmezí od 6,66 mg.kg⁻¹ sušiny do 109,58 mg.kg⁻¹sušiny a průměr je 38,85 mg.kg⁻¹sušiny. Četnost naměřených hodnot niklu se pohybuje do 20 mg.kg⁻¹sušiny 1x, četnost hodnot 20 – 40 mg.kg⁻¹ 13x. V rozsahu hodnot niklu

40 – 60 mg.kg⁻¹ 3x a 80 - 100 mg.kg⁻¹ 1x. Nad hranici 100 mg.kg⁻¹ dochází k překročení limitu vyhlášky 382/2001 Sb. u niklu pouze 1x viz graf č. 5. Rozmezí těchto hodnot bylo opět upraveno podle naměřených čísel. V roce 2013 došlo k vzrůstu na 110% než je povolený limit, proto v tomto roce nespĺňuje vyhlášku.

Porovnání čísel s Evropskou Směrnicí jsou limity v pořádku. Hodnoty byly srovnány s maximální hranicí limitů a nepřesahují 30% z povoleného limitu.

Nikl					
Roky	Naměřené hodnoty v čistírenských kalech (mg.kg-1 sušiny)	Mezní (maximální) hodnoty koncentrací v kalech (mg.kg-1 sušiny)	Procentuální vyjádření naměřené hodnoty	Směrnice 86/278 EEC	Procentuální vyjádření naměřené hodnoty
1996	42,56	100	43%	400 (300-400)	11%
1997	37,35		37%		9%
1998	31		31%		8%
1999	26,55		27%		7%
2000	24,34		24%		6%
2001	28,73		29%		7%
2002	26,62		27%		7%
2003	89,3		89%		22%
2004	37,77		38%		9%
2005	58,61		59%		15%
2006	34,38		34%		9%
2007	39,24		39%		10%
2008	40,21		40%		10%
2009	25,79		26%		6%
2010	23,3		23%		6%
2011	30,9		31%		8%
2012	6,66		7%		2%
2013	109,58		110%		27%
2014	25,3		25%		6%
Průměr	38,85				
Min.	6,66				
Max.	109,58				

Tabulka 15 - Srovnání naměřených hodnot niklu v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb a se Směrnicí Rady 86/278/EHS



Graf 5- Četnosti naměřených hodnot niklu v čistírenských kalech

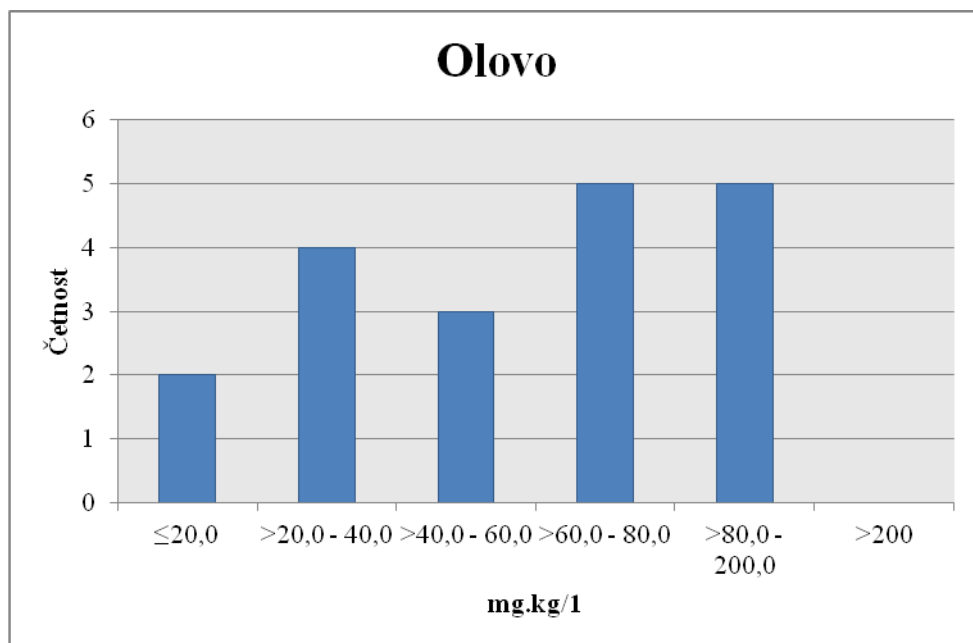
5.1.6 Olovo

V tabulce č. 16 jsou znázorněny naměřené hodnoty olova v čistírenských kalech, které se pohybují v minimálním rozmezí 1,94 mg.kg⁻¹sušiny a maximálním 144,89 mg.kg⁻¹sušiny. Průměr ze všech stanovených let je 62,13 mg.kg⁻¹sušiny . V grafu č. 6 jsou znázorněné četnosti jednotlivých naměřených hodnot olova. Do 20 mg.kg⁻¹sušiny byly naměřeny hodnoty olova 2x. Od hodnot 20 mg.kg⁻¹ do 40 mg.kg⁻¹ byla četnost výsledků 4x, od 40 mg.kg⁻¹ do 60 mg.kg⁻¹ se hodnoty vyskytly 3x. V rozmezích od 60 mg.kg⁻¹ do 80 mg.kg⁻¹ a od 80 mg.kg⁻¹ do 200 mg.kg⁻¹ byl výskyt hodnot 5x. Všechny hodnoty splňují vyhlášku dle vyhlášky 382/2001 Sb.

Hodnoty byly porovnány s maximálním limitem ve směrnici 86/279 EHS a splňují tyto limity.

Olovo					
Roky	Naměřené hodnoty v čistírenských kalech (mg.kg-1 sušiny)	Mezní (maximální) hodnoty koncentrací v kalech (mg.kg-1 sušiny)	Procentuální vyjádření naměřené hodnoty	Směrnice 86/278 EEC	Procentuální vyjádření naměřené hodnoty
1996	135,5	200	68%	1200 (750-1200)	11,30%
1997	144,89		72%		12%
1998	63,91		32%		5%
1999	82,67		41%		7%
2000	66,84		33%		6%
2001	57,84		29%		5%
2002	78,11		39%		7%
2003	94,42		47%		8%
2004	71,79		36%		6%
2005	53,57		27%		4%
2006	63,39		32%		5%
2007	100,9		50%		8%
2008	48,27		24%		4%
2009	37,27		19%		3%
2010	26,09		13%		2%
2011	27,44		14%		2%
2012	3,25		2%		0,30%
2013	1,94		1%		0,20%
2014	22,35		11%		2%
Průměr	62,13				
Min.	1,94				
Max.	144,89				

Tabulka 16 - Srovnání naměřených hodnot olova v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb a se Směrnicí Rady 86/278/EHS



Graf 6- Četnosti naměřených hodnot olova v čistírenských kalech

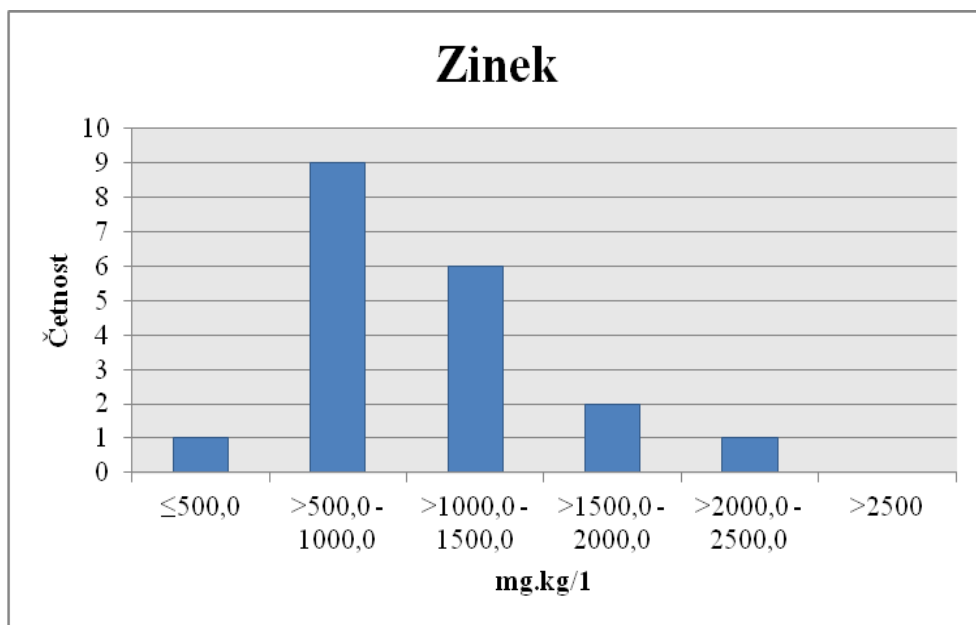
5.1.7 Zinek

Obsah zinku kolísal od 455,54 mg.kg⁻¹sušiny do 2397,81 mg.kg⁻¹sušiny viz v tabulce č. 17. Průměr tohoto rozmezí je 1019,35 mg.kg⁻¹sušiny. Četnost naměřených hodnot tohoto prvku je následující, do hodnoty 500 mg.kg⁻¹sušiny bylo naměřeno 1x, v rozmezí 500 mg.kg⁻¹ - 1000 mg.kg⁻¹ 9x, od 1000 mg.kg⁻¹ do 1500 mg.kg⁻¹ 6x, od 1500 mg.kg⁻¹ do 2000 mg.kg⁻¹ 2x a v rozsahu 2000 - 2500 mg.kg⁻¹ 1x viz graf č. 7. Procentuální vyjádření naměřeného zinku vykazují mírné zvýšené hodnoty 2003,2004,2011, které však splňují požadavky vyhlášky Ministerstva životního prostředí o podmínkách použití upravených kalů na zemědělskou půdu.

Podle Směrnice Rady 86/278 EHS, kdy bylo porovnáváno s maximální hodnotou, také tento prvek splňuje tuto Směrnici.

Zinek					
Roky	Naměřené hodnoty v čistírenských kalech (mg.kg⁻¹ sušiny)	Mezní (maximální) hodnoty koncentrací v kalech (mg.kg⁻¹ sušiny)	Procentuální vyjádření naměřené hodnoty s vyhláškou č. 382/2001 Sb.	Směrnice 86/278 EHS	Procentuální vyjádření naměřené hodnoty s 86/278 EHS
1996	1080,06	2500	43%	4000 (2500-4000)	27%
1997	938,2		38%		23%
1998	1089,14		44%		27%
1999	1415,3		57%		35%
2000	1100,23		44%		28%
2001	985,69		39%		25%
2002	562,28		22%		14%
2003	2397,81		96%		60%
2004	1616,18		65%		40%
2005	1059,67		42%		26%
2006	831,64		33%		21%
2007	1028		41%		26%
2008	655,3		26%		16%
2009	749,75		30%		19%
2010	603,42		24%		15%
2011	1563		63%		39%
2012	455,54		18%		11%
2013	515,11		21%		13%
2014	721,41		29%		18%
Průměr	1019,35				
Min.	455,54				
Max.	2397,81				

Tabulka 17 - Srovnání naměřených hodnot zinku v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb. a se Směrnicí Rady 86/278/EHS



Graf 7 - Četnosti naměřených hodnot zinku v čistiřenských kalech

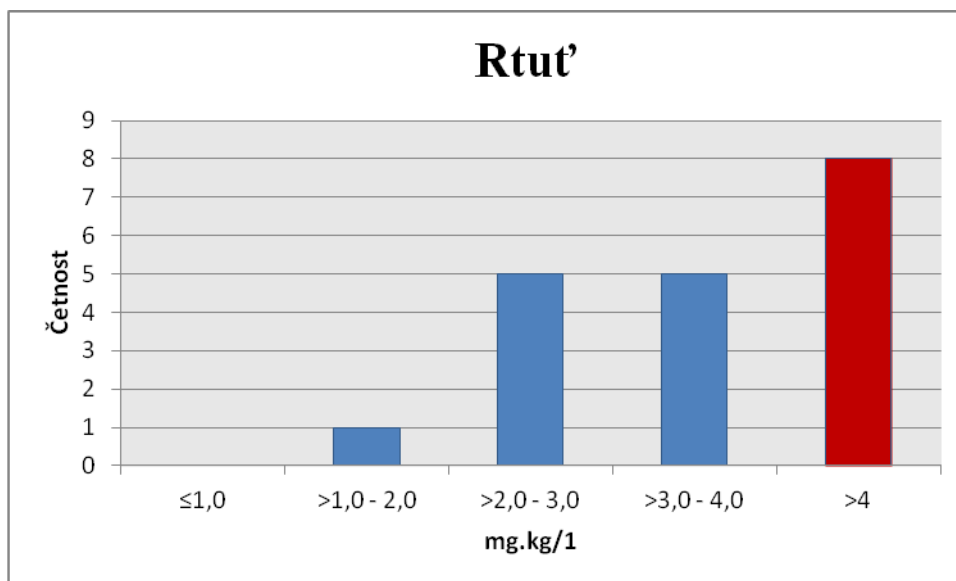
5.1.8 Rtuť

Srovnáním naměřených hodnot rtuti a limitních hodnot vyhlášky 382/2001 Sb. jsou zřejmé velké výkyvy přes 100% (tabulka č. 18). Minimální naměřená hodnota tohoto prvku je $1,98 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny a maximální $26,419 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Mezní hodnota koncentrací v kalech je 4 mg.kg^{-1} sušiny, což značně přesahuje limity a tím nesplňuje vyhlášku. Průměr z těchto hodnot odpovídá 5 mg.kg^{-1} sušiny. Naměřené hodnoty rtuti se pohybovaly s četností od 1 mg.kg^{-1} do 3 mg.kg^{-1} sušiny 1x. U rozsahů $2 - 3 \text{ mg.kg}^{-1}$ a $3 - 4 \text{ mg.kg}^{-1}$ se hodnota mědi vyskytla u obou 5x. U tohoto prvku došlo k výraznému překročení hodnot vyhlášky 382/2001 Sb. nad hodnotu 4 mg.kg^{-1} , došlo k překročení u 4 naměřených hodnot (graf č. 8).

Hodnoty v roce 2009 nesplňují limity Směrnice Rady 86/278 EHS, avšak v ostatních letech nepřesahují procentuální vyjádření přes 100%.

Rtuť					
Roky	Naměřené hodnoty v čistírenských kalech (mg.kg-1 sušiny)	Mezní (maximální) hodnoty koncentrací v kalech (mg.kg-1 sušiny)	Procentuální vyjádření naměřené hodnoty	Směrnice 86/278 EEC	Procentuální vyjádření naměřené hodnoty
1996	6,281	4	157%	25 (16-25)	25%
1997	5,135		128%		21%
1998	6,146		154%		25%
1999	5,902		148%		24%
2000	5,881		147%		24%
2001	4,805		120%		19%
2002	2,605		65%		10%
2003	3,947		99%		16%
2004	4,04		101%		16%
2005	3,125		78%		13%
2006	3,31		83%		13%
2007	2,309		58%		9%
2008	3,376		84%		14
2009	26,419		660%		106%
2010	3,442		86%		14%
2011	2,244		56%		9%
2012	2,025		51%		8%
2013	2,067		52%		8%
2014	1,98		50%		8%
Průměr	5,00				
Min.	1,98				
Max.	26,419				

Tabulka 18 - Srovnání naměřených hodnot rtuti v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb a se Směrnicí Rady 86/278/EHS



Graf 8 - Četnosti naměřených hodnot rtuti v čistiřenských kalech

5.1.9 Posouzení dávky čistiřenského kalu aplikovaného na zemědělskou půdu podle vyhlášky 382/2001 Sb.

Podle tabulky č. 19 je zřejmé, že množství kalu, které bylo aplikováno do půdy, přesahuje limitní množství podle vyhlášky 382/2001 Sb. Tento stacionární pokus byl založen ještě před vyhláškou, a proto se jedná pouze o pokusné účely.

	Celková dávka sušiny (t.ha-1)	Povolené množství podle vyhlášky 382/2001 Sb. (t.ha-1)
Blok 1 (18 let)	64,25	35
Blok 2 (15 let)	53,93	30
Blok 3 (15 let)	58,24	30

Tabulka 19 – Porovnání aplikace celkové dávky na zemědělskou půdu s povoleným množstvím ve vyhlášce 382/2001 Sb.

V tabulce č. 20 lze vyčíst, jaké bylo celkové množství vstupu na zemědělskou půdu u jednotlivých stopových prvků v jednotlivých letech. Je důležité brát v potaz, že aplikovaná dávka sušiny přesahuje povoleného množství 5 tun a proto jsou v tabulce č. 21 přepočítané hodnoty na tuto povolenou dávku sušiny. Je zde výrazný rozdíl.

		Celkové množství vstupu jednotlivých prvků (t.ha/1)							
Roky	Dávka sušiny (t.ha-1)	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
1996	6,9	45,7	16,7	1202	1871	295	940	7496	43,6
1997	9,6	65,6	23,2	825	2388	359	1392	9016	49,4
1998	8,9	48,5	19,3	1347	2277	274	566	9639	54,4
1999	9,3	44,6	17,7	1061	2414	246	766	13106	54,7
2000	9,3	37,7	21,7	1445	2520	227	624	10265	54,9
2001	10,2	49,2	19,9	1302	1650	293	591	10064	49,1
2002	7,1	72,5	7,9	435	969	188	552	3975	18,4
2003	9,0	58,5	112	1964	3514	802	848	21532	35,4
2004	9,5	54,3	13,2	799	2067	360	684	15402	38,5
2005	10,2	52,1	56,6	1145	7541	600	549	10851	32,0
2006	9,0	55,5	16,5	811	2892	310	572	7510	29,9
2007	10,2	65,9	19,8	1001	2633	399	1027	10465	23,5
2008	11,4	63,0	24,8	647	3064	459	551	7477	38,5
2009	8,7	22,9	22,8	327	2556	225	325	6530	230
2010	10,1	84,4	11,8	442	2305	236	264	6107	34,8
2011	10,1	48,5	8,5	392	2431	312	277	15802	22,7
2012	8,3	17,8	3,0	32,9	4166	55,1	26,9	3767	16,8
2013	9,4	60,6	13,8	758	7759	1025	18,1	4816	19,3
2014	9,2	25,3	20,9	325	2427	233	206	6651	18,3

Tabulka 20- Celkové množství prvků aplikované na zemědělskou půdu

		Přepočet vstupů jednotlivých prvků (g.ha/1)							
Roky	Dávka sušiny (t.ha-1)	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg
1996	5	32,9	12,1	866	1348	213	678	5400	31,4
1997	5	34,2	12,0	429	1243	187	724	4691	25,7
1998	5	27,4	10,9	761	1286	155	320	5446	30,7
1999	5	24,1	9,6	573	1303	133	413	7077	29,5
2000	5	20,2	11,7	774	1351	122	334	5501	29,4
2001	5	24,1	9,8	637	808	144	289	4928	24,0
2002	5	51,3	5,6	308	686	133	391	2811	13,0
2003	5	32,6	62,1	1093	1956	446	472	11989	19,7
2004	5	28,5	6,9	419	1084	189	359	8081	20,2
2005	5	25,4	27,7	559	3682	293	268	5298	15,6
2006	5	30,7	9,1	449	1601	172	317	4158	16,6
2007	5	32,3	9,7	492	1293	196	504	5140	11,5
2008	5	27,6	10,9	283	1343	201	241	3276	16,9
2009	5	13,2	13,1	188	1468	129	186	3749	132
2010	5	41,7	5,8	218	1139	117	130	3017	17,2
2011	5	24,0	4,2	194	1202	155	137	7815	11,2
2012	5	10,7	1,8	19,9	2519	33,3	16,3	2278	10,1
2013	5	32,4	7,4	405	4149	548	9,7	2576	10,3
2014	5	13,7	11,4	176	1316	127	206	3607	9,9

Tabulka 21 - Přepočet celkového množství rizikových prvků aplikováno na zemědělskou půdu podle vyhlášky 382/2001 Sb., kdy nepřesáhne 5t.

6 Diskuze

V praktické části této práce byly zhodnoceny naměřené hodnoty vybraných stopových prvků v čistírenských kalech podle jednotlivých let.

U arsenu kolísaly naměřené hodnoty koncentrací od hodnot 2,15 mg.kg⁻¹ sušiny do 10,26 mg.kg⁻¹ sušiny. Podle české legislativy musí být maximální hodnota 30 mg.kg⁻¹. Nejvíce se vyskytovala koncentrace naměřeného arsenu v rozsahu 4 - 6 mg.kg⁻¹ a to 8x. Hodnoty se vyskytují pod úrovní limitu a tento prvek splňuje tyto podmínky vyhlášky 382/2001 Sb. pro aplikaci kalů na zemědělskou půdu. Sánka, (2001) změřil obsah rizikových prvků ve vzorcích kalů z 203 ČOV v roce 2000. Naměřený průměr koncentrace arsenu byl 13,915 mg.kg⁻¹ viz tabulka č. 24. Fytily a Zabaniotou (2008) publikovali, že typický obsah arsenu je střední hodnota (medián) 10 mg.kg⁻¹.

Zjištěné hodnoty obsahů rizikových prvků ve vzorcích kalů z 203 ČOV za rok 2000

Hartman a kol.(2006) ve své studii odebrali vzorky kalů ze tří velkých čistíren odpadních vod a následně analyzovali těžké kovy k posouzení, zda lze kal recyklovat do půdy. Průměrný obsah stanoveného arsenu ze všech tří stanovovaných ČOV byl 6 mg.kg⁻¹. Což odpovídá 20 % z povoleného limitního množství české legislativy. S porovnáním s jinými autory zde tedy není žádná výrazná odchylka v naměřených hodnotách.

Bzůrová (2007) uvádí, že se arsen v ČOV vyskytuje v čistírenském kalu ve formě As^{III} a As^V.

Marin a kol.(1993) zjistili, že pokud hodnota redoxního potenciálu v půdě klesla pod 0 mV, pak byl arsen přítomný převážně ve formě As^{III}. Jakmile však hodnota vzrůstá k oxické oblasti, arsen se vyskytuje nejen ve formě As^{III} ale také As^V. Vzhledem k tomu, že kal byl aplikován na půdy s kyselějším pH, dochází k vyšší koncentraci rozpuštěného arsenu v půdě.

Z pohledu aplikované dávky na zemědělskou půdu tohoto prvku byly překročeny přípustné hodnoty ve všech letech. Nejvíce bylo aplikováno v roce 2002 a to 72,54 g.ha⁻¹. Přitom při maximální dávce sušiny 5t.ha⁻¹ by mělo být aplikováno pouze 51,3 g.ha⁻¹ jak je zobrazeno v tabulce č. 31, kde je celkové množství vstupu převedeno na povolené limity. U evropské legislativy Směrnice rady 86/278 EHS nebyly u tohoto prvku stanoveny maximální koncentrace.

Arsen se může dostat do odpadní vody prostřednictvím koželužen, rudného průmyslu, výroby barviv, sklářského průmyslu, pesticidů, herbicidů a fungicidů obsahující arsen. A také v odpadních vodách z praní prádla (Soudek a kol., 2006).

Naměřené koncentrace kadmia v kalu kolísaly od hodnot $0,36 \text{ mg.kg}^{-1}$ do $12,42 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Nejčastěji se vyskytovaly hodnoty v rozmezí od 1 mg.kg^{-1} do 2 mg.kg^{-1} . Povolená hodnota české legislativy je 5 mg.kg^{-1} . V roce 2003 a 2005 bylo několikrát násobně překročeno toto množství. Podle Sáňka (2001), publikuje naměřené průměrné obsahy kadmia $2,79 \text{ mg.kg}^{-1}$ (tabulka č. 24). Fytili a Zabaniotou (2008) uvádí typické množství kadmia medián 10 mg.kg^{-1} . Hartman a kol. (2006) ve své studii naměřili průměrnou hodnotu kadmia ze tří čistíren odpadních vod $2,6 \text{ mg.kg}^{-1}$. V porovnání s maximálním množstvím arsenu ve vyhlášce 382/2001 Sb. dochází u těchto hodnot (Fytili a Zabaniotou; Hartman a kol.) k překročení limitu.

Mobilita kadmia je ovlivněna hodnotou pH prostředí, jak bylo dokázáno pokusem, kde zvýšením alkalického prostředí se snížil podíl vodorozpustné a výměnné složky, a zároveň se zvýšil podíl reziduální (rostlinám nepřístupné) frakci (Balík a kol., 1999). To znamená, že aplikace čistírenského kalu na kyselější půdu naopak zvýšila podíl vodorozpustné a výměnné složky kadmia. Hanč a kol. (2007) také zjistili, že v oxické oblasti dochází ke zvyšování obsahu Cd ve vodorozpustné a výměnné frakci, neboli složky která je rostlinám přístupná.

U tohoto prvku je stanovena maximální koncentrace v evropské legislativě v rozmezí $20 - 40 \text{ mg.kg}^{-1}$, kdy bylo počítáno s horní hranicí limitu. Evropská Směrnice rady 86/278 EHS má mírnější požadavky a proto naměřené hodnoty kadmia této práce ani jiné zmiňované studie nepřekračují tuto maximální hranici 40 mg.kg^{-1} .

Ačkoliv koncentrace kadmia kolísá v přijatelných hodnotách, je nutné se podívat i na množství aplikované dávky, který zákon stanovuje. Podle porovnání tabulek č. 20 a č. 21 je jednoznačné překročení celkového množství vstupu kadmia často až dvojnásobně. Výjimka je však v roce 2006, kdy bylo reálně vyvezeno $16,52 \text{ g.ha}^{-1}$ na pole, přitom maximální povolená hodnota je $30,75 \text{ g.ha}^{-1}$.

Kadmium se vyskytuje v čistírenském kalu ve formě Cd^{II} . Mezi hlavní zdroje znečištění odpadní vody kadmiem patří tavení kovů, domovní odpady, průmyslové odpady aj. (Bruemmer a kol., 1986).

U naměřených hodnot chromu je dolní hranice koncentrace $3,98 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny a horní hranice je $218,68 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Maximální hodnota koncentrací v kalech dle 382/2001 Sb. je 200 mg.kg^{-1} . V roce 2003 došlo k překročení na 109 %, ostatní hodnoty jsou však v pořádku. Ostatní naměřené hodnoty chromu jsou pod limitem. Podle grafu četností č. 3 se naměřili nejčastější hodnoty v rozmezí od 80 mg.kg^{-1} do 200 mg.kg^{-1} - 11x. Sáňka (2000) naměřil průměrný obsah chromu $193,1 \text{ mg.kg}^{-1}$. Fytili a Zabaniotou (2008) uvádí střední

množství kadmia (medián) 500 mg.kg^{-1} . Tato hodnota již značně překračuje limit vyhlášky. Hartman a kol.(2006) stanovili průměrné množství chromu ve třech ČOV 136 mg.kg^{-1} . Tato hodnota odpovídá 68 % maximálního limitu.

Směrnice rady 86/278 EHS nestanovila pro tento prvek horní hranici. Z hlediska aplikované dávky chromu na zemědělskou půdu však opět hodnoty velmi často přesáhly dvojnásobek povoleného množství.

Chrom se ve vodě vyskytuje ve dvou oxidačních stavech – Cr^{III} a Cr^{VI} . Trojmocný chrom je stálý a není pro životní prostředí tak nebezpečný. Šestimocný chrom je toxický a karcinogenní. Snižováním pH dochází ke zvýšení mobility chromu (Barrera-Diaz a kol., 2012).

Chrom se do odpadní vody dostává z barevné metalurgie, kožedělného a textilního průmyslu, při úniku špatně zabezpečených skládek apod. (Pitter, 2005).

Koncentrace mědi v čistírenském kalu byla v rozmezí $137,12 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny až do maximální $829,82 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny. Maximální možná koncentrace dle vyhlášky 382/2001 Sb. je 500 mg.kg^{-1} . K překročení této koncentrace došlo v roce 2005,2012,2013. Je možné, že se jednalo o jednorázovou kontaminaci.

Sáňka (2000) uvádí průměr koncentrací mědi v čistírenském kalu $241,3 \text{ mg.kg}^{-1}$ viz tabulka č. 24.

Fitily a Zabaniotou (2008) uvedli medián mědi v čistírenském kalu 800 mg.kg^{-1} sušiny. Hartman a kol. (2006) uvádí ve své studii průměr obsahu mědi ze tří ČOV 235 mg.kg^{-1} . Všechny tyto hodnoty jsou v naměřeném rozmezí čistírenského kalu a tím nevykazují žádné odchylky.

Směrnice rady 86/278 EHS stanovila jako maximální přípustnou hodnotu koncentrace 1750 mg.kg^{-1} . Z hlediska Směrnice rady 86/278 EHS hodnoty koncentrace nedosáhly ani 50% povoleného limitu. V prvním paragrafu písmene c) vyhlášky 382/2001 Sb. je však určována i maximální povolená dávka, tento limit pro aplikaci 10tun kalu za 5let nebyl splněn, jak je viditelné v tabulce č. 29.

Při aplikaci čistírenského kalu na kyselou půdu dochází ke zvýšení pohyblivosti tohoto prvku. Měď se v odpadních vodách může vyskytovat v důsledku povrchových úprav kovů, rozpouštěním měděného vodovodního potrubí agresivní vodou, sklářského, elektrotechnického či strojírenského průmyslu apod. (Pitter, 2005).

Naměřené hodnoty koncentrace niklu byly v rozpětí 6,66 – 109,58 mg.kg⁻¹sušiny. Nejčastěji byl obsah 50 mg.kg⁻¹, kde se hodnota vyskytla 8x. Maximální mezní hodnota dle vyhlášky 382/2001 Sb. je 100 mg.kg⁻¹sušiny. V roce 2013 je tato hodnota překročena. Ostatní výsledky jsou v normě i ve srovnání s naměřenými hodnotami jiných čistíren odpadních vod. Sánka (2001) naměřil průměr 41,7 mg.kg⁻¹sušiny mědi (tabulka č. 24). A Fityly a Zabaniotou (2008) publikují střední hodnotu mědi 80 mg.kg⁻¹. Hartman a kol.(2006) uvádějí ve své studii průměrnou hodnotu z několika ČOV 55 mg.kg⁻¹, což je menší hodnota, než naměřili Fityly a Zabaniotou.

Ve srovnání s evropskou legislativou, kde je stanovená horní hranice 400 mg.kg⁻¹ sušiny, nepřekračují naměřené obsahy 30 % z této hranice. V porovnání s aplikovanou dávkou na zemědělskou půdu jsou opět překročeny možné limity vyhlášky 382/2001 Sb.

Zdrojem kontaminace odpadních vod niklu může být úprava kovů, barevná metalurgie, sklářský a keramický průmysl. Snížením pH se zvýší schopnost mobility niklu (Strnadová a Matějková, 2005).

Koncentrace olova v čistírenském kalu kolísala v jednotlivých letech v rozmezí od 1,94 mg.kg⁻¹sušiny do 144,89 mg.kg⁻¹sušiny. Povolená hodnota vyhlášky 382/2001 Sb. je 200 mg.kg⁻¹sušiny. V tomto případě všechny obsahy olova splňují tento limit a obdobné hodnoty uvádí (Sánka, 2001) s průměrným obsahem 113,7 mg.kg⁻¹sušiny (tabulka č. 24). Fityly a Zabaniotou (2008) publikují medián naměřených výsledků olova 500 mg.kg⁻¹. Což již nesplňuje vyhlášku 382/2001 Sb. Hartman a kol.(2006) při svých pokusech zjistili průměrnou hodnotu chromu 136 mg.kg⁻¹, která splňuje stanovenou vyhlášku.

Z pohledu evropské směrnice kdy maximální přípustná hodnota je 1200 mg.kg⁻¹sušiny, jsou naměřené hodnoty velmi nízké. Srovnávané studie taktéž splňují přípustnou hodnotu. Problém však nastává v aplikované dávce, která překračuje často, až dvojnásobně povolenou dávku viz tabulka č. 20 a č. 21.

Olovo se v půdě vyskytuje ve formě kationtu Pb^{II}. Olovo je rozpustné v kyselém prostředí. Do odpadní vody se olovo může dostávat ze zpracování rud, výroby akumulátorů, sklářského průmyslu, z koroze olovněného potrubí (Pitter, 2005).

Koncentrace zinku v čistírenském kalu kolísala od 455,54 mg.kg⁻¹sušiny do 2397,81 mg.kg⁻¹ sušiny. Maximální mezní hodnota je 2500 mg.kg⁻¹sušiny. Sánka (2001) ve svých pokusech naměřil množství zinku 1425 mg.kg⁻¹ viz tabulka č. 24. Fityly a Zabaniotou (2008) uvedli medián 1700 mg.kg⁻¹a Hartman a kol.(2006) 1170 mg.kg⁻¹. Všechny tyto srovnané

limity splňují vyhlášku č. 382/2001 Sb. Evropská legislativa požaduje maximální hodnotu 4000 mg.kg⁻¹ což také všechny hodnoty splňují. Aplikovaná dávka zinku na zemědělskou půdu byla překročena ve srovnání s vyhláškou č. 382/2001 Sb. (tabulka č. 20 a č. 21).

Zinek se vyskytuje převážně ve formě Zn^{II} či ve formě hydrokomplexů. Při aplikaci kalu na kyselou zemědělskou půdu dochází k vyšší rozpustnosti zinku v půdě (Pitter, 2005).

Balík a kol.(2002) publikovali výsledky z pokusu, ve kterém byla studována akumulace zinku v biomase ovsa. Bylo zjištěno, že největší vliv na akumulaci zinku v biomase má půdní typ. Obsah zinku v rostlinách pěstovaných na fluvizemi byl vyšší, než v rostlinách pěstovaných na černozemi.

Zinek se do čistírenského kalu může dostat z průmyslových odpadních vod, při zpracování zinkových rud, úpravě kovů, galvanického pokovování aj. (Pitter, 2005).

Minimální naměřená hodnota koncentrace rtuti v čistírenském kalu byla 1,98 mg.kg⁻¹ sušiny a maximální 26,419 mg.kg⁻¹sušiny. Maximální povolená koncentrace rtuti podle vyhlášky 382/2001 Sb. je 4 mg.kg⁻¹sušiny. V roce 2009 je patrné výrazné překročení až o 660 %. U analyzovaných vzorků dochází k častému přesahu přes 100% ve srovnání s povoleným množstvím. Sáňka (2001) uvedl zjištěné hodnoty rtuti u 203 ČOV 3,39 mg.kg⁻¹. Fitily a Zabaniotou (2008) naměřili medián 6 mg.kg⁻¹.Hartman a kol.(2006) publikovali průměr 4,2 mg.kg⁻¹. U posledních dvou autorů došlo také k překročení hodnot vyhlášky 382/2001 Sb.

U kalů v roce 2009 překročila koncentrace naměřené rtuti povolené hodnoty Směrnice rady 86/278 EHS. Je povolena hodnota 25 mg.kg⁻¹ a bylo naměřeno 26,419 mg.kg⁻¹sušiny. Ostatní srovnávané studie (Sáňka 2001, Fitily a Zabaniotou 2008, Hartman a kol. 2006) splňují limity.

Aplikovaná dávka rtuti je větší, než je povoleno viz tabulka č. 20 a č. 21.

Rtuť se může vyskytovat v půdě ve třech možných formách – elementární (Hg),methylrtuť (CH₃Hg) anebo dvojmocná rtuť (Hg^{II}). Při aplikaci kalu na kyselou půdu, dochází k vyšší rozpustnosti rtuti. Do odpadní vody se rtuť dostává prostřednictvím chemického průmyslu, z výroby barviv, skládek, elektrolýzou NaCl amalgámovým způsobem aj. (Pitter, 2005).

V tabulce č. 22 je uveden přehled naměřených těžkých kovů v jednotlivých státech. Česká republika se s Německem tolik neliší. USA však vykazuje vyšší obsahy těchto hodnot, pravděpodobně mají jiné předpisy na povolené množství těchto prvků.

	ČR	Německo	USA
As	6	-	9
Cr	135	91	1800
Cd	2,6	3,8	87
Cu	235	330	1250
Ni	55	39	410
Pb	68	159	1940
Hg	4,2	2,7	7
Zn	1170	1318	3483

Tabulka 22 - Obsahy těžkých kovů v anaerobně stabilizovaných čistírenských kalech v mg.kg^{-1} (Hartman a Trnka, 2008)

Z tabulky č. 23. je patrné, že stanovované rizikové látky nesplňují možnost zvýšení aplikace čistírenského kalu na 10 tun sušiny kal v průběhu následujících 5 letech na zemědělskou půdu, hodnota u některých prvků přesáhla 50%. U požadavku vyhlášky 382/2001 Sb., který povoluje možnou dávku 5t v následujících 3 let, splňují požadavek jen v některých letech. U čistírenských kalů z let 2002, 2006, 2007,2008,2010,2011 a 2014 by byla možná aplikace na zemědělskou půdu, tak aby došlo ke splnění požadavků vyhlášky 382/2001 Sb.

Klusáková (2010) zveřejnila ve své práci, že dávky čistírenských kalů aplikované na zemědělskou půdu se průkazně projeví ve zvýšeném obsahu celkového stanoveného zinku v zemině. Dvořák a kol.(2003) publikují ve svém článku zvýšení obsahu zinku v jednotlivých typech zemin při aplikaci čistírenského kalu na půdu. Adriano (2013) uvádí předpokládané zvýšené koncentrace stopových prvků v půdě se zvyšující se koncentrací těchto prvků v kalech. Pendas (2010) potvrdil, že při aplikaci čistírenského kalu, došlo ke zvýšení koncentrace stopových prvků (Zn, Cu, Ni, Cr, Pb, Cd a Hg) v půdě.

Podle zhodnocených naměřených hodnot v čistírenských kalech aplikovaných na zemědělskou půdu je potvrzena hypotéza o zvýšení obsahu rizikových prvků v půdě při používání čistírenských kalů.

Roky	As	Cd	Cr	Cu	Ni	Pb	Zn	Hg	5t/3let	10 t/5 let
1996	22%	48%	87%	54%	43%	68%	43%	157%	ne	ne
1997	23%	48%	43%	50%	37%	72%	38%	128%	ne	ne
1998	18%	44%	76%	51%	31%	32%	44%	154%	ne	ne
1999	16%	38%	57%	52%	27%	41%	57%	148%	ne	ne
2000	13%	47%	77%	54%	24%	33%	44%	147%	ne	ne
2001	16%	39%	64%	52%	29%	29%	39%	120%	ne	ne
2002	34%	22%	31%	27%	27%	39%	22%	65%	ano	ne
2003	22%	248%	109%	78%	89%	47%	96%	99%	ne	ne
2004	19%	28%	42%	43%	38%	36%	65%	101%	ne	ne
2005	17%	111%	56%	147%	59%	27%	42%	78%	ne	ne
2006	21%	37%	45%	64%	34%	32%	33%	83%	ano	ne
2007	22%	39%	49%	52%	39%	50%	41%	58%	ano	ne
2008	18%	43%	28%	54%	40%	24%	26%	84%	ano	ne
2009	9%	52%	19%	59%	26%	19%	30%	660%	ne	ne
2010	28%	23%	22%	46%	23%	13%	24%	86%	ano	ne
2011	16%	17%	19%	48%	31%	14%	63%	56%	ano	ne
2012	7%	7%	2%	101%	7%	2%	18%	51%	ne	ne
2013	22%	30%	41%	166%	110%	1%	21%	52%	ne	ne
2014	9%	45%	18%	53%	25%	11%	29%	50%	ano	ne

Tabulka 23 – Porovnání možné aplikace na půdu 5 tun v průběhu 3 následujících let nebo 10 tun v průběhu 10 let

Prvek	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Průměr	13,9	2,79	193,1	241,3	3,39	41,7	113,7	1425

Tabulka 24 - Zjištěné hodnoty obsahů rizikových prvků ve vzorcích kalů z 203 ČOV za rok 2000 (v mg/kg sušiny) (Sáňka, 2001)

7 Závěr

Cílem teoretické části diplomové práce bylo shrnout základní informace o čistírně odpadních vod. Nejdříve byly shromážděny informace o procesu čištění odpadních vod. Poté bylo uvedeno složení a využití vzniklého čistírenského kalu. Následující kapitola se zabývala legislativním rámcem kalů v aplikaci na zemědělskou půdu.

V experimentální části bylo cílem vyhodnotit obsah vybraných rizikových prvků v anaerobně stabilizovaných čistírenských kalych používaných v dlouhodobých pokusech. Výsledky byly srovnány s legislativou EU a ČR, s ohledem na vhodnost přímé aplikace na zemědělskou půdu.

Byly stanoveny následující závěry vztahované k zákonu č.382/2001 Sb.:

- nejvíce byly překročeny mezní hodnoty rtuti - v 8 případech
- alespoň jednou se vyskytovalo překročení mezní hodnoty u chromu a niklu
- u kadmia došlo k překročení povoleného limitu dvakrát
- naměřené obsahy mědi překročily limit třikrát
- nebyly překročeny mezní hodnoty u arsenu, olova a zinku v jednotlivých sledovaných letech
- byla potvrzena hypotéza, že čistírenské kaly z velkých odpadních vod nesplňují požadavky legislativy ČR na obsah rizikových prvků a to v 82% ze sledovaných hodnot
- druhá hypotéza o zvýšení obsahu rizikových prvků v půdě při používání čistírenských kalů byla také potvrzena
- dávka čistírenského kalu aplikovaná na zemědělskou půdu byla vyšší, než je v platné legislativě 382/2001 Sb. Pokus byl založen v roce 1996 před založením vyhlášky 382/2001 Sb.

8 Seznam literatury

Adriano, D. C. (2013). *Trace elements in the terrestrial environment*. Springer Science & Business Media.

Alaoui – Sossé, B., Genet, P., Vinit-Dunand, F., Toussaint, M. L., Epron, D., Badot, P.M. 2004. Effect of copper on growth in cucumber plants (*Cucumis sativus*) and its relationships with carbohydrate accumulation and changes in ion contents. *Plant Science*. 166.1213-1218

Astals, S., Venegas, C., Peces, M., Jofre, J., Lucena, F., Alvarez, M. J. 2012. B kalancing higienization and anaerobic digestion of raw sewage sludge. 46. 6218-6227

Balík, J., Tlustoš, P., Pavlíková, D., Száková, J., Kaewrahan, S., Balíková, M. 1999. Aerobní inkubace vyvápňených čistírenských kalů a sorpce Cd v půdě. Zamyšlení nad rostlinnou výrobou. 238. ISBN: 80-213-0567-3.

Balík, J., Tlustoš, P., Száková J., Pavlíková D., Černý, J. 2002. The accumulation of zinc in oat grown in soils treated by incubated sewage sludge with peat and straw. *Rostlinná výroba*. 48. 548-555.

Barrera-Diaz, C. E., Lugo-Lugo, V., Bilyeu, B. 2002. A review of chemici, electrochemical and biological methods for aqueous Cr (VI) reduction. *Journal of Hazardous Materials*.223-224.1-12.

Batěk, J. Odstranění fosforu a jeho vliv na kalové hospodářství čistíren odpadních vod. 1999. *Problematika zpracování a využití kalů z ČOV*.

Baya, A. P., Heyst. B. V. 2010. Assesing the trends and effects of environmental parameters on the behaviour of mercury in the lower atmosphere over cropped land over four seasons. *Atmospheric Chemistry and Physiscs*.10.8617-8628.

Bencko, V., Cikrt, M., Lener, J. 1995. *Toxické kovy v životním prostředí šlověka*. Praha: Grada. 282s. ISBN: 80 – 7169-150-X.

Benešová, J. 2004. Technické řešení higienizace kalů. *Odpadové fórum*. 2004/5.

Bernhoft, R. A. 2012. Mercury Toxicity and Treatment: A review of the Literature. *Journal of Environmental and Public Health*. 2012.10.

Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M-H., Meriadec, C. M, Rousselot, O. Mouchel, J-M. 2006. Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: Impact of the successive treatments stages. *65(11)2419-2426*

Braguglia, C. M., Gianico, A., Gallipoli, A., Mininni, G. 2015. The impact of sludge pre-treatments on mesophilic and thermophilic anaerobic digestion efficiency: Role of the organic load. *Chemical Engineering Journal*. 270. 362-371

Bruemmer, G. W., Gerth, H., Herms, U. 1986. Heavy metal species, mobility and availability in soils. *The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes*. 149.382-398.

Bzůrová, J. 2007. Speciace arsenu ve vzorcích životního prostředí. Diplomová práce. Masarykova univerzita. Přírodovědecká fakulta. Brno. 80 s.

Caporgno, M. P., Trobajo, R., Caiola, N., Inánez, C., Fabregat, A. Bengoa, C. 2015. Biogas production from sewage sludge and microalgae co-digestion under mesophilic and thermophilic condions. *Renewable Energy*. 75. 374-380

Corami, A., Mignardi, S., Ferrini, V. 2008. Cadmium removal from single- and multi-metal (Cd+Pb+Zn+Cu) solutions by sorption on hydroxyapatite. *Journal of Colloid and Interface Science*. 317.402-408

Černý, J., Balík, J., Kulhánek, M., Vašák, F., Vaněk, V. 2014. Využití kalů z čistíren odpadních vod. Racionální použití hnojiv. Sborník z 20. mezinárodní konference. 19-26. ISBN: 978-80-213-2511-1

Český statistický úřad. Vodovody, kanalizace a vodní toky. Dostupné z <
http://www.czso.cz/csu/2014edicniplan.nsf/publ/280021-14-r_2014>.

Dohányos, M., Koller, J., Strnadová, N. 1998a . Čištění odpadních vod. Vydavatelství VŠCHT. Praha. 177s. ISBN 80-7080-316-9

Dohányos, M. Zábranská, J., Jeníček P., Fialka, P., Kajan, M. 1998b. Anaerobní čistírenské Technologie. Noel 2000. Brno. 343s. ISBN: 80-86020-19-3

Dohányos, M., Zábranská, J., Sedláček, M. 1985. Názvoslovná problematika anaerobních procesů stabilizace kalů a čištění odpadních vod. Anaerobní stabilizace kalů. 8-15. Evidenční číslo 60/528/85.

Dvořák, P., Tlustoš, P., Száková, J., Černý, J., Balík, J. 2003. Distribution of soil fractions of zinc and its uptake by potatoes, maize, wheat and barley after soil amendment by sludge and inorganic Zn salt. Plant soil environ. 49.203 – 212

Hanč, A., Tlustoš, P., Száková, J., Balík J. 2007. Změna pohyblivosti kadmia a zinku v čistírenských kalech po jejich úpravě. Chemické listy. 101. 807 - 810

Hlavínek, P. 1999. Hygienizace kalu – přehled metod a jejich účinnost. Problematika zpracování a využití kalů z ČOV.

Hlavínek, P., Hlaváček, J. 1996. Nové trendy v čištění odpadních vod.Noel 2000. Brno. 85. ISBN: 80-86020-03-7

Chaloupka, V. 1996. Činnost a záměry státní správy ve specializovaném oboru nakládání s čistírenskými kaly. Zkušenosti z praktického využívání čistírenských kalů v zemědělství. Česká vědeckotechnická vodohospodářská společnost. 3-10. ISBN: 80-02-01111-2

Chudoba, J., Dohányos, M., Wanner, J. 1991. Biologické čištění odpadních vod. Státní nakladatelství technické literatury. Praha. 468. 04-609-91

Chudoba, J., Jakovlev, S. V. 1988. Čištění odpadních vod chemicko – farmaceutického průmyslu. Státní nakladatelství technické literatury. Praha. 283.

Chovancová, L., Kelbich, P., Růžičková, I. Macek, T. 2014. Fluorescenční in situ hybridizace pro identifikaci a kvantifikaci nitrifikačních bakterií v aktivovaném kalu. Vodní hospodářství: specializovaný vědeckotechnický časopis pro projektování, realizaci a plánování ve vodním

hospodářství a souvisejících oborech životního prostředí. Praha. 2 roč, 13 str. ISSN: 1211-0760.

Frank, K., Čejka, J., Karban, Z. P. 1996. Praktické zkušenosti s přípravou projektů a realizace využívání stabilizovaných kalů z komunálních ČOV v zemědělství formou přímé aplikace na půdu. Zkušenosti z praktického využívání čistírenských kalů v zemědělství. Česká vědeckotechnická vodohospodářská společnost. 11-43. ISBN: 80-02-01111-2

Flores-Cáceres, M. L., Hattab, S., Hattab, S., Bousseta, H., Banni, M., Hernández L.E. 2015. Specific mechanisms of tolerance to copper and cadmium are compromised by a limited concentration of glutathione in alfalfa plants. *Plant Science*. 233. 165-173.

Langard, S., Costa, M. 2015. Chapter 33- Chromium. *Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition)*. 717-742

Fytili, D., Zabaniotou, A. 2008. Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 12. 116-140

Foler, J., Mahel, T., Tůna, L. 2009. Ekologické a technologické aspekty hygienizace kalu vápnem- poznatky z praxe. Výzkumný ústav vodohospodářský. *Vodní hospodářství*.

Gavala, H. N., Yenil, U., Skiadas, I. V., Westermann, P., Ahring, B. K. 2003. Mesophilic and thermophilic anaerobic digestion of primary and secondary sludge. Effect of pre-treatment at elevated temperature. *Water Research*. 37. 4561-4572.

Groda, B., Vítěz, T., Machala, M., Foller, J., Surýnek, D., Musil, J. 2007. Čištění odpadních vod jako nástroj k ochraně životního prostředí v zemědělské praxi a na venkově. Ministerstvo zemědělství ČR. Mendelova zemědělská a lesnická univerzita v Brně. Dostupné z <
http://eagri.cz/public/web/file/26962/cistení_odpadnich_vod.pdf >.

Hanč, A., Tlustoš, P., Száková, J., Balík, J. 2007. Změna pohyblivosti kadmia a zinku v čistírenských kalech po jejich úpravě. *Chemické listy* 101. 807-270.

Hartman, M., Trnka, O. 2008. Těžké kovy v čistírenském kalu a jejich chování při spalování. *Chemické listy*. 102. 131-138.

Hartman, M., Pohořelý, M., Trnka, O. 2006. Chemická a palivová charakteristika anaerobně stabilizovaného čistírenského kalu a jeho popela. *Chemické listy*. 100. 813-820.

Hlavínek, P. 1999. Úvod do problematiky kalového hospodářství ČOV v působnosti Sm VaK Ostrava a.s. *Problematika zpracování a využití kalů z ČOV*.

Hlavínek, P., Mičín, J., Prax, P., Hlušík, P., Mířek, R. 2006. Stokování a čištění odpadních vody, modul2, Čištění odpadních vod. *Vysoké učení technické v Brně*. Brno. 14.

Jung, M. Ch. 2008. Heavy Metal Concentrations in Soils and Factors Affecting Metal Uptake by Plants in the Vicinity of a Korean Cu-W Mine. *Journal list*. 8(4). 2413-2423.

Keclík F., Jeníček, P. 2008. Mikroarobní prostředí v biologických systémech pro zpracování kalu. *Konferencia KALY A ODPADY 2008*. ISBN: 978-80-89088-62-1

Kelessidis, A., Stasinakis, A.S. 2012. Comparative study of the methods used for treatment and final disposal of sewage sludge in European countries. *Waste Management*. 32.1186-1195.

Klusáková, A. 2010. Přijatelnost zinku z čistírenských kalů pro vybrané druhy rostlin. *Diplomová práce*. Mendelova univerzita v Brně. Agronomická fakulta. Brno. 66.

Kroiss, H., Rechberger, H., Egle, L. 2011. Phosphorus in Water Quality and Waste Management. In: Kumar, S. (ed). *Integrated Waste Management – Volume II*. InTech. Vienna University of Technology Austria. 181-208. ISBN 978-953-307-447-4

Kyncl, M. 1999. Úvod do problematiky kalového hospodářství ČOV v působnosti Sm VaK Ostrava a.s. *Problematika zpracování a využití kalů z ČOV*.

Kyle, J. H., Breuer, P. L. 2011. Review of trace toxic elements (Pb, Cd, Hg, As, Sb, Bi, Se, Te) and their department in gold processing. Part 1: Mineralogy, aqueous and chemistry and toxicity. *Hydrometallurgy*. 107.91-100.

Kolář, L. Kužel, S. 2000. *Odpadové hospodářství*. Jihočeská univerzita. České Budějovice. 193 s. ISBN: 80-7040-449-3

- Kupper, H., Kupper F., Spiller, M. 1996. Environmental relevance of heavy metal-substituted chlorophylls using the example of water plants. *Journal of Experimental Botany*. 295.259-266.
- Lioret, E., Pastor, L., Pradas, P., Pascual, J. A. 2013. Semi full-scale thermophilic anaerobic digestion (TAnD) for advanced treatment of sewage sludge: Stabilization process and pathogen reduction. *Chemical Engineering Journal*. 232. 42-50.
- Marin, A. R., Masscheleyn, P. H., Patrick, W.H. 1993. Soil redox-pH stability of arsenic species and its influence on arsenic uptake by rice. *Plant and Soil*.152. 245-253.
- Martín, J. Santos, J. L., Aparicio, I. Alonso, E. 2015. Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments: Anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting. *Science of The Total Environment*. 503-504.97-104
- Milieu Ltd, WRC and Risk & Policy Analysts Ltd (RPA). 2008. Environmental, economic and social impacts of the use of sewage sludge on land. volume I-III. Dostupné z <<http://ec.europa.eu/environment/waste/sludge/>>.
- Morse, G. K., Brett, S.W., Guy, J.A., Lester, J.N. 1998. Review: Phosphorus removal and recovery technologies. *Science of The Total Environment*. 212.69-84.
- Nair, A., Juwarkar, A. A., Devotta, S.2008. Study of speciation of metals in an industrial sludge and evaluation of metal chelators for their removal. *Journal of Hazardous Materials*.152.545-553.
- Otoski, R. M. 1981. Lime stabilization and Ultimate Disposal of Municipal Wastewater Sludges. United States Environmental Protection Agency. EPA- 600/S2-81-076
- Palková, H., Sovová, T., Koníčková, I. Kočí, V., Bartůněk, V., Sofer, Z. 2013. Aplikace niklu a nanoniklu do terestrického prostředí. *Chemické listy*. 107.885-891
- Pendias, K.A. 2010. Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition. CRC Press. 548.
- Pitter, P. 2005. Hydrochemie. VŠCHT Praha. 792. ISBN 978-80-7080-928-0

- Plachá, I., Venglovský, J., Maková, Z. Martínéz, J. 2008. The elimination of Salmonella typhimurium in sewage sludge by aerobic mesophilic stabilization and lime hydrated stabilization. *Bioresource Technology*. 99. 4269-4274
- Pulford, I. D., Watson, C. 2003. Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees- a review. *Environment International*. 4. 529-540.
- Quan, Z-X, Jin, Y-S, Yin, Ch- R., Lee. J. J., Lee, S-T. 2005. Hydrolyzed molasses as an external carbon source in biological nitrogen removal. *Bioresource Technology*. 96.1690-1695.
- Qing, X., Zhao, X., Hu, Ch., Wang, P., Zhang Y., Zhang, X., Wang, P., Shi, H., Jia, F., Qu, Ch. 2015. Selenium alleviates chromium toxicity by preventing oxidative stress in cabbage (*Brassica campestris* L. ssp. *Pekinensis*) leaves. *Exotoxicology and Environmental Safety*. 114.179-189.
- Rodriguez, J. F., Pérez, M., Romero, L.I. 2013. Comparision of mesophilic and thermophilic dry anaerobic digestion of OFMSW: Kinetic analysis. 232.59-64.
- Roig, N., Sierra, J., Martí, E., Nadal M., Schuhmacher, M., Domingo L. J. 2012. Long-term amendment of Spanish soils with sewage sludge: Effect on soil functioning. *Agriculture, Ecosystems and Environment*. 158. 41 - 48.
- Rout, G. R., Das, P. 2003. Effect of metal toxicity on plant growth and metabolism: I. Zinc. *Agronomie*. 23.3-11
- Ruiz, O. N, Daniell, H. 2009. Genetic engineering to enhance mercury phytoremediation. *Current Opinion in Biotechnology*. 2.213-219.
- Sandstead, H. H. 2015. Chapter 61 – Zinc. *Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition)*. 1369-1385.
- Sánchez-Monedero, M. A., Roig, A., Paredes, C., Bernal, M.P. 2001. Nitrogen transformation during organic waste composting by the Rutgers system and its effects on pH, EC and maturity of the composting mixtures. *Bioresource Technology*. 78. 301-308

- Sáňka, M. Sledování a vyhodnocování půdních vlastností a vstupů látek do půdy. *Chemické listy*, 2001, vol. 95, s. 584 – 589.
- Senesi, N., Plaza, C., Brunetti, G., Polo, A. 2007. A comparative survey of recent results on humic-like fractions in organic amendments and effects on native soil humic substances. *Soil Biology and Biochemistry*.39.1244-1262
- Seregin, I. V., Kozhevnikovat, A.D. 2005. Physiological Role of Nickel and Its Toxic Effects on Higher Plants. *Russian Journal of Plant Physiology*. 53.257-277.
- Siddique, K., Ali, S., Farid, M., Sajid, S., Aslam, A., Ahmad, R., Taj, L. Nazir, M.M.2014. Different heavy metal concentrations in plants and soil irrigated with industrial/sewage waste water. *International Journal of Enviromental Monitoring and Analysis*. 2(3). 151-157.
- Singh, R. P. et Agrawal, M. 2008. Potential benefits and risks of land application of sewage sludge. *Waste management*. 28. 347 - 358.
- Smith, V. H., Tilman, G.D., Nekola, J.C. 1999. Eutrophication: impacts of excess nutriet inputs on freshwater, marine, and terrestrial ecosystems. 100. 179-196.
- Soudek, P., Víchová, L. Valenová, Š. Podlipná, R., Malá, J., Vaněk, T. 2006. Arsen a jeho příjem rostlinami. *Chemické listy*. 100.323-329.
- Strnadová, N., Matějková, D. 2005. Využití sorpčních materiálů pro ostraňování As a Ni z vod. *Acta Montanistica Slovaca*.10.263-271.
- Sun, J., Yu, M., Lu, Y., Thakur, Ch., Chen, B., Qui, P., Zhao, H., Chen, F. 2014. Carcinogenic metalloid arsenic induces expression of mdig oncogene through JNK and STAT3 activation. *Cancer Letters*. 2. 257-263.
- Tang, J. Ch., Maie, N., Tada, Y., Katayma, A. 2006. Characterization of the maturing proces of cattle manure compost. *Process Biochemistry*. 41. 380-389.
- Tas, O. D. 2010. Respirometric asesment of aerobic sludge stabilization. *Bioresource Technology*. 101.2592-2599

- Vaiopoulou, E., Gikas, P. 2012. Effects of chromium on activated sludge and on the performance of wastewater treatment plants: A review. 3.549-570.
- Val- Moraes, S. P., Marcondes, J., Alves, L.M.C., Lemost, E.GM. 2011. Impact of sewage sludge on the soil bacterial communities by DNA microarray analysis. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. 27. 1997-2003
- Vašák, F., Černý, J., Buráňová, Š., Kulhánek, M., Balík, J. 2015. Soil pH Changes in Long-Term Field Experiments with Different Fertilizing Systems.10.19-23
- Vergnoux., A., Guilliano, M., Dréau, Y. L., Kister, J., Dupuy, N., Doumenq, P.2009 Monitoring of the evolution of an industrial compost and prediction of some compost properties by NIR spectroscopy. 407. 2390-2403.
- Vrubel, J., Kulveit, J., Sánka, M. 1999. Limitní dávky těžkých kovů při aplikaci na zemědělské půdy. *Problematika zpracování a využití kalů z ČOV*.
- Werther, J., Ogada, T. 1999. Sewage sludge combustion. *Progress in Energy and Combustion Science*. 25. 55-116
- Wong, J. W. C., Selvam, A. 2006. Speciation of heavy metals during co-composting of sewage sludge with lime. *Chemosphere*. 63. 980-986.
- Wu, Q., Cui, Y., Li, Q., Sun, J. 2015. Effective removal of heavy metals from industrial sludge with the aid of a biodegradable chelating ligand GLDA. *Journal of Hazardous Materials*. 288.748-754.
- Yeoman, S., Stephenson, T., Lester, J. N., Perry, R. 1988. The removal of phosphorus during wastewater treatment: A review. 49.183-233.
- Yu, M-H. 2001. *Environmental toxicology. Impacts of Environmental Toxicants on Living Systems*. CRC Press LLC.239. ISBN: 1-56670-474-X.
- Zábranská, J. 2004. Technologie stabilizace čistírenského kalu s hygienizačním účinkem. *Odpadové fórum 5/2004*.

Zafiri, C., Kornaros, M., Lyberatos, G. 1999. Kinetic modelling of biological phosphorus removal with a pure culture of *Acinetobacter* sp. under aerobic, anaerobic and transient operating conditions.33. 2769-2788.

Zuthi, M. F. R., Guo, W. S., Ngo, H. H., Nghiem L.D., Hai, F.I. 2013. Enhanced biological phosphorus removal and its modeling for the activated sludge and membrane bioreaktor processes. *Bioresource Technology*. 139.363-374.

Zábranská, J. 2004. Technologie stabilizace čistírenského kalu s hygienizačním účinkem. *Odpadové fórum 5/2004*.

Zrubková, M. 2005. Vliv termofilní anaerobní stabilizace na odvodnitelnost čistírenského kalu. *Sborník vědeckých prací Vysoké školy báňské- Technické univerzity Ostrava*. LI. 89-94. ISSN 0477-8476

Zhang, Z., Velly, M. L., Rhind, S. M., Kyle, C.E., Hough, R.L., Duff, E.I., Mckenzie, C. 2015. A study on tempoal trends and estimates of fate of Bisphenol A in agricultural soils after sewage sludge amendment. *Science of The Total Environent*. 515-516. 1-11.

Zákony, vyhlášky, směrnice

Česká republika. Směrnice Rady 86/278/EHS ze dne 12. června o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství. 1986. Dostupné z <[http://www.mzp.cz/ris/ais-risdb-ec-table.nsf/3F871B1F214B6899C1256DDA003D8942/\\$file/31986L0278fin.pdf](http://www.mzp.cz/ris/ais-risdb-ec-table.nsf/3F871B1F214B6899C1256DDA003D8942/$file/31986L0278fin.pdf)>.

Česká republika. Směrnice Rady 91/271/EHS ze dne 21. května o čištění městských odpadních vod. 1991. Dostupné z <<http://www.cizp.cz/files/=3709/Sm%C4%9Brnice%20%C4%8D.%2091-271-EHS%20o%20%C4%8Di%C5%A1t%C4%9Bn%C3%AD%20m%C4%9Bstsk%C3%BDch%20odpadn%C3%ADch%20vod.pdf>>.

Česká republika. Zákon č. 156/1998 ze dne 13. července o o hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd (zákon o hnojivech). In: *Sbírka zákonů České republiky*. 1998. Dostupné z

<http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-MZe_uplna-zneni_zakon-1998-156-hnojiva.html>.

Česká republika. Vyhláška ministerstva zemědělství č. 474/2000 Sb. ze dne 29. prosince o stanovení požadavků na hnojiva. In: Sbírka zákonů České republiky. 2000. Dostupné z <http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-MZe_uplna-zneni_Vyhlaska-2000-474-rostlinnekomodity.html>.

Česká republika. Zákon č. 185/2001 ze dne 15. května o odpadech a změně některých dalších zákonů. In: Sbírka zákonů České republiky. 2001. Dostupné z <http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-ostatni_uplna-zneni_zakon-2001-185.html>.

Česká republika. Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 382/2001 ze dne 9. listopadu o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. In: Sbírka zákonů České republiky. 2001. Dostupné z <http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-ostatni_uplna-zneni_vyhlaska-2001-382.html>.

Česká republika. Vyhláška č. 377/2013 Sb. ze dne 29. listopadu o skladování a způsobu používání hnojiv. In: Sbírka zákonů České republiky. 2013. Dostupné z <http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-MZe_uplna-zneni_vyhlaska-2013-377.html>.

Seznam obrázků, tabulek a grafů

Seznam obrázků

Obrázek 1 – Hladiny redoxního potenciálu charakterizující biologické procesy Hladiny redoxního potenciálu charakterizující biologické procesy-hodnoty jsou vztaženy proti chloridostříbrné elektrodě při 20°C (Keclík a Jeníček, 2008)13

Seznam tabulek

Tabulka 1 - Roční produkce čistírenských kalů v ČR - tis. t/rok (Český statistický úřad).....16
Tabulka 2 - Typické složení kalu (Fytili a Zabaniotou, 2008)22

Tabulka 3 - Obsah kovů v kalu (Fytili a Zabaniotou, 2008).....	22
Tabulka 4 - Množství kalů (t) dle způsobu využití a podíl z celkové roční produkce (%) (Český statistický úřad)	26
Tabulka 5 - Mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových látek a prvků kalech pro jejich použití na zemědělské půdě (vyhláška č. 382/2001 Sb)	29
Tabulka 6 - Mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků v půdě (vyhláška č. 382/2001 Sb).....	29
Tabulka 7 - Mikrobiologická kritéria pro použití kalů na zemědělské půdě (vyhláška č. 382/2001 Sb).....	29
Tabulka 8 - Porovnání mezních hodnot koncentrací těžkých kovů v půdě, na kterou mají být kaly aplikovány (vyhláška č. 382/2001 Sb., Směrnice Rady 86/278 EHS).....	31
Tabulka 9 - Porovnání mezních hodnot koncentrací rizikových prvků a látek v kalech používaných na zemědělskou půdu (vyhláška č. 382/2001 Sb., Směrnice Rady 86/278 EHS)	31
Tabulka 10 - Charakteristika pokusných stanovišť	33
Tabulka 11 - Srovnání naměřených hodnot arsenu v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb.	36
Tabulka 12 - Srovnání naměřených hodnot kadmia v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb a se Směrnicí Rady 86/278/EHS.....	38
Tabulka 13 - Srovnání naměřených hodnot chromu v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb.	40
Tabulka 14 - Srovnání naměřených hodnot mědi v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb a se Směrnicí Rady 86/278/EHS.....	42
Tabulka 15 - Srovnání naměřených hodnot niklu v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb a se Směrnicí Rady 86/278/EHS.....	44
Tabulka 16 - Srovnání naměřených hodnot olova v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb a se Směrnicí Rady 86/278/EHS.....	46
Tabulka 17 - Srovnání naměřených hodnot zinku v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb. a se Směrnicí Rady 86/278/EHS.....	48
Tabulka 18 - Srovnání naměřených hodnot rtuti v čistírenských kalech s vyhláškou č. 382/2001 Sb a se Směrnicí Rady 86/278/EHS.....	50
Tabulka 19 – Porovnání aplikace celkové dávky na zemědělskou půdu s povoleným množstvím ve vyhlášce 382/2001 Sb.	51
Tabulka 20- Celkové množství prvků aplikované na zemědělskou půdu	52

Tabulka 21 - Přepočet celkového množství rizikových prvků aplikováno na zemědělskou půdu podle vyhlášky 382/2001 Sb., kdy nepřesáhne 5t.....	53
Tabulka 22 - Obsahy těžkých kovů v anaerobně stabilizovaných čistírenských kalech v mg.kg ⁻¹ (Hartman a Trnka, 2008)	59
Tabulka 23 – Porovnání možné aplikace na půdu 5 tun v průběhu 3 následujících let nebo 10 tun v průběhu 10 let	60
Tabulka 24 - Zjištěné hodnoty obsahů rizikových prvků ve vzorcích kalů z 203 ČOV za rok 2000 (v mg/kg sušiny) (Sáňka, 2001).....	60

Seznam grafů

Graf 1- Četnosti naměřených hodnot arsenu v čistírenských kalech.....	37
Graf 2- Četnosti naměřených hodnot kadmia v čistírenských kalech	39
Graf 3 - Četnosti naměřených hodnot chromu v čistírenských kalech	41
Graf 4- Četnosti naměřených hodnot mědi v čistírenských kalech	43
Graf 5- Četnosti naměřených hodnot niklu v čistírenských kalech	45
Graf 6- Četnosti naměřených hodnot olova v čistírenských kalech	47
Graf 7 -Četnosti naměřených hodnot zinku v čistírenských kalech	49
Graf 8 - Četnosti naměřených hodnot rtuti v čistírenských kalech.....	51