

Česká zemědělská univerzita v Praze

Fakulta agrobiologie, potravinových a přírodních zdrojů

Katedra agroenvironmentální chemie a výživy



**Hodnocení rizika obsahu arsenu v čistírenských kalech
aplikovaných na zemědělskou půdu**

Diplomová práce

Autor práce: Denisa Císařová

Obor studia: Udržitelný rozvoj biosféry

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

© 2017 ČZU v Praze

Čestné prohlášení

Prohlašuji, že svou diplomovou práci „Hodnocení rizika obsahu arsenu 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 v práci cituji a uvádím v seznamu literatury na konci práce. Jako autorka uvedené diplomové práce dále prohlašuji, že jsem v souvislosti s jejím vytvořením neporušila autorská práva třetích osob.

V Praze dne 18.4.2017

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala především vedoucímu mé diplomové práce – Ing. Jindřichovi Černému, Ph.D., za cenné rady a připomínky, za odborné vedení, ochotu a trpělivost v průběhu zpracování mé diplomové práce. Dále bych ráda poděkovala rodině, která mě po celou dobu psaní práce podporovala.

Hodnocení rizika obsahu arsenu v čistírenských kalech aplikovaných na zemědělskou půdu

Souhrn

Cílem práce bylo zhodnocení rizika obsahu arsenu v anaerobně stabilizovaných kalech, které jsou aplikovány na zemědělskou půdu.

V teoretické části diplomové práce byly stručně popsány vlastnosti arsenu a jeho příjem rostlinami. Dále byla popsána problematika využití čistírenských kalů v zemědělství a případná rizika spojená s aplikací těchto kalů na zemědělskou půdu. Dále jsou v práci popsána organická hnojiva, zejména chlévský hnůj.

V experimentální části byl vyhodnocen obsah arsenu v čistírenských kalech a hnojích, které jsou aplikovány v dlouhodobých polních pokusech od roku 1996. Naměřené hodnoty arsenu v čistírenských kalech byly posouzeny v rámci možnosti aplikace čistírenského kalu na zemědělskou půdu dle vyhlášky 437/2016 Sb. Arsen během jednotlivých let splňoval maximální povolený limit stanovený vyhláškou, a tak byla potvrzena hypotéza, že obsah arsenu v kalech využívaných v dlouhodobých pokusech bude nižší, než limit stanovený legislativou.

Dále byl potvrzen předpoklad, že obsah arsenu v čistírenských kalech bude vyšší než v chlévském hnoji. Pouze v roce 2009, 2013 a 2015 byla koncentrace arsenu v hnoji vyšší než v čistírenském kalu.

Klíčová slova: arsen, čistírenské kaly, dlouhodobý polní pokus, statková hnojiva

Evaluation of the risk of arsenic content in sewage sludge intended for agricultural application

Summary

The aim of the study was to evaluate the content of arsenic in sewage sludge that are applied to agricultural land.

The theoretical part of this thesis describes the characteristics of arsenic and intake of arsenic by plants. The following concerns issues the use of sewage sludge in agriculture and potencional risks associated with the application of the sewage sludge on agricultural land. The following concerns describes organic fertilizers, especially farmyard manure.

The experimental part evaluates the content of arsenic in sludge, which are applied in the long-term experiments since 1996. Measured concentration values of arsenic in sludge were assessed in the context of application of sludge to agricultural land according to the decree no. 4737/2016 coll. During individual years arsenic fulfilled maximum allowable limit of decree 437/2016 soll. and was confirm the hypothesis, that content of arsenic in sludge used in long-term efforts will be lower than the limit set by legislation.

The assumption, that the content of arsenic in sewage sludge will be higher that in manure was also confirmed. Only in years 2009, 2013 a 2015 was concentration of arsenic in manure higher than in sewage sludge.

Keywords: arsenic, sewage sludge, long-term effort, manure

Obsah

1 Úvod.....	1
2 Cíl práce a hypotézy	2
3 Literární rešerše	3
3.1 Arsen.....	3
3.1.1 Využití arsenu	3
3.1.2 Výskyt arsenu	4
3.1.3 Mobilita arsenu	6
3.1.4 Příjem arsenu rostlinami	6
3.1.5 Hyperakumulátory arsenu.....	8
3.2 Čistírenské kaly	9
3.2.1 Složení a vlastnosti kalu	12
3.2.2 Produkce čistírenských kalů	14
3.2.3 Legislativa související s čistírenskými kaly.....	15
3.2.4 Zpracování kalů	17
3.2.5 Aplikace kalů na zemědělskou půdu	19
3.3 Organická hnojiva.....	21
3.3.1 Chlévský hnůj	21
3.3.2 Metoda analýzy kalů a hnojiv	23
4 Materiál a metodika práce	25
4.1 Popis pokusu	25
4.1.1 Postup stanovení obsahu arsenu v čistírenských kalech.....	25
4.2 Výsledky	26
4.2.1 Srovnání obsahu arsenu s limity české a evropské legislativy	26
4.2.2 Koncentrace arsenu v organickém hnojivu.....	33
4.2.3 Srovnání obsahu arsenu v čistírenských kalech a organickém hnojivu....	36
5 Diskuze	37
6 Závěr.....	41
7 Seznam použité literatury.....	42
8 Seznam příloh	48

1 Úvod

Čistírenský kal je nevyhnutelným a velice obtížným odpadem každé mechanicko-biologické technologie čištění odpadních vod. Kal může obsahovat nebezpečné látky, jako je arsen. Arsen řadíme mezi polokovy a patří mezi nejdéle známé toxické prvky a jeho zvýšení obsah v čistírenských kalech případně zemědělské půdě může přinášet rizika zejména při jeho vstupu do rostlin. Patří mezi lidské karcinogeny, a tak může být jeho obsah v rostlinách nebezpečný také pro lidstvo.

Čistírenský kal je produktem čištění odpadních vod a jednou z energeticky a ekonomicky nejvýhodnější možností využití je jeho přímá aplikace na zemědělskou půdu. S tím však souvisí několik problémů. I přesto, že jsou kaly bohatým zdrojem organické hmoty, stopových prvků i hlavních živin a zlepšují vlastnosti půdy, obsahují nežádoucí škodliviny. Proto je nutné při aplikaci kalu na zemědělskou půdu dodržovat požadavky stanovené ve vyhlášce č. 437/2016 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělskou půdu.

V posledních letech je čím dál víc řešena problematika využití a zpracování čistírenských kalů avšak stále neexistuje žádný univerzální proces pro efektivní zpracování, využití, nebo likvidaci čistírenských kalů.

V této práci byly popsány vlastnosti a výskyt arsenu, jakožto nežádoucího prvku v čistírenských kalech. Dále byly shrnuty hlavní poznatky o vlastnostech a složení čistírenského kalu a jeho aplikaci na zemědělskou půdu, společně s popisem vyhlášky 437/2016 Sb., která mimo jiné upravuje limity pro obsah rizikových prvků v kalech. V praktické části jsou vyhodnoceny naměřené hodnoty arsenu v čistírenských kalech a hnojích v jednotlivých letech pokusu. Cílem těchto měření je zjistit, zda je možná aplikace kalu na zemědělskou půdu.

2 Cíl práce a hypotézy

Cílem diplomové práce na téma „Hodnocení rizika obsahu arsenu v čistírenských kalech aplikovaných na zemědělskou půdu“ je formou literární rešerše shrnout hlavní poznatky týkající se problematiky využití čistírenských kalů v zemědělství a jejich vlivu na chemické a biologické vlastnosti půdy a případná rizika spojená s aplikací těchto kalů na zemědělskou půdu. Diplomová práce je zaměřena především na problematiku arsenu a cílem bude vyhodnotit obsah arsenu v anaerobně stabilizovaných čistírenských kalech.

V experimentální části práce budou vyhodnoceny výsledky laboratorních rozborů čistírenských kalů využívaných v dlouhodobých pokusech katedry agroenvironmentální chemie a výživy rostlin v časové řadě více než 10 let. Konkrétní cíle práce a stanovené hypotézy jsou uvedeny níže.

Stanovené cíle praktické části práce:

- Vyhodnotit získané koncentrace kalů v jednotlivých letech ze zemědělské pokusné půdy, délka dlouhodobého pokusu je deset let
- Získané koncentrace arsenu srovnat s limity danými legislativou České republiky a Evropské unie a vyhodnotit vhodnost použití těchto kalů.
- Porovnat koncentrace arsenu v čistírenských kalech a organickém hnojivu, konkrétně chlévském hnoji.
- Posoudit co je z pohledu vstupu arsenu vhodnějším hnojivem pro zemědělskou půdu – zda čistírenský kal, či chlévský hnůj.

Hypotézy:

- 1) Předpokládá se, že obsah arsenu v anaerobně stabilizovaných čistírenských kalech využívaných v dlouhodobých polních pokusech bude nižší, než limit stanovený legislativou ČR pro aplikaci kalů na zemědělskou půdu.
- 2) Lze předpokládat, že obsah arsenu bude v čistírenských kalech vyšší než v chlévském hnoji.
- 3) Předpokládá se zvýšení rizika akumulace arsenu v půdě při dlouhodobé aplikaci čistírenských kalů.

3 Literární rešerše

3.1 Arsen

Název arsen je odvozen z řeckého slova „arsenikon“, což znamená mocný, silný a účinný. V elementární formě ho připravil již v polovině 13. století Albert Magnáš z arzeniku, což byl jeden z nejstarších jedů (Bencko et al., 1995). Počátky využití arsenu však sahají daleko do minulosti. Ve starověkém Egyptě byl arsen využíván jako přísada do barev (Kafka, Punčochářová, 2002). Za doby Hippokrata byly, na jeho doporučení, využívány sulfidy arsenu k léčbě vředů. Později, tyto sulfidy, doporučoval jako léčiva ve formě mastí i Aristoteles (Bencko et al., 1995).

Chemická značka arsenu je As. Podle periodické soustavy prvků patří arsen mezi nepřechodné prvky skupiny V. A čtvrté periody. Jeho protonové číslo Z má hodnotu 33 a specifická hmotnost je $5,727 \text{ g}\cdot\text{mc}^{-3}$ (Bencko et al., 1995).

Arsen je prvek, který vykazuje vlastnosti jak kovů, tak nekovů a vytváří širokou škálu sloučenin. Vazby arsenu jsou tvořeny hlavně sloučeninami s hliníkem, železem a kadmíem a jsou podobné vazbám fosforu (Nriagu, 1994). Arsen existuje především ve čtyřech oxidačních stavech – arseničnan (As^{V}), arsenitan (As^{III}), arsen (As^0) a arsin ($\text{As}^{-\text{III}}$) a jejich rozpustnost závisí na pH a na iontovém prostředí. Z nich arseničnan je nestabilnější forma (Sharma et Sohn, 2009, Zhao et al., 2010)

Podle údajů světové zdravotnické organizace (World Health Organization – WHO) z roku 1981 tvoří arsen společně s kadmíem, olovem a rtuť skupinu nejzávažnějších rizikových prvků ohrožujících životní prostředí. Největší kontaminace těmito prvky je způsobena hlavně lidskou činností.

3.1.1 Využití arsenu

Arsen je využíván při výrobě polovodičů, barviv, skla, pesticidů a fungicidů (Hathaway et al., 1991). Dále se používá jako přísada léků na určité nemoci (například spavá nemoc, chronická leukémie) (Nevens et al., 1990). Avšak od využívání sloučenin arsenu v lékařství se upouští, protože téměř každá látka obsahující arsen je toxická (Greenwood et Earnshaw, 1993). Menší množství je pak využíváno například v elektronice, veterinářství a při výrobě skla (Eisler, 2007). Vyskytuje se ve skle jako trojmocný i pětímocný, ale pětímocný je ve skle pevněji vázán.

Světová produkce arsenu činí zhruba 75 000 – 100 000 tun, z toho na USA připadá okolo 21 000 tun. Švédsko je největším importérem arsenu. Téměř 97% arsenu, který je vyprodukován je ve formě As_2O_3 , z toho zhruba 74% se používá jako ochranné prostředky na stromy a dřevo a přibližně 19% jako agrochemikálie (insekticidy, herbicidy, fungicidy a látky na podporu růstu rostlin a živočichů). V minulých letech bylo snižováno i použití arsenu v zemědělství.

Elementární arsen zvyšuje odolnost mědi vůči korozi, zlepšuje její mechanické vlastnosti a zvyšuje bod tuhnutí. Přidání malého množství arsenu do zlata snižuje křehkost a zvyšuje jeho tvrdost (Bencko et al., 1995).

3.1.2 Výskyt arsenu

Arsen řadíme mezi stopové prvky a vyskytuje se v zemské kůře, vodě, vzduchu a biosféře v organické i anorganické formě (Kafka, Punčochářová, 2004).

Arsen jako elementární prvek řadíme jako 20. nejvíce se vyskytující prvek v zemské kůře (NRC, 1977). Najdeme ho především ve třech valenčních stavech (-3, +3, +5). Trojmocný arsen (As^{3+}) a pětímocný arsen (As^{5+}) jsou přítomny v přírodních vodách a jsou rozpustné v širokém rozmezí pH a Eh (Bell, 1998).

Nejčastější je kovový arsen, který je také nazývaný šedý arsen. Je to ocelově šedý, křehký a lesklý polokov, který se vyznačuje nízkou elektrickou vodivostí (Trebichavský a kol., 1997). Arsen je také obsažen v olovu (Pb), kobaltu (Co) a rudách zlata (Au) o přibližném množství od 20 do 30g/kg, v rudách mědi (Cu) je pak množství značně vyšší a to až 110 g/kg (Lombi et al., 2000), přičemž získávání těchto kovů z rud je významným antropogenním zdrojem arsenu (Kafka et Punčochářová, 2002).

Hojně se arsen vyskytuje také v půdě. Přirozeně se arsen v půdě vyskytuje v koncentraci 0,009 až 1,5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ a teprve nad koncentrací 1,5 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ bývá půda považována za kontaminovanou arsenem. Díky svým akumulacním schopnostem je obsah arsenu v půdách až šestkrát vyšší než v zemské kůře (Beneš, 1993). Průměrný obsah arsenu v zemské kůře je 1,5 mg/kg . Horniny obsahující nejvíce arsenu jsou jílovce a břidlice. Následující tabulka obsahuje hodnoty arsenu, jak je uvádí Smedley a Kinniburgh pro některé půdy a horniny (Smedley et al., 2002).

Tabulka 1: Obsah arsenu v nejvíce se vyskytovaných typech půd (Smedley et al., 2002)

Hornina	Průměrná koncentrace arsenu v mg/kg
andezit	2,7
granit	1,3
břidlice	18
jíl	3-15
vápence	4,1
říční sediment	5
rašelina	13

Zemědělská půda je v České republice založena primárně na půdách zvětralých. Arsen se z chemického hlediska vyskytuje hlavně ve formě arsenitanů a arseničnanů železa a hliníku, které jsou málo rozpustné, zvláště na kyselých půdách. Jsou silně sorbovány hydratovanými oxidy železa a hliníku, dále hydroxidy, půdním humusem, jílovými minerály i kationty těžkých kovů. V suchém klimatu jsou sloučeniny arsenu prakticky nepohyblivé. Pokud As není sorbován, dochází k biologické metylaci (VUMOP, 2015)

Ve vyhlášce Ministerstva životního prostředí č. 437/2016 Sb. je stanovena limitní hodnota pro obsah arsenu v zemědělských půdách pro Českou republiku na 20 mg/kg (ppm). V evropských zemědělských půdách se obsah arsenu průměrně pohybuje okolo 7 mg/kg (Stafilov et al., 2010), avšak koncentrace se může značně lišit v závislosti na půdních podmínkách (Singh et al., 2014). Dle Adriana (2001) je struktura půdy důležitým faktorem ovlivňujícím dostupnost arsenu, kdy jemnozrnnější půdy zadržují více stopových prvků než písčité půdy. Dalším faktorem, který ovlivňuje stabilitu arsenu v půdě je také pH půdy. Pro arsenitany je adsorpční optimum zhruba 7,0, ale pro arseničnany je toho optimum hodnota 4,0 (Pierce et Moore, 1982). A právě v tomto případě se arsen odlišuje od chování rizikových prvků, které se vyskytují v kationtové formě, jako je měď, nikl, zinek a mangan (Podlešáková et al., 2001).

V přírodě najdeme i arsen ryzí, spíše však ve formě sloučenin s kovy, většinou v izomorfní směsi se sulfidy. V elementární formě se v přírodě vyskytuje jen zřídka, převážně se vyskytuje v kombinaci se železem, sírou a kyslíkem a je součástí více než 250 minerálů (Greenwood et Earnshaw, 1993).

Arsen se nachází v odpadních vodách z textilního, chemického, sklářského průmyslu a také ze zemědělství (Hubáček, 1998) a v malém množství je obsažen i v uhlí (Kafka et Punčochářová, 2002).

3.1.3 Mobilita arsenu

Arsen se ve složkách životního prostředí vyskytuje v hojném počtu anorganických a organických sloučenin, které se od sebe odlišují chemickými a toxickými vlastnostmi a stejně tak chováním (Száková et al., 2007). Pro odhad mobility těžkých kovů v životním prostředí je důležité vyhodnocení jejich obsahu v půdním roztoku, respektive určení jejich vyluhovatelnosti ze vzorku působením různých extrakčních činidel (Koplík et al., 1997).

Mobilita arsenu je ve srovnání s pohyblivějšími prvky jako jsou například zinek a kadmium velmi nízká (Brouwere et al., 2004). Nejvíce mobilní je As^{III} , který je zároveň nejvíce rozpustný a toxický. V půdách s vysokým obsahem oxidů se adsorpce As^{V} s rostoucím pH snižuje, zatímco v půdě, která je málo oxidovaná má zvýšení pH malý účinek na množství adsorbovaného As^{V} . Kromě oxidů železa mají na mobilitu arsenu vliv oxidy manganu a hliníku. Co se týče dostupnosti a pohyblivosti arsenu v půdách, lze říci, že v písčitéch půdách je větší pohyblivost a dostupnost než v jílovitých půdách (Adriano et al., 2001).

Mobilita arsenu v půdě je společně s biologickou dostupností dána souborem chemických, fyzikálních a biologických vlastností, jako je pH, obsah organické hmoty, redoxní potenciál a také vzájemné působení s jinými prvky, například fosforem (Lombi et al., 2000).

3.1.4 Příjem arsenu rostlinami

Arsen je prvkem, který dokáže v nízkých koncentracích stimulovat růst rostlin a to i přesto, že není známo, že by byl pro rostliny esenciálním prvkem. Je známa fytotoxicita tohoto prvku. Množství 0,01–1 mg/kg arsenu je v rostlinách považováno za normální a obsah 3–10 mg/kg již za fytotoxický. Projevem fytotoxicity u rostlin je plazmolýza pletiv kořenů a žloutnutí listů, které vede až k nekróze špiček a okrajů listů. Hlavní roli při příjmu arsenu rostlinami hrají půdní vlastnosti a zdroj kontaminace arsenem (Száková et al., 2007). Z různých experimentů je patrné, že chemická forma je důležitější než celkové množství arsenu v roztoku. Je známo, že kyselina methylarseničná (MMA^{V}), což je anorganická forma, je více akumulována v kořenech, kdežto kyselina dimethylarseničná (DMA^{V}) je transportována do nadzemní části (Zhang et al., 2002).

Existuje rozdíl mezi odolností rostliny a tolerancí rostliny vůči arsenu. Odolnost je obvykle definována kapacitou rostliny podporovat nadbytek arsenu v životním prostředí. Na rozdíl od tolerance což je schopnost rostliny přežít v půdě, která je pro ostatní rostliny toxická (Hall, 2002). Tolerance k arsenu závisí zejména na druhu rostliny a může vyplývat ze dvou

strategií. První strategií je nepřijetí arsenu (excluder) a zahrnuje zabránění příjmu arsenu nebo omezení transportu arsenu do nadzemní části rostliny. Druhou strategií je akumulace arsenu (akumulátor), která předpokládá silnou kumulaci arsenu v rostlině. I přesto, že je rostlina schopna akumulovat velké množství arsenu, nelze ji považovat za hyperakumulátor. K tomu je nutné, aby byla koncentrace kovu v rostlině větší než koncentrace kovu v půdě, to znamená, že transfer faktor musí být větší než 1 (Brooks R., 1998).

Studie dokázaly, že rostliny nerezistentní k arsenu trpí po vystavení arsenu stresem, jehož důsledkem je snížený růst kořenů vedoucí až k úhynu rostliny (Barrachina A., 1995).

Arsen je v půdě asociován s oxidy-hydroxidy železa. Hodnota pH v rhizosféře může být odlišná od pH v okolní půdě až o dvě jednotky. Za aerobních podmínek je arsen v půdním roztoku přítomen jako As^V a desorbuje se ze sorpčních míst za zvýšení pH. Uvolnění arsenu do půdního roztoku může nastat rozpouštěním oxidů-hydroxidů železa buď při změně redukčního potenciálu indukovaného rostlinou nebo při extrémním poklesu pH v rhizosféře. Redukce As^V na As^{III} vede k jeho zvýšené přístupnosti pro organismy a k toxicitě pro rostliny. Příjem arsenu a železa se může vzájemně ovlivňovat, protože mobilizační procesy indukované kořeny, jejichž účelem je zvýšit rozpustnost železa z jeho oxidů/hydroxidů, nevyhnutelně vedou k uvolnění železem vázaného arsenu. (Neumann et Römhled., 1999).

V případě, že je akumulován rostlinami, zdržuje se převážně v kořenech, jen málokdy se dostane do nadzemních částí (Kafka a Punčochářová, 2002). Tlustoš et al. (1999) provedl studii, kde se zabýval akumulací arsenu v kořenech i v nadzemních částech obilnin. Výsledky ukázaly, že se relativně málo mobilní arsen hromadil několikanásobně více v kořenech rostlin než v nadzemní části. Obsah arsenu v kořenech byl u všech rostlin ovlivněn jeho nízkou přístupností rostlinám. Nejvyšší akumulační schopnost arsenu byla zjištěna u pšenice. Obsah arsenu v kořenech pšenice dosáhl hodnoty $3,691 \text{ mg.kg}^{-1}$ a u ječmene $2,414 \text{ mg.kg}^{-1}$.

Dle průzkumu Ústředního kontrolního a zkušebního ústavu zemědělského v Brně, který probíhal od roku 1997 až do roku 2015 byly stanoveny obsahy arsenu u námi používaných plodin následující (ÚKZÚZ, 2016).

Tabulka 2: Průměrné hodnoty obsahu arsenu v plodinách, odběry 1997-2015 (mg.kg^{-1} sušiny)

Typ plodiny	Počet vzorků	As (mg.kg^{-1} sušiny)
Brambory – hlízy	27	0,07
Brambory – nat'	14	1,21
Ječmen jarní – sláma	95	0,32

Ječmen jarní – zrno	95	0,10
Silážní kukuřice	38	0,36
Pšenice ozimá – sláma	239	0,31
Pšenice ozimá - zrno	238	0,08

Pšenice je jednou z nejdůležitějších obilovin na světě a vysoké koncentrace arsenu mohou být škodlivé pro zrna pšenice v raných vývojových stádiích. Zhang et al. (2009) se zaměřili právě na toxicitu a akumulaci arsenu v pšenici. Bylo prokázáno, že koncentrace arsenu v kořenech byla až 10 krát vyšší než v nadzemní biomase.

3.1.5 Hyperakumulátory arsenu

Termín hyperakumulátor poprvé použil Brooks (1998), označil hyperakumulátory jako rostlinné druhy s mimořádnou schopností kumulace jednoho nebo více rizikových prvků v nadzemní biomase (Jaffré T., 1980). Nejprve byl termín používán pro rostliny akumulující nikl a později zobecněn na rostliny schopné akumulovat více než 100 násobné množství kovu v porovnání s jeho koncentrací v půdě (Reeves et Baker, 2000). Hyperakumulace arsenu je pravděpodobně spíše nezávislá na vnějších podmínkách než získanou adaptací na prostředí, protože i populace z nekontaminovaných míst jsou schopny hyperakumulovat arsen.

Mezi první objevené hyperakumulátory arsenu řadíme *Pteris vittata* a *Pytogramma calomenalos*, jedná se o kapradiny, které produkují velké množství biomasy, a tak jsou vhodné pro účely fytoextrakce. Od prvního objevu bylo identifikováno celkem 12 hyperakumulátorů a všechny patří do čeledi křídelnicovitých kapradin. Kapradina *P.vittata* byla objevena na Floridě. Jedná se o vytrvalou rostlinu, která je také mrazuvzdorná a přizpůsobivá a upřednostňuje slunečné prostředí (Ma et al., 2001). Je schopna tolerovat koncentraci arsenu v půdě až 1500 mg/kg^{-1} a koncentrace arsenu může dosáhnout až 2,3% suché váhy (Koch et al., 2000). Při distribuci arsenu byl nejnižší obsah arsenu zaznamenán v kořenech a nejvyšší pak v listech této kapradiny. Přibližně 95% arsenu bylo uloženo v nadzemní části rostliny (Zhang et al., 2002). *P.vittata* je schopna akumulovat arsen z půd obsahující různé koncentrace a také z půd, kde se arsen vyskytoval ve sloučeninách a i přesto, že jsou některé sloučeniny málo rozpustné, byla kapradina schopna akumulovat v listech arsen z těchto sloučenin v koncentraci 3-6 krát vyšší než jaká byla jeho koncentrace v půdě (Ma et al., 2001).

P. calomenalos je druhým zmíněným hyperakumulátorem, jedná se opět o kapradinu, která prosperuje na půdě lépe než *P.vittata*, jedná se o jedlou rostlinu. Akumuluje arsen

převážně v listech (až 8350 mg As na 1 kg sušiny). Vzhledem k tomu, že jeden z požadavků na rostlinu vhodnou pro remediaci je velký nárůst biomasy a schopnost akumulovat kontaminant, je tato kapradina vhodná (Francesconi et al., 2002).

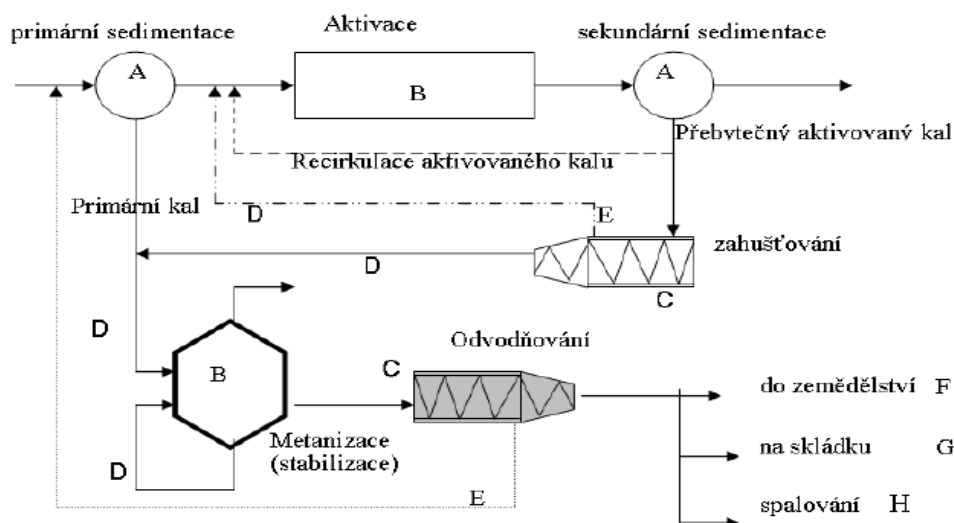
3.2 Čistírenské kaly

Čistírenské kaly jsou produktem, který vzniká při mechanicko-biologickém čištění odpadních vod, a jsou v tomto procesu nevyhnutelným produktem. Kal je tedy směs vody a pevných látek, oddělený z odpadní vody různými způsoby. Dle Rudolfa (2004) jsou kaly směsí látek vylučované při úpravě vody, které jsou těžší než voda. Raclavská (2007) uvádí, že čistírenský kal je vodná suspenze koloidních a tuhých částic organických a také anorganických látek. Jedná se fluidní směs dvou či více odpadních látek, kdy alespoň jedna z těchto látek musí být v kapalném skupenství a vytvářet souvislou kapalnou fázi. Zároveň minimálně jedna látka musí být přítomna v tuhém skupenství a musí být rozptýlena v přítomné souvislé kapalně fázi.

Pro rostliny jsou kaly z čištění odpadních vod celkem levným zdrojem živin, zejména vázaných v organických látkách. Jejich uvolňování živin se však může velmi lišit v závislosti na původu kalu a způsobu, jakým je kal upravován před použitím na orné půdě. Obsahy rozpustných živin jsou v kalech poměrně malé. Kaly stimulují aktivitu půdních mikroorganismů, přispívají k dlouhodobému udržování organické hmoty a živin v půdě a zajišťují krátkodobý vstup přístupných živin pro rostliny (Petersen et al., 2003).

Vznikají v různých fázích procesu čištění a dle toho rozdělujeme kal na primární a sekundární. Primární kal vzniká sedimentací v usazovacích nádržích, tedy při mechanickém čištění a jeho obsah je závislý na složení přitékající odpadní vody a poměrech ve stokové síti. Sekundární kal, který někdy bývá označován jako přebytečný kal, vzniká usazením aktivního kalu v nádržích dosazovacích a jeho obsah je ovlivněn složením surové odpadní vody a technologie čištění (Obr. 1) (Raclavská, 2007).

Obrázek. 1: Základní schéma čistírny odpadních vod s kalovým hospodářstvím (Dohányos, 2006)



Primární a sekundární kal se na ČOV převážně mísí a dále zpracovává ve formě směsi. Toto zpracování je založeno zpravidla na biologické stabilizaci, která probíhá převážně v anaerobních podmínkách. Principem této stabilizace je rozklad biologicky rozložitelných látek mikroorganismy. Ve výsledku by mělo dojít ke snížení zastoupení organických látek v kalu a u stabilizovaného kalu by nemělo být zastoupení vyšší než 50%. Dochází také k významnému snížení výskytu patogenních organismů (Chudoba et al., 1991, Dohányos et al., 1998). Kal v tomto stavu již nepodléhá dalším změnám – chemickým, fyzikálním, ani mikrobiologickým.

Raclavská (2007) uvádí, že stabilizovaný kal z čistíren odpadních vod se svým prvkovým složením nejvíce blíží hnědému uhlí. Avšak má obvykle vyšší podíl popela, dusíku a těkavých organických látek.

Termofilní anaerobní stabilizace kalů je primárně ekonomicky náročná na pořízení technologie, avšak její návratnost není dlouhá. Proces stabilizace probíhá za teploty 55°C. Díky tomuto dochází k produkci bioplynu, který může být ČOV dále využit, a tím zlepšovat její energetickou bilanci, jak je uvedeno výše. Vzhledem produkci bioplynu se i objem původní matrice snižuje a to až o 50 %. Při teplotě 55 °c je možné dojít i hygienizaci kalu, jelikož při této teplotě jsou zničeny patogenní bakterie, jejichž teplotní optimum pro přežití je 37 °C. Nejvýznamnějším patogenem v kalech je bakterie rodu *Salmonella spp.* a *Shigella spp.*

Základní provozní parametry technologického zařízení jsou (Jeniček, 2017):

Parametr	Jednotka	Nízkoteplotní	Vysokoteplotní
Použitá teplota	°C	35-40	55 °C
Doba zdržení	dny	20-30	10-15 dní
pH kalu		6,8-7,4	6,4-7,8

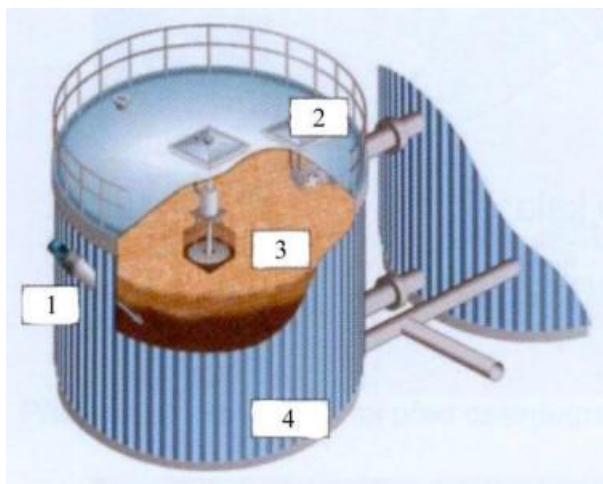
Příkladem využití anaerobní stabilizace kalu je ČOV v Českých Budějovicích, jejíž mechanismus je totožný s ČOV využitou v pokusu týkajícího se této práce. Technologie anaerobní stabilizace kalů je na ČOV v České republice více méně stejná. Zpracováváný surový čistírenský kal (primární i aktivovaný kal) o sušině 2 – 3 % a při 65 % organických látek je dávkován do vyhnívacích nádrží – fermentorů. Z důvodů zlepšení energetické bilance procesu je někdy kal před dávkováním zahušťován na obsah sušiny 4 – 6 %. Vyhnívací nádrže jsou ve většině případů železobetonové, obsah nádrží je promícháván obvykle pneumaticky bioplynem nebo hydraulicky.

Kal je v nádrži udržován při teplotě 37-38 °C, cirkulací přes externí výměník tepla. Vznikající bioplyn (v množství 250 – 450 m³ na tunu sušiny zpracovaného kalu) je využíván k výrobě tepla a případně elektrické energie. Vyhnílý – anaerobně stabilizovaný kal je zahušťován na sušinu 20 – 35 %. Pro případné stanovení složení sušiny je potřebné vzorek kalu resp. zahuštěné sušiny podrobit dalšímu zahřátí a to na teplotu 105°C.

Strojní vybavení pro anaerobní termofilní stabilizaci čistírenského kalu je následující (VSB, 2015):

- 1 – Boční provzdušňovač, zároveň pomáhá i míchání nádrže
- 2 – Řezací zařízení určené k regulaci výšky pěny na hladině
- 3 – Centrální provzdušňovač a míchací zařízení
- 4 – Uzavřená tepelná nádrž

Obr. 2: Schéma uspořádání anaerobní termofilní stabilizace čistírenského kalu, (VSB, 2015)



Jevilevič (1984) uvádí klasifikaci kalů dle způsobu jejich zpracování:

- surové kaly, které byly vyloučeny z odpadní vody a nebyly podrobené dalšímu zpracování;
- stabilizované kaly, které prošly anaerobním zpracováním ve

vyhňivacích nádrží nebo aerobních stabilizačních nádrží;

- zahuštěné kaly, zahuštěné na hranici na hranici tekutosti;
- odvodněné kaly, zahuštěné v přírodních podmínkách nebo uměle (do vlhkosti 40 - 60%);
- vysušené kaly, podrobené sušení teplem (do vlhkosti 5 – 20%).

V kalech je zkoncentrováno 50 – 80% původního znečištění odpadní vody a obsahují zhruba 1 – 2% objemu znečištěných vod. Koncentrace kalu je vyjádřena obsahem sušiny kalu, který je vyjádřený buď v g/l nebo v procentech. Kaly z městských ČOV obsahují v průměru 0,5 – 7 % sušiny, která se skládá z 60 – 70% organických látek a 30 – 40% anorganických látek. Údaje o průměrném množství a složení kalů se významně liší v závislosti na místních podmínkách (Benešová, 2004).

Arsen je potencionální kontaminant v čistírenských kalech, který může ovlivnit nakládání s odpady a zpracování odpadů a omezit používání těchto materiálů na zemědělskou půdu (Zhu et Tabatabai, 1995). Haan (1978) uvádí hodnoty arsenu v kalech z Holandska 5,8 – 45,9 mg.kg⁻¹ a Furr et al. (1976) zaznamenal hodnoty od 3 do 30 mg.kg⁻¹ v kalu z USA. Temple et al. (1977) zjistili 4,2 – 19,8 mg.kg⁻¹ arsenu v ornici z ČOV v Kanadě.

Existují studie, které se zabývají vymýváním arsenu z čistírenských kalů. Studie probíhaly při různých hodnotách pH, kdy cílem bylo vyvinout způsob odstranění arsenu z čistírenských kalů. Bylo prokázáno, že zvýšení hodnoty pH účinně zvyšuje množství arsenu vymývaného z čistírenských kalů. Rozpuštěný arsen existuje zejména jako kyselina. Nicméně doposud neexistuje způsob odstranění arsenu z kalu (Ito et al., 2001).

3.2.1 Složení a vlastnosti kalu

Stanovení složení kalů z odpadních vod má velký význam při určování způsobu jejich zpracování a využití. Různorodá povaha kalů je dána jejich původem, odlišnostmi v technologických postupech čištění odpadních vod a případně obdobím, kdy je kal produkován (Černý et al., 2014).

Obsah vody v kalu velmi kolísá. Dle Nechvátala a Šebesty (1968) lze říci, že obsah vody v kalu je tím větší, čím menší jsou jeho částice kalové sušiny a čím více obsahují organické látky. Obsah vody v odvodněném kalu hraje důležitou roli při vlastní aplikaci kalu do půdy. Kvůli dalšímu využití je důležitý také obsah organických látek, který je v kalech z kalových polí zhruba 30-35%. Organické látky čistírenských kalů vykazují nižší stabilitu, například v porovnání s chlévským hnojem, a tak jsou v půdě poměrně rychle mineralizovány

(Černý et al., 2014). Právě vysoký obsah organické hmoty a příznivý poměr C:N jsou rozhodující pro využití čistírenského kalu jako hnojiva (Nerudová, 1978).

Kaly jsou zdrojem důležitých makroprvků, zejména dusíku a fosforu. Tím jsou kaly velmi zvýhodněné, protože se jedná o esenciální prvky, které jsou nezbytné pro růst rostlin. Opětovné využití kalů pro zemědělské účely má jednu zásadní překážku a to technickou. Technické problémy, které vznikají z toho důvodu, že kal se vyrábí během celého roku, ale jeho aplikace do půdy se provádí jednou nebo dvakrát za rok a v důsledku toho musí být kal někde skladován (Fytili et Zabaniotou, 2006).

Oproti ostatním hnojivům je v čistírenských kalech nižší obsah draslíku, ale více fosforu a dusíku. Obecně se uvádí, že po aplikaci 5 tun kalu na 1 hektar se do zemědělské půdy dostane průměrně 160 kg dusíku, 60 kg fosforu, 15 kg draslíku, 20 kg hořčíku, 123 kg vápníku a 2,3 tun organických látek (Balík et al., 2009). Dále je v posledních letech pozitivně ohodnocen i obsah síry. Tyto zmíněné živiny jsou z čistírenských kalů dobře přístupné pro rostliny, protože část živin je již v minerální formě. Poměr C/P a C/S bývá v kalech nižší než 50:1, což znamená, že v půdě převládá uvolňování zmíněných živin během mineralizace. Je důležité brát také ohled na obsah a kvalitu organických látek, které v kalech vykazují nižší stabilitu v porovnání například s chlévským hnojem. Což má za následek jejich rychlou mineralizaci (Černý et al., 2014). Dle Růžka et al. (2000) obsahují kaly z ČOV v sušině: 40-60% organických látek, 2,0-6,0 % N, 1,0-5,0 % P₂O₅, 0,3-1,0 % K₂O, 2-8% CaO, 0,4-2,0 MgO. Složení čistírenských kalů má velký vliv na výběr dalšího možného zpracování a využití kalů. Pokud je kal spalován ve spalovnách a využíván na výrobu energie, záleží na obsahu popelovin a energeticky bohatých sloučeninách.

V kalech se nacházejí také nežádoucí látky, mezi které patří například těžké kovy, jako je arsen. Obsah arsenu v suchém kalu se pohybuje od 1,1 – 230 mg.kg (Fytili et Zabaniotou, 2008). V rozmezí hodnot pH, které kaly obvykle mají, se arsen v kalech vyskytuje ve velké míře v nerozpustné formě. Biologická dostupnost arsenu není v přímé korelaci s jeho celkovou koncentrací v kalu ani v půdě. Dostupnost arsenu z čistírenských kalů pro rostliny je dána zejména půdními vlastnostmi, stejně jako mobilita arsenu v půdě po aplikaci čistírenských kalů závisí hlavně na chemických a fyzikálních vlastnostech systému kal-půda (Coppola et al., 1988).

Sledování obsahu těchto látek, včetně arsenu je dáno především jejich tendencí kumulovat se v rostlinách, které jsou pak součástí potravinového řetězce, a tak mohou být nebezpečné pro jejich konzumenty. Mezi sledované kovy patří mimo jiné i arsen (Nerudová, 1978).

3.2.2 Produkce čistírenských kalů

V České republice je vyprodukováno asi 175 000 tun čistírenských kalů (Sirotková, 2010). Graf 1 znázorňuje celkovou produkci kalů od roku 2005 (ČSÚ, 2016). Velmi často diskutovaným problémem ve všech vyspělých státech světa je hodnocení zdravotního rizika při nakládání s kaly z ČOV. Je nutné čistírenské kaly řadit mezi materiál, díky kterému se do půdy při nekontrolované aplikaci může dostat značné množství rizikových látek (VŠCHT, 2005).

Graf 1: Produkce čistírenských kalů v ČR pro rok 2015(ČSÚ, 2016)



V roce 2015 bylo na území České republiky 2495 čistíren odpadních vod s celkovou kapacitou 3 915 844m³/den (ČSÚ, 2016). Dle Českého statistického úřadu bylo v roce 2015 vyprodukováno 172 997 tun sušiny kalu, což je mnohem více než v předešlých pěti letech, a tak můžeme potvrdit nárůst, ale zatím nedosahujeme takových hodnot, jaké uváděl Kyncl et al., 2008. Množství kalu vyprodukované v roce 2015 je srovnatelné s roky 2005 až 2008. Množství sedimentovaných kalů je závislé na volbě druhu a typu napojeného kanalizačního systému, zda se jedná o jednotnou, nebo oddělenou kanalizaci. Dále na stupni úrovně obyvatelstva a na druhu a množství průmyslových odpadních vod, které jsou napojené na komunální ČOV (Hauptman et al., 2000).

Dle současné legislativy významně omezen objem kalů přímo použitelný k hnojení na zemědělské půdě, což je z několika důvodů jeden z nejefektivnějších způsobů jejich využití. Potom se otázkou, jak nakládat s ostatními kaly. Co se týče ostatních evropských zemí, tak se podíl kalů aplikovaných na zemědělskou půdu velice liší. Zatímco například v zemích jako je

Velká Británie, Francie a Belgie je na zemědělskou půdu aplikováno více než 50% vyprodukovaných čistírenských kalů, v jiných zemích jako je Finsko a Belgie je aplikováno méně než 5% kalů. A například na Slovensku nebo v Rumunsku nejsou čistírenské kaly na půdu aplikovány vůbec (Hauptmann et al., 2000).

3.2.3 Legislativa související s čistírenskými kaly

Kal z čistíren odpadních vod je dle zákona č. 106/2005 Sb., který je úplným zněním zákona č. 185/2001 Sb., O odpadech a o změně některých dalších zákonů odpadem. Dle tohoto zákona lze kal aplikovat na zemědělskou půdu pouze za předpokladu, že byl kal 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 (VŠCHT, 2005).

Používání čistírenských kalů na zemědělskou půdu je regulováno. Problematika nakládání s čistírenskými kaly je upravena vyhláškou č. 437/2016 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. Tato vyhláška je zcela v souladu se směrnicemi Rady EU č. 86/278/EEC, která určuje, za jakých podmínek je možné čistírenské kaly v zemědělství využívat. V této vyhlášce jsou stanoveny technické podmínky použití upravených kalů na zemědělské půdě, mezní hodnoty koncentrací rizikových látek, postupy odběru vzorků kalů a půdy a metody analýzy kalů a půdy. Analýzy vzorků zemin na obsah rizikových prvků ze zemědělské půdy hnojené kaly je třeba provádět v intervalu jednou za 10 let. Ve vyhlášce 437/2016 Sb. jsou stanoveny následující technické podmínky pro používání čistírenských kalů na zemědělské půdě:

a) nejpozději do 48 hodin od umístění kalů na zemědělskou půdu musí být kaly zapraveny do půdy;

b) potřeba dodání živin do půdy na pozemku určeném k umístění kalů musí být doložena výsledky rozborů agrochemických vlastností půd uvedenými v evidenčním listu využití kalů v zemědělství;

c) nesmí se použít více než 5 tun sušiny kalů na jeden hektar v průběhu 3 po sobě následujících let. Toto množství může být zvýšeno až na 10 tun sušiny kalů v průběhu 5 po sobě následujících let, pokud použité kaly obsahují méně než polovinu limitního množství každé ze sledovaných rizikových látek a prvků. Přesné stanovení dávky sušiny se vypočte ze zjištěného obsahu dusíku. 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;

d) dávka kalu stanovená podle podmínek uvedených v odstavci c) je na pozemek aplikována v jedné agrotechnické operaci a v jednom souvislém časovém období za příznivých fyzikálních a vlhkostních podmínek;

e) minimální obsah sušiny kalu pro tlakové zapravení do půdy radlicovými aplikátory je 5 %, minimální obsah sušiny kalu pro aplikaci mechanickými rozmetadly organických hnojiv je 18 %.

Pokud uvedené podmínky nejsou splněny, není možné čistírenský kal na zemědělské půdě využít. Avšak existují ještě nadřazené legislativní normy, které upravují použití arsenu. Patří mezi ně například Nitrátová směrnice, což je předpis Evropské unie, který je v České republice implementován do následujících národních předpisů:

- zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon) ve znění pozdějších předpisů,
- nařízení vlády č. 262/2012 Sb., o stanovení zranitelných oblastí a akčním programu,
- zákon o hnojivech č. 156/1998 Sb.

V tabulce 3 jsou uvedeny mezní hodnoty koncentrace vybraných rizikových látek, které dle přílohy č. 2 vyhlášky 437/2016 Sb. nesmějí být překročeny v půdě, na které mohou být použity čistírenské kaly.

Tabulka 3: Mezní hodnota koncentrací vybraných rizikových prvků v půdě (ukazatele pro hodnocení půd) v extraktu lučavky královské (mg/kg sušiny) (Příloha č. 2 vyhlášky 437/2016 Sb.)

	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

Dle vyhlášky č. 437/2016 Sb. se na zemědělskou půdu mohou použít jen kaly, které splňují mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových látek a prvků včetně arsenu. Tyto mezní hodnoty jsou znázorněny v tabulce 4.

Tabulka 4: Mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků a látek v kalech pro jejich použití na zemědělské půdě (ukazatele pro hodnocení kalů) (Příloha č. 3 vyhlášky č. 437/2016 Sb.)

Riziková látka	Mezní (maximální) hodnoty koncentrací v kalech (mg.kg sušiny)
As	30
Cd	5
Cr	200
Cu	50
Hg	4
Ni	100
Pb	200
Zn	2500
PCB (suma 6 kongenerů – 28+52+101+13+153+180)	0,6

V České republice jsou legislativní požadavky vcelku přísné. Na jednu stranu tím může být zajištěná potřebná regulace ohledně používání kalů na zemědělské půdě, ale na straně druhé může být tato přísná legislativa důvodem klesajícího zájmu pěstitelů o využití kalu jako hnojiva (Černý et al., 2014).

3.2.4 Zpracování kalů

Před tím, než lze kal aplikovat na půdu musí dojít k jeho zpracování. Raclavská (2007) uvádí, že náklady na zpracování kalů činí zhruba 40% celkových provozních a investičních nákladů ČOV. Způsoby zpracování jsou závislé na chemických, fyzikálních a biologických vlastnostech kalů a stejně tak na místních podmínkách.

Hlavním cílem zpracování kalů je využití ceněných složek a energie z nich a zároveň zabránit negativním dopadům na životní prostředí a lidské zdraví. Kal se zahušťuje, stabilizuje, odvodňuje a dalším krokem je hygienizace kalu (Pytel, 2004).

Jednou z nejrozšířenějších metod zpracování kalů je jejich anaerobní stabilizace, při které dochází k přeměně většiny rozložitelných organických látek na bioplyn a současně dochází k stabilizaci a hygienizaci kalu. Konečným produktem tohoto procesu je vyhnílý kal, který obsahuje nerozložené organické látky, anorganický podíl a tzv. kapalnou vodu (Dohányos a Kutil, 2005). Avšak před stabilizací je nutné kal nejprve zahustit (Raclavská, 2007). Právě tento krok má velký význam. Většinou limituje provozní a investiční náklady a náklady na likvidaci kalu. Zahušťování probíhá v zahušťovacích nádržích a dle velikosti čistírny a dalších parametrů se používají různé technologie jako například gravitační zahušťování, flotace, nebo strojní zahušťování (Pytel, 2004). Na půdu lze aplikovat

odvodněný i tekutý kal. Tekuté kaly mají na rozdíl od odvodněných kalů vyšší obsah celkového i minerálního dusíku. Odvodněné kaly se zase vyznačují vysokým obsahem organických látek (Holobradý a Ilka, 1997).

Hygienizace čistírenských kalů je proces, při kterém jsou vytvořeny takové podmínky, které většinou usmrcují mikroorganismy. Základní hygienizační metody můžeme rozdělit do tří skupin.

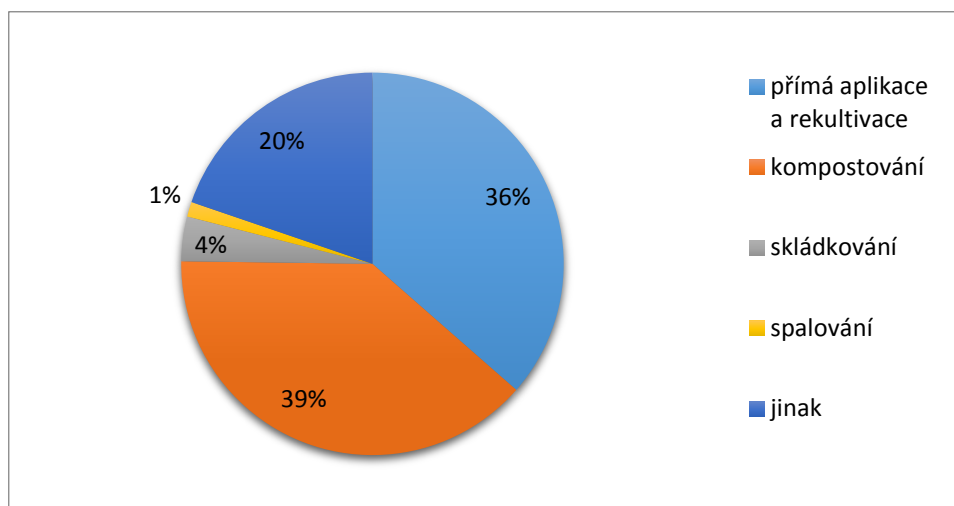
- chemické metody, tedy reakce s chemickými činidly (vápno, minerální kyseliny),
- fyzikální metody, kam řadíme působení teploty, radiace a ultrazvuku,
- biotechnologické metody, což je souběžný proces hygienizace a stabilizace, příkladem může být kompostování kalů (Zábranská, 2004).

Kompostování kalů je jednou z dalších metod úpravy kalů před aplikací na zemědělskou půdu. Jedná o efektivní způsob využití organické hmoty, která je v kalu a snížení nákladů na odstranění čistírenských kalů. Kal může být kompostován buď surový nebo i stabilizovaný (Cimados et al., 2006). V tomto procesu je důležitý poměr C:N, který by měl být nejlépe 25:1, aby se docílilo správného poměru kompostované suroviny, dochází k míchání s jinými materiály. Řízený proces kompostování dělí do tří fází. První je fáze mineralizace, druhá je přeměnná fáze a poslední je fáze dozrávání kompostu (Dohányos, 2006).

Jednou z dalších metod odstranění kalu je spalování. Je možné spalovat jak surové kaly, tak kaly po anaerobní stabilizaci. Nelze jednoznačně určit, které spalování je výhodnější. Záleží vždy na ekonomických, ekologických a energetických parametrech daného provozu. V případě spalování kalů v elektrárnách či teplárnách je výhodou nízká investiční náročnost, kdy odvodněný kal je spalován společně s uhlím. Avšak spalování a skládkování se v současné době jeví jako neudržitelný způsob nakládání s kaly (Dohányos, 2004).

Přednostně by se kaly měly využívat v zemědělství, v případě, že to není možné, tak pro rekultivace, nebo by se měly spalovat, případně kompostovat. A až jako poslední možnost přichází v úvahu skládkování (Sirotková, 2004). Dle údajů Českého statistického úřadu pro rok 2015 představuje největší zastoupení jednotlivých způsobů nakládání s kaly kompostování. Další v pořadí je přímá aplikace a rekultivace a nespecifikovaný způsob zneškodnění kalu produkovaného v čistírnách odpadních vod. Naopak spalování a skládkování představuje jen velmi malou část z celkového nakládání s kaly.

Graf 2: Nakládání s kaly z ČOV pro rok 2015 (ČSÚ, 2015)



V současné době je v zemích EU (Evropské unie) využíváno přibližně 40 – 45% čistírenských kalů, z nichž většina je využívána v zemědělství. Zbytek kalů je ukládán na skládky (30 – 35%), 15 – 20% se spaluje a 5 – 10% se využívá jiným způsobem, převážně ve stavebnictví. Předpokládá se, že do budoucna vzroste množství recyklovaných, spalovaných a jinak využívaných kalů (Sezima et Michalová, 2002).

3.2.5 Aplikace kalů na zemědělskou půdu

Přímá aplikace kalů na zemědělskou půdu je jedna z nejrozšířenějších metod využití kalu a v Evropské unii dnes již běžná praxe, v případě, že kaly nepřekročí limit, který je stanovený legislativou (De Brouwere, 2006). Při aplikaci čistírenských kalů do půdy vznikají dva okruhy možných zdravotních rizik. Jde o rizika pro člověka, zvířata i rostliny plynoucí právě z patogenních organismů přítomných v kalu. Dalším rizikem je toxicita způsobená akumulací těžkých kovů a jiných nebezpečných látek v půdě, ze které se přesouvají do rostlin, zvířat a případně lidí (Matějů a Zimová, 2002).

Již bylo prokázáno, že aplikace čistírenských kalů na půdu má pozitivní vliv na rostlinnou produkci a zlepšení vlastností půd. Stabilizovaný kal může mít pozitivní vliv na vlastnosti zemědělských, lesních, nebo narušených půd. Tento typ kalu snižuje objemovou hmotnost, snižuje pórovitost, zvyšuje maximální kapilární kapacitu a udržuje vyšší hodnotu okamžité půdní vlhkosti (De Brouwere, 2006). Při hnojení čistírenskými kaly často dochází k mírnému zvýšení hodnoty pH, přestože přeměny některých živin (N,S) a mineralizační procesy organické hmoty předpokládají spíše pokles pH. Avšak půda si udržuje dobrou pufrací schopnost a pokles hodnoty pH je menší než při aplikaci minerálních hnojiv. Právě udržení správného pH půdy je velmi důležité kvůli snížení mobility rizikových prvků (Černý

et al., 2014). Kromě pH ovlivňuje mobilitu rizikových prvků také kvalita organické hmoty, oxidačně-redukční podmínky a stejně tak i délka skladování čistírenských kalů (Hanč et al., 2007). Půdy hnojené kaly prokazují lepší schopnost zadržení vody a schopnost infiltrace vody. Většinou není pozorován nepříznivý jev vyšší promyvnosti půd, která je spojená s vyplavováním živin, nebo některých rizikových prvků. V kalech jsou obsaženy odumřelé buňky mikroorganismů, které představují lehce rozložitelný substrát pro půdní mikroorganismy. Avšak obsah rizikových prvků obsažený v kalech ve většině případů nesnižoval mikrobiální aktivitu v půdě, ale naopak, díky přítomnosti sloučenin dusíku, fosforu a síry, které jsou dobře rozložitelné, docházelo k průkaznému zvýšení aktivity enzymů (Černý et al., 2014).

Využití kalů z odpadních vod může nejen aktivně napomáhat záměrům ochrany životního prostředí, ale může se také získat mnoho cenných produktů a hmot pro národní hospodářství. Stále zůstává značné množství kalů bez využití nebo se využívají pouze v omezené míře, v nejlepším případě jako hnojiva.

Výskyt těžkých kovů v čistírenských kalech pochází především z průmyslových odpadních vod a také z domácích zdrojů, povrchového smyvu z ulic a průmyslových odpadních vod, které jsou vypouštěné do kombinovaných stokových systémů (Smith, 1996). Na rozdíl od organických polutantů nejsou těžké kovy biodegradovatelné a kumulují se jak v prostředí, tak v organismech. Kovy v kalech se při aplikaci na zemědělskou půdu stávají součástí organominerálního komplexu, což může vést ke zvýšené rozpustnosti některých kovů nebo naopak k jejich imobilizaci a následnému snížení přístupnosti pro rostliny (Bergkvist et al., 2003).

Celkový vstup rizikových prvků je možno regulovat také omezením maximálních dávek sušiny kalu a minimálním intervalem aplikace. Toto opatření je nutné sladit s maximálními dávkami živin. Při použití kalů na zemědělské půdě je kromě přísunu rizikových prvků nutné sledovat také celkovou bilanci a reakce pěstovaných rostlin (Kuklík et al., 1997).

Výzkum na téma aplikace čistírenských kalů na zemědělskou půdu vyžaduje dlouhodobé pokusy, protože mnoho vlivů, jako je například nárůst obsahu organické hmoty, nebo případné zvýšení obsahu rizikových prvků v půdě, se vzhledem k pomalému vývoji dá těžko předvídat (Bergkvist et al., 2003).

Přítomnost arsenu a dalších těžkých kovů v kalech je jedním z klíčových faktorů pro posouzení, zda je možno stabilizovaný kal recyklovat do půdy. Pro tepelné zpracování kalů je významná i těkavost arsenu neboli jejich tendence přecházet do plynného stavu. Průměrné množství arsenu v anaerobně stabilizovaných kalech v České republice je $6 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. V USA

je hodnota o něco málo vyšší a to 9 mg.kg^{-1} (Hartman et al., 2006). Dle Českého statistického úřadu byl v roce 2015 průměrný obsah arsenu ve vzorcích kalu z ČOV $9,11 \text{ mg.kg}^{-1}$ sušiny, kdy minimální naměřená hodnota byla $0,75 \text{ mg.kg}^{-1}$ a maximální hodnota byla $39,6 \text{ mg.kg}^{-1}$.

3.3 Organická hnojiva

Organická hnojiva jsou velice důležitá pro zlepšení a udržení půdní úrodnosti (Hlušek, 2004). A jsou jedním z hlavních výrobních prostředků našeho zemědělství. Vyhláška č. 474/2000 Sb., o stanovení požadavku na hnojiva uvádí limitní hodnoty arsenu v hnojivech na 20 mg.kg sušiny. Stanovená limitní hodnota je pro všechny hnojiva stejná.

Kromě přísunu organických látek do půdy slouží i jako zdroj uhlíku a energie pro půdní mikroorganismy, mají pozitivní vlastnosti na řadu fyzikálně-chemických vlastností půdy, jsou univerzální a obsahují spoustu rostlinných živin (Richter et Kubát, 2003). Působení organických hnojiv je pozvolné a dlouhodobé a nedají se ničím nahradit. V současné době je organických hnojiv nedostatek (Bartoš et al., 2000).

Na rozdíl od minerálních hnojiv mají nízkou koncentraci živin a vysoký obsah vody (hnůj přibližně 75%). Pomocí statkových hnojiv se do půdy vrací patrná část živin, kterou člověk odebírá pěstováním a sklizní plodin. Půda, která je delší dobu organickými hnojivy nehnojena, ztrácí svou úrodnost a dochází k poklesu výnosů (Richter et Kubát, 2003). Statková hnojiva jsou významná především v zemích severozápadní Evropy a jsou podstatným článkem v koloběhu látek v zemědělských podnicích. Jejich množství je ale omezeno stavy zvířat a používanými technologiemi v živočišné výrobě. Zkušenosti a výsledky dlouhodobých pokusů jednoznačně ukazují na příznivý vliv těchto hnojiv, zejména v kombinaci s minerálními hnojivy (Vaněk et al., 2001).

Organická hnojiva se dělí na:

- statková:
 - stájová (hnůj, hnojůvka, močůvka, kejda),
 - ostatní (zelené hnojení, sláma, statkové komposty, silážní šťávy),
- průmyslová:
 - průmyslové komposty
 - humáty (Vaněk et al., 2012).

3.3.1 Chlévský hnůj

Chlévský hnůj je dle Richtera a Kubáta (2003) směs steliva a tekutých výkalů hospodářských zvířat se zbytky krmiva, která vzniká zušlechtěním neboli fermentací chlévské

mrvy. Fermentace je složitý biochemický proces, při kterém jednotlivé části chlévské mrvy podléhají částečnému odbourávání činností mikroorganismů. Intenzitu odbourávání ovlivňuje přístup kyslíku, vlhkost a teplota. Při aerobních podmínkách je tento proces značně rychlejší než při anaerobních. Hlavním cílem zušlechtnění je uchování co největšího množství živin a organických látek (Richter et Římovský, 1996).

V živočišné výrobě je typickým jevem velká koncentrace zvířat v jednotlivých závodech. V těchto závodech došlo ke změně u nás tradičního stelivového ustájení na provozy bezstelivové. Z ekologického hlediska nepředstavuje tento substrát v případě správného skladování a používání v odpovídajícím množství žádné závažnější riziko (Kreníková, 2014). Při uložení by chlévská mrva měla být v hromadách krechovitého tvaru (4m) nebo v bloku dle bočních stěn hnojiště (4 nebo 6m) a vysoká by měla být 4-6 metrů (Škarda, 1989).

Bizík et al. (1998) dělí rozklad hnoje do tří fází:

- Čerstvý a slabě rozložený - sláma je v původní formě a má určitou pevnost.
- Polorozložený - barva slámy je tmavohnědá, není už tak pevná a lehce se trhá, hmotnost hnoje je o cca 50 % lehčí než původní.
- Vyvrálý - sypká, silná, jednotná hmota, která ztratila cca 75 % původní hmotnosti.

Dobře vyvrálý hnůj má tmavou barvu a jedná se o snadno rýpatelnou hmotu, která se na povrchu hnědočerná, ve spodních vrstvách nazelenalá a při styku se vzduchem rychle černá a slabě páchne amoniakem. O účinnosti hnoje rozhoduje zejména jeho kvalita. Ta je ovlivněna několika faktory, například druhem zvířat, jejich stáří, způsobem ustájení, krmením, množstvím a druhem steliva a počtem ustájených zvířat v roce. Ve většině případů není kvalita hnoje zcela uspokojivá a to hlavně nesprávnou manipulací a skladováním. Po odklizení je chlévská mrva skladována na stájovém nebo polním hnojišti, kde zůstává až do termínu hnojení hnojem. Ztráty na hmotě skladované chlévské mrvy by při dodržení všech pravidel neměly překročit 35% (Škarda, 1978).

Kromě N,P,K,Ca a Mg se hnůj skládá i z dalších mikrobiogenních a makrobiogenních prvků. Poměr uhlíku a dusíku je v hnoji 20-30 : 1. Při užším poměru například 17 : 1 a méně se jedná o kvalitní hnůj a naopak, pokud je poměr 24 : 1 a více jedná se o méně kvalitní hnůj (Richter et Římovský, 1996).

Dle novely zákona č. 156/1998 Sb. o hnojivech je hnůj organickým hnojivem, tedy živiny, které jsou v něm obsažené, jsou v organické podobě. V případě, že hnůj splňuje

podmínky stanovené ve vyhlášce č. 474/2000 Sb. o stanovení požadavků na hnojiva, nemusí být registrován.

Ustanovení zákona č. 156/1998 Sb. o hnojivech a dalších norem spojených s hnojivý, hnojivými přípravky, pomocnými půdními látkami, pomocnými rostlinnými substráty a přídatky podléhají nadřazeným předpisům Evropské unie implementovaným do české legislativy, v některých částech se na ně zákon odkazuje. Patří mezi ně:

- Nařízení Evropského parlamentu a Rady (ES) č. 2003/2003 ze dne 13. října 2003 o hnojivech, v platném znění.

- Směrnice 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.

- Směrnice Rady 91/692/EHS ze dne 23. prosince 1991, kterou se normalizují a racionalizují zprávy o provádění některých směrnic týkajících se životního prostředí.

- Směrnice Rady 91/676/EHS ze dne 12. prosince 1991 o ochraně vod před znečištěním dusičnany ze zemědělských zdrojů.

- Nařízení Komise (ES) č. 181/2006 ze dne 1. února 2006, kterým se provádí nařízení (ES) č. 1774/2002, pokud jde o organická hnojiva a půdní přídatky s výjimkou hnoje, a o změně uvedeného nařízení.

Jako podestýlka se používá sláma, nejlépe řezná na 15-20 cm, ale i piliny, rašelina nebo listí. Řezaná sláma je nejvhodnější, protože pojme více kalů, zlevňuje manipulaci, zajišťuje rovnoměrné rozmetání po poli a dochází k menším ztrátám dusíku. Nejlepší je koňský hnůj (Richter et Římovský, 1998).

Aplikace chlévského hnoje na zemědělskou půdu by měla probíhat na podzim a to po kvalitním rozmetání a okamžitém zaorání do půdy. Je vhodnější pro rostliny s delší vegetační dobou, jako jsou okopaniny nebo pícniny. Nejvíce živin se uvolní během prvního roku hnojení (Vostal, 1994). Aplikace má velmi pozitivní vliv na vlastnosti půdy, zejména zvýšení retenční schopnosti půdy a zároveň může zvyšovat pH. Dále má aplikace hnoje vliv na strukturu půdy a poskytuje vyšší stupeň biologické rozmanitosti (Wolf et Snyder, 2003).

3.3.2 Metoda analýzy kalů a hnojiv

Principem metody je převést vzorek zeminy do roztoku a ten podrobit spektrální analýze. Roztok je zplyněn a tento plyn je veden plynem argon do hořáku. Argon slouží jako nosná matrice, která následně v plamenu hořáku shoří se známou emisní stopou ve spektru. Argon se transformuje v plazmu, jejíž energie je schopna excitovat elektrony v analyzovaném vzorku do vyšších energetických hladin elektronového obalu. Tento vysoce energeticky

bohatý stav je nestabilní a excitované elektrony se vrací na svoji původní hladinu, přičemž emitují rozdíl energie mezi vrstvami, energie se projeví světelným efektem s definovanou vlnovou délkou pro konkrétní prvek. Konkrétní vlnové délky pro daný prvek jsou uvedeny v následující tabulce:

Tabulka 5: Vlnové délky charakteristické pro arsen

Měřený prvek	Vlnová délka (nm)
As	188,979

Rozdílová energie ve formě emitovaného světla je vedena na monochromátor, kde se záření dělí na jednotlivé vlnové délky a na následujícím detektoru konkrétní vlnové délky vyvolají různě silný elektrický signál. Míra intenzity následně odpovídá koncentraci daného prvku.

Vysoce důležitou součástí přístroje je typ detektoru, jehož hlavní funkcí je měření intenzity záření konkrétního prvku. Dnes je nejčastěji používaným typem detektoru formát diodového pole. Výhodou je zde i možnost měřit naráz několik emisních spekter.

Nevýhodou této metody je možnost překryvu emisních spekter. Toto je výsledek přítomnosti dvou a více emisně sobě blízkých čar, kdy se jejich emisní čáry překryjí. Nejčastěji se vyskytujícím rušitelem bývá železo, jež má mnoho spektrálních čar a ve většině environmentálních matic je zastoupeno. Konkrétně v případě provedené studie na ČZU Praha je problematické stanovení v oblasti vlnové délky 193,696 nm, kdy je viditelná emisní čára pro arsen. Možná interference se řeší použitím matematického aparátu odfiltrování nežádoucích prvků, v tomto případě železa (ChemiaSoft, 2017).

4 Materiál a metodika práce

4.1 Popis pokusu

V této části práce byl sledován obsah arsenu v čistírenských kalech, které jsou aplikovány jako dlouhodobé polní pokusy. Pokusy probíhaly od roku 1996 s každoročním kontrolním měřením koncentrace arsenu v aplikovaném kalu. Na pěti vybraných lokalitách byl aplikován jeden kal ve dvou dávkách. Pokus je navržen tak, že jsou střídány tři plodiny ve sledu: brambory (*Solanum tuberosum* L.), ozimá pšenice (*Triticum aestivum* L.), jarní ječmen (*Hordeum vulgare* L.). Na stanovišti Červený Újezd je vzhledem k agrotechnickým možnostem pracoviště místo brambor využívána jako pokusná plodina silážní kukuřice. Výhodou krátké rotace plodin je možnost hodnocení krátkodobých i dlouhodobých změn sledovaných parametrů.

Osevní postup je organizován tak, aby všechny plodiny byly pěstovány v každém roce (3 bloky), což umožňuje, že k aplikaci dochází každým rokem, ale pokaždé na jiný blok dané varianty a za tři roky dochází k aplikaci znovu. Z důvodu aplikace organických hnojiv, zpracování půdy a sklizní však pokusy nemají randomizaci. Opakování jsou zajišťována v rámci varianty/bloku. Velikost pokusné parcely je na stanovišti Humpolec, Lukavec a Hněvčevy 60 m², na stanovišti Suchdol 60,5 m² a na stanovišti Červený Újezd 80 m².

Hnojení pokusu je postaveno na aplikaci shodné dávky dusíku (330 kg/ha) na všech variantách, mimo kontrolu a kal 3. Složení kalu 3 je stejné jako u kalu 1, pouze jeho množství je trojnásobné. Trojnásobná dávka kalu je 990 kgN/ha na tříletý cyklus.

Organické hnojení (chlévkový hnůj, čistírenské kaly, sláma) je aplikováno na podzim vždy pouze pod brambory (kukuřici). Pro potřeby pokusu jsou na všechna stanoviště používány kaly ze stejné ČOV, hnůj a sláma z jednotlivých pokusných stanic.

4.1.1 Postup stanovení obsahu arsenu v čistírenských kalech

Původ kalu je z ČOV z Prahy, kdy byl odebírána reprezentativní vzorek kalu pro analýzu. Jednotlivé vzorky čistírenských kalů byly usušeny a homogenizovány za pomoci střížní mlýnu SM 100 (Retsch, Německo).

Obsah arsenu ve vzorcích kalů byl stanoven v mineralizátu po rozkladu na mokré cestě za podpory mikrovlnného záření. Analýza každého vzorku byla dvakrát opakována. Pro kontrolu kvality měření byl použit referenční materiál RM – KAL. Bylo naváženo 0,5 g suchého vzorku čistírenského kalu a vzorek byl vložen do teflonové nádoby. K vzorku bylo

přidáno 6 ml HNO₃ (65%) a 2 ml peroxidu vodíku (H₂O₂) a ponecháno 15 minut, aby směs odležela. Poté došlo během 43 minut k vlastnímu rozkladu v uzavřeném systému s mikrovlnným ohřevem v zařízení Ethos 1 (MLS GmbH, Německo). Během rozkladu došlo k pomalému nárůstu teploty do 220 °C. Následovalo ochlazení směsi a převedení do zkumavky. Po vychladnutí byl mineralizát znovu vložen do mikrovlnné pece a byla odpařena kyselina dusičná.

Obsah arsenu byl stanoven metodou optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)- Výsledné hodnoty obsahu arsenu byly přepočteny na základě skutečné navážky a jsou vyjádřeny v mg/kg sušiny kalu.

5 Výsledky

V této kapitole jsou uvedeny naměřené hodnoty koncentrace arsenu v čistírenských kalech aplikovaných na zemědělské půdy vybraných pěti lokalit a to Červeného Újezdu, Hněvčevsi, Humpolce, Lukavce a v Praze – Suchdole v letech 1996 až 2016. Jak je již uvedeno výše, tyto lokality byly vybrány z toho důvodu, protože jsou umístěny ve vzájemně různorodých oblastech klimatu i typu zemědělské půdy.

5.1.1 Srovnání obsahu arsenu s limity české a evropské legislativy

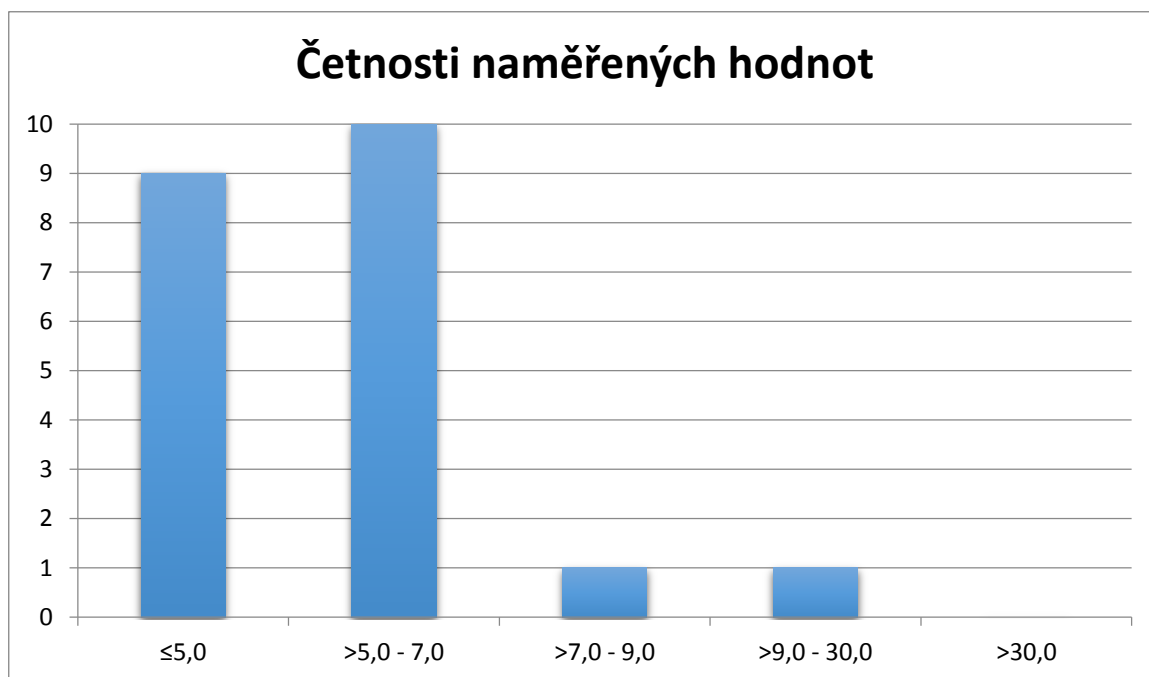
Z tabulky 6 je zřejmé, že naměřené koncentrace arsenu v čistírenských kalech splňují požadavky vyhlášky Ministerstva životního prostředí o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. Nejvyšší naměřená hodnota byla v roce 2002 a bylo naměřeno 10,26 mg.kg⁻¹. A obsah arsenu nepřesáhl maximální povolenou hranici 30 mg.kg⁻¹, která je uvedená ve vyhlášce 437/2016 Sb.

Směrnice rady 86/278 EHS nestanovila hranici limitu arsenu. Celkový průměr z naměřených hodnot je 5,52 mg.kg⁻¹ sušiny.

Tabulka 6: Změřené hodnoty koncentrace arsenu v kalu 2, metoda ICP-OES a jejich srovnání s vyhláškou č. 437/2016 Sb.

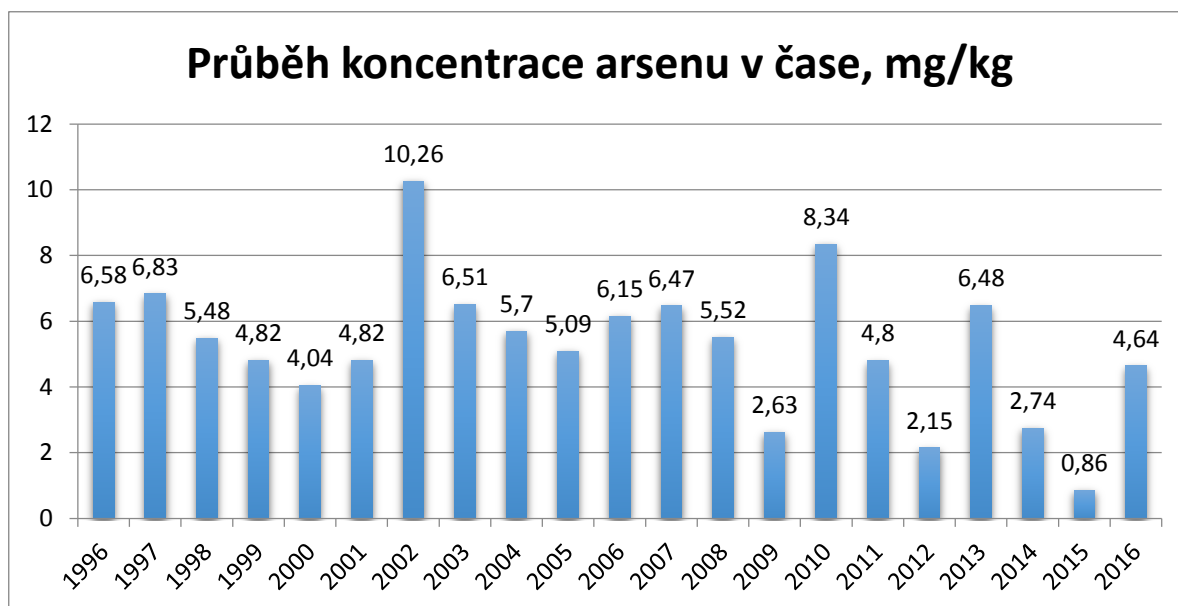
Rok	Naměřená hodnota v čistírenských kalech ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny)	Mezní hodnota koncentrace v kalech ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ sušiny)	Procentuální vyjádření naměřené hodnoty
1996	6,58	30	22%
1997	6,83		23%
1998	5,48		18%
1999	4,82		16%
2000	4,04		13%
2001	4,82		16%
2002	10,26		34%
2003	6,51		22%
2004	5,70		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	4,80		16%
2012	2,15		7%
2013	6,48		22%
2014	2,74		9%
2015	0,82	3%	
2016	4,64	15%	
Průměr	5,27		

Graf 3: Četnosti naměřených hodnot arsenu v čistírenských kalech



V grafu 4 můžeme vidět průběh koncentrace arsenu v jednotlivých letech pokusu. Lze říci, že kvalita kalů kolísá a není patrný žádný trend. Nejčastěji se hodnota pohybuje od 4-7 mg.kg a pouze v roce 2002 a 2010 stoupla hodnota nad 8 mg.kg, což je patrné i z grafu 3, kde můžeme vidět, že koncentrace naměřeného arsenu v rozsahu 5-7 mg.kg se vyskytovala celkem 10krát. V posledních letech, zhruba od roku 2010 se obsah pohybuje častěji v nižších hodnotách, kdežto na počátku sledování byl spíše v rozmezí 5-7 mg.kg. Nicméně i v posledních letech se objevují hodnoty vyšší než 6 mg.kg. Doposud nejvyšší koncentrace arsenu byla naměřena v roce 2015, kdy dosáhla hodnoty 0,86 mg.kg.

Graf 4: Průběh koncentrace arsenu ve sledovaném období 1996-2016



Dávky kalu 1 jsou uvedeny v tabulce 7 – jedná se o data o velikosti dávky čerstvého kalu aplikovaného na zemědělskou půdu pokusné varianty, přepočítáno na dávku sušiny kalu a obsah sušiny v kalu uvedený v procentech % .

Tabulka 7: Dávky kalu

Rok	dávka čerstvého kalu	dávka sušiny kalu	sušina kalu
	t.ha ⁻¹	t.ha ⁻¹	%
1996	25,98	7,77	29,90
1997	32,03	9,61	30,00
1998	29,42	8,83	30,00
1999	30,56	9,27	30,32
2000	30,00	9,33	31,10
2001	34,02	10,20	30,00
2002	23,57	7,07	30,00
2003	31,42	8,98	28,57
2004	30,56	9,54	31,20
2005	28,20	10,24	36,30
2006	28,16	9,03	32,05
2007	30,58	10,15	33,19

2008	30,91	11,38	37,00
2009	28,10	8,69	30,94
2010	29,92	10,15	33,93
2011	34,21	10,07	29,44
2012	35,37	8,51	24,06
2013	29,50	8,27	28,03
2013	31,40	9,32	29,68
2014	30,87	9,24	29,92
2015	34,88	10,48	30,03
2016	32,67	9,63	29,48

Sušina kalu byla stanovena experimentálně a ve všech jednotlivých rocích pokusu. Následně byla stanovena konkrétní dávka sušiny v jednotlivých letech pokusu a to pomocí výpočtu:

$$\text{Dávka sušiny kalu} = \text{dávka čerstvého kalu} * \text{sušina kalu}$$

Z uvedeného výpočtu a získaných hodnot plyne, že na pokusnou zemědělskou variantu bylo vždy aplikováno od 7,07 t/ha až do 11,38 t/ha kalu v sušině.

Cílem naší práce bylo spočítat celkové množství vstupu arsenu během jednotlivých let. Výsledky výpočtu můžeme vidět v tabulce 8. Při zachování stejné dávky dusíku je rozpětí hodnot od 9,0 g.ha⁻¹ až do 72,5 g.ha⁻¹. Průměr všech vstupů je roven 50,6 g.ha⁻¹. Na základě výpočtu vstupu arsenu jsme schopni vypočítat celkovou kumulaci arsenu v půdě.

Tabulka 8: Celkové množství vstupu arsenu na zemědělskou půdu

Rok	Celkové množství vstupu arsenu (g.ha⁻¹)
1996	50,7
1997	65,6
1998	43,4
1999	44,7
2000	37,7
2001	49,2

2002	72,5
2003	58,5
2004	54,4
2005	52,1
2006	55,5
2007	65,7
2008	62,8
2009	22,9
2010	84,7
2011	48,3
2012	62
2013	53,6
2014	25,3
2015	9,0
2016	44,7
Průměr	50,6

V následující tabulce 9 jsou výsledky výpočtu celkového množství vstupu arsenu na zemědělskou půdu na dávku sušiny 5 tun, což je maximální povolené množství sušiny při aplikaci jedenkrát za tři roky. Ze všech měření vyšla průměrná hodnota 27,6 g.ha⁻¹.

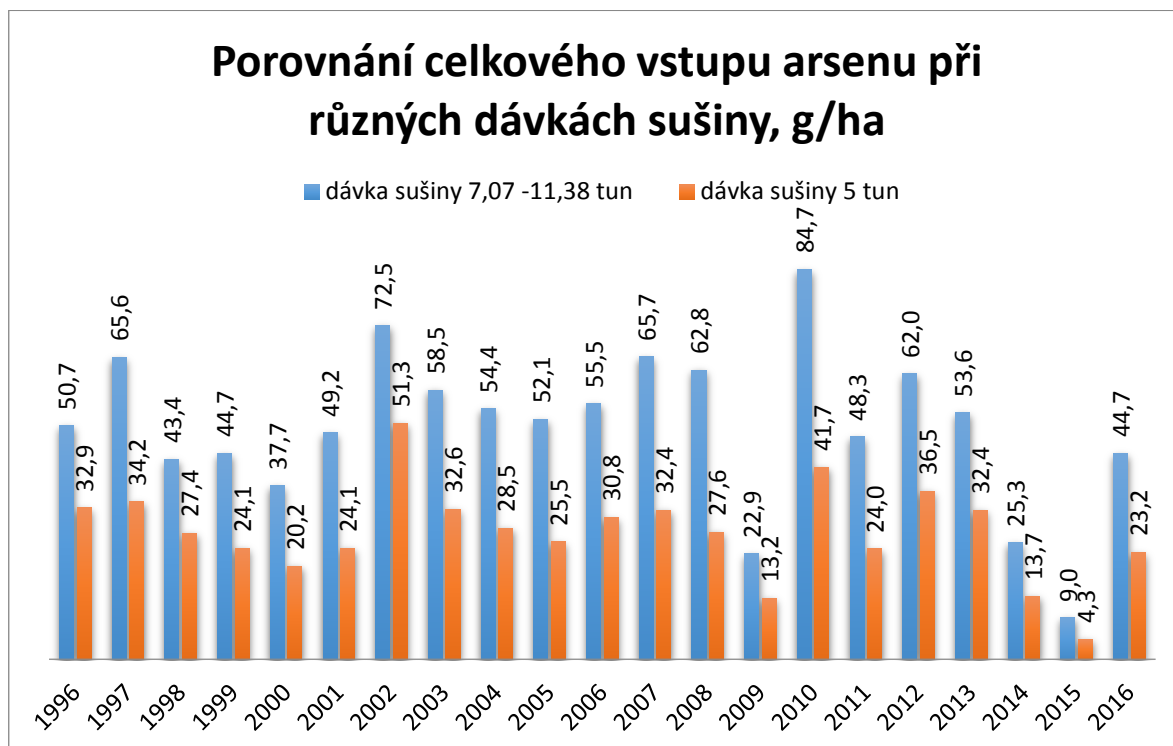
Tabulka 9: Přepočet celkového obsahu arsenu na zemědělskou půdu dle vyhlášky 437/2016 Sb., kdy je dávka sušiny 5 tun

Rok	Dávka sušiny (t.ha⁻¹)	Celkové množství vstupu arsenu (g.ha⁻¹)
1996	5	32,9
1997	5	34,2
1998	5	27,4
1999	5	24,1
2000	5	20,2
2001	5	24,1
2002	5	51,3

2003	5	32,6
2004	5	28,5
2005	5	25,5
2006	5	30,8
2007	5	32,4
2008	5	27,6
2009	5	13,2
2010	5	41,7
2011	5	24,0
2012	5	36,5
2013	5	32,4
2014	5	13,7
2015	5	4,3
2016	5	23,2
Průměr		27,6

Pokud porovnáme hodnoty celkového vstupu arsenu na zemědělskou půdu při aplikaci různých dávek sušiny v rozmezí 7,07 – 11,38 tun s celkovým vstupem při dávce sušiny 5 tun jsou patrné značné rozdíly, které jsou znázorněné v grafu 5. Při aplikaci dávky sušiny ve výše uvedeném rozmezí se vstupy pohybují v rozpětí 9,0 – 84,7 g.ha⁻¹, kdežto při dávce sušiny povolené zákonem se celkové vstupy pohybují od 4,3 – 51,3 g.ha⁻¹. Nejvíce arsenu bylo aplikováno v roce 2010 a to 84,7 mg.kg⁻¹, ale při maximální povolené dávce sušiny 5 tun mělo být aplikováno pouze 41,7 mg.kg⁻¹. Vyhláška stanovuje maximální povolené koncentrace arsenu při aplikaci 5 tun jednou za tři roky, a tak v tomto případě nebyl překročen limit povolený legislativou.

Graf 5: Porovnání celkového vstupu arsenu na zemědělskou půdu při dávce sušiny kalu 7,07 – 11,38 tun a při dávce sušiny 5 tun



5.1.2 Koncentrace arsenu v hnoji

V tabulce 12 jsou uvedeny naměřené koncentrace arsenu v hnoji, kdy nejnižší změřená koncentrace byla 0,84 mg.kg a nejvyšší 6,68 mg.kg. Hnůj byl odebrán ze školního zemědělského podniku Lány. Průměr všech měření je 3,04 mg.kg. V žádném roce nebyla překročena limitní hodnota arsenu 20 mg.kg sušiny, která je stanovena vyhláškou 474/2000 Sb. Obsahy arsenu v hnoji se mezi jednotlivými lety výrazně lišily, v některých letech až sedmi násobně.

Tabulka 10: Změřené hodnoty koncentrace arsenu v hnoji

Rok	Naměřená hodnota v chlévském hnoji (mg.kg)
1996	4,10
1997	2,53
1998	3,00
1999	1,55
2000	1,78
2001	2,81

2002	0,96
2003	2,83
2004	2,16
2005	2,96
2006	4,47
2007	3,18
2008	2,72
2009	4,89
2010	5,62
2011	3,27
2012	1,42
2013	6,68
2014	2,63
2015	0,84
2016	3,47
Průměr	3,04

Dávky hnoje jsou uvedeny v tabulce 11 – jedná se o data o velikosti dávky hnoje aplikovaného na zemědělskou půdu pokusné varianty, přepočten na dávku sušiny kalu a obsah sušiny v kalu uvedený v procentech.

Tabulka 11: Dávky hnoje

Rok	dávka čerstvého hnoje	dávka sušiny hnoje	sušina hnoje
	t.ha ⁻¹	t.ha ⁻¹	%
1996	51,57	11,19	21,70
1997	66,00	22,58	34,21
1998	62,25	21,30	34,21
1999	61,11	27,89	45,64
2000	33,80	11,56	34,21
2001	45,83	13,98	30,50
2002	50,78	16,49	32,47
2003	50,78	16,27	32,04

2004	54,10	15,98	29,54
2005	31,42	12,45	39,63
2006	35,77	13,74	38,42
2007	35,70	9,94	27,85
2008	51,57	17,58	34,08
2009	62,31	14,74	23,65
2010	39,34	9,44	24,00
2011	46,45	13,85	29,82
2012	56,69	11,11	19,60
2013	61,98	19,30	31,13
2014	75,29	18,12	24,07
2015	66,25	18,85	28,46
2016	50,50	11,25	22,28

Jedním z cílů práce bylo spočítat celkové množství vstupu arsenu během jednotlivých let. Výsledky výpočtu můžeme vidět v tabulce 12. Rozpětí naměřených hodnot se pohybuje od 15,75 g.ha⁻¹ až do 128,97 g.ha⁻¹. Průměr všech vstupů je roven 45,78 g.ha⁻¹.

Tabulka 12: Celkový obsah vstupu arsenu v hnoji na zemědělskou půdu

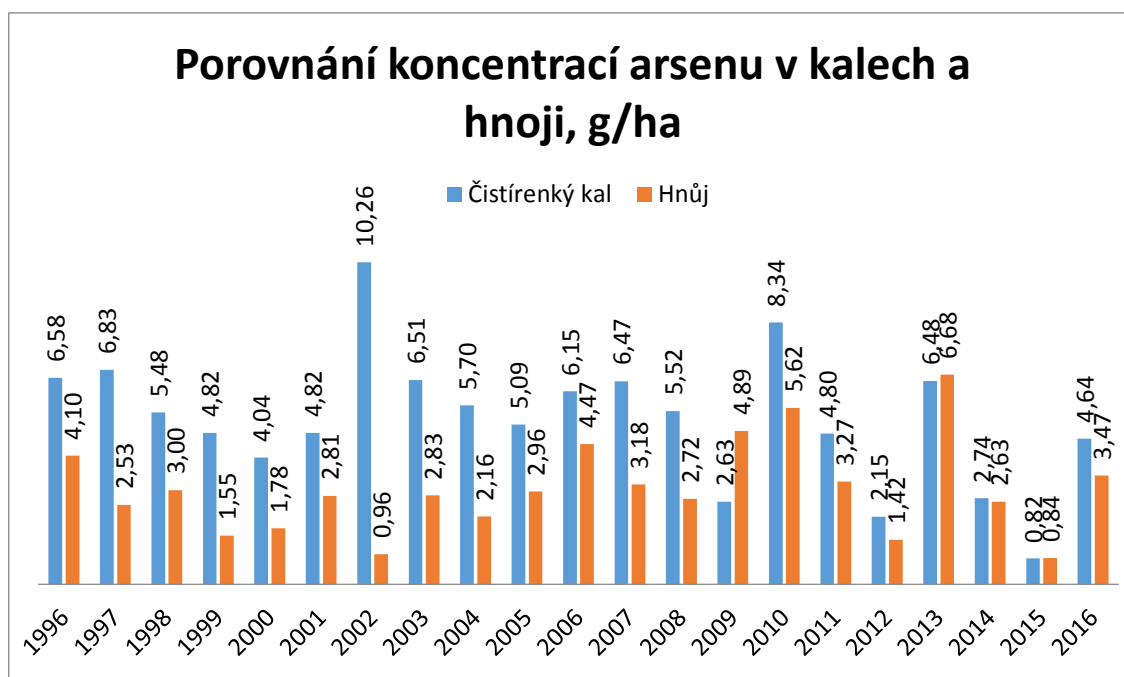
Rok	Celkové množství vstupu arsenu (g.ha⁻¹)
1996	45,86
1997	57,12
1998	63,89
1999	43,23
2000	20,59
2001	39,28
2002	15,87
2003	45,97
2004	34,51
2005	36,84

2006	61,41
2007	31,61
2008	47,79
2009	72,11
2010	53,05
2011	45,27
2012	15,77
2013	128,97
2014	47,58
2015	15,75
2016	38,98
Průměr	45,78

5.1.3 Srovnání obsahu arsenu v čistírenských kalech a hnoji

Na základě dostupných dat byl vytvořen graf 6, kde jsou znázorněny koncentrace arsenu v čistírenském kalu a v organickém hnojivu. Legislativou stanovené limity obsahu arsenu jsou v kalech 30 mg.kg^{-1} a v hnoji 20 mg.kg^{-1} . K překročení stanovených limitů nedošlo ani v jednom případě. Koncentrace arsenu v čistírenských kalech jsou kromě roku 2009, 2013 a 2015 vždy vyšší. V roce 2014 byly koncentrace téměř totožné. Z pohledu vstupu arsenu se jako vhodnější hnojivo, vzhledem k nižším koncentracím, jeví hnůj.

Graf 6: Porovnání koncentrací arsenu v kalech a hnoji



6 Diskuze

V praktické části mé práce byly zhodnoceny naměřené hodnoty arsenu v kalech a hnojích dle jednotlivých let. Nejčastěji naměřené hodnoty koncentrace arsenu v kalu se pohybují v rozmezí 5 – 7 mg.kg⁻¹. V roce 2006 Hartmann et al. provedli studii, kdy došlo k odběru kalů bezprostředně po jejich odvodnění ze tří velikých ČOV a poté analyzovali těžké kovy k posouzení, zda lze kal recyklovat do půdy. Průměrný obsah arsenu se nakonec podařilo změřit u dvou ČOV a rovná se hodnotě 6 mg.kg⁻¹, kdy se podařilo naměřit hodnoty 1,7 mg.kg⁻¹ a 10,3 mg.kg⁻¹. U největší ČOV, která produkuje přibližně 90 tun kalové sušiny za den, se koncentraci arsenu z neuvedených důvodů nepodařilo změřit. Výsledky Hartmanna et al. (2006) se shodují s našimi výsledky, kdy průměr koncentrace arsenu v čistírenském kalu v našem dlouhodobém pokusu je 5,27 mg.kg⁻¹ a v roce 2006 byl naměřen obsah arsenu v kalu 6,15 mg.kg⁻¹. Karcewska et al. (2013) se zabývali účinky aplikace čistírenských kalů na formy arsenu ve znečištěných půdách, kdy do půdy byl aplikován surový a anaerobně stabilizovaný kal. Půdy použité v experimentu obsahovaly arsen v koncentracích od 23,8 mg.kg⁻¹ do 6540 mg.kg⁻¹. Obsah arsenu v surovém kalu byl 4,4 g.kg⁻¹ a ve stabilizovaném kalu 6,8 g.kg⁻¹. Aplikace kalu (stabilizovaného i surového) způsobila významný nárůst extrahovatelnosti arsenu. Byl také potvrzený fakt, že arsen je obvykle vázán na oxidy železa a manganu. Aplikace čistírenských kalů nezpůsobila žádné podstatné změny v celkové koncentraci arsenu v půdách. Podobné výsledky publikoval také Mench et al. (2003), který dokázal, že přídavek kompostu do rekultivovaných půd dramaticky zvýší mobilizaci arsenu, přestože byla aplikována imobilizační činidla.

Sáňka (2001) provedl v roce 2000 experiment, kdy změřil obsah rizikových prvků ve vzorcích kalu celkem z 203 ČOV. Jeho průměrný výsledek byl značně vyšší než v našem pokusu, průměrná hodnota koncentrace arsenu byla naměřena 13,9 mg.kg⁻¹, kdy nejnižší naměřená koncentrace byla 0,5 mg.kg⁻¹ a nejvyšší 144,0 mg.kg⁻¹. Rozdíl může být způsoben počtem a různorodostí ČOV ze kterých byl kal odebírán.

Dostupné výsledky koncentrací arsenu byly použity pro zjištění, zda vyhovují limitům stanoveným legislativou České republiky a Evropské unie. Mezní koncentrace arsenu v čistírenských kalech, které byly podrobeny stabilizace je stanovena na hodnotu 30 mg.kg dle Přílohy 3 Vyhlášky 437/2016 Sb. Jak ukazuje tabulka 8, hodnoty koncentrace arsenu v aplikovaném kalu stanovený limit splňují, a tedy mohou být na zemědělskou půdu aplikovány. Typický střední hodnota (medián) obsahu arsenu v půdě je 10 mg.kg⁻¹ (Fytili et Zabaniotou, 2008).

Na základě výpočtu celkového vstupu arsenu do půdy je možné dopočítat celkovou kumulaci arsenu v půdě. Výsledné hodnoty jsou uvedeny v tabulkách 13 a 14, kde je vypočítána kumulace arsenu v kalech při různých dávkách sušiny a poté při maximální povolené dávce sušiny 5 tun na jednotlivých blocích.

Z výsledků je patrné, že na každém bloku byly překročeny maximální povolené dávky pro koncentraci arsenu v zemědělské půdě při aplikaci jednou za tři roky. V tabulkách 13 a 14 je uvedeno celkové množství akumulovaného arsenu. Při aplikaci sušiny 7,07 – 11,38 tun hodnota na všech blocích přesáhla $300 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$, kdežto při jednotné dávce sušiny 5 tun byla nejvyšší naměřená hodnota $209,7 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$. Průměr akumulovaného množství arsenu v kalu při různých dávkách sušiny je $354,4 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$ a při dávce sušiny 5 tun jednou za 3 roky, to znamená celkem 7 krát, dosáhl pouze hodnoty $193,5 \text{ g}\cdot\text{ha}^{-1}$.

Tabulka 13: Celková kumulace arsenu v kalu na jednotlivých blocích od roku 1996 – 2016

Blok	Celkové množství akumulovaného arsenu ($\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$)
Blok 1	356,4
Blok 2	311,2
Blok 3	395,7

Tabulka 14: Celková kumulace arsenu v kalu na jednotlivých blocích od roku 1996 – 2016 při dávce sušiny 5 tun

Blok	Celkové množství akumulovaného arsenu ($\text{g}\cdot\text{ha}^{-1}$)
Blok 1	199,1
Blok 2	171,8
Blok 3	209,7

V teoretické části byly zmíněny hyperakumulátory, které jsou schopny kumulovat arsen a další rizikové prvky v nadzemní části biomasy. Valterová et al. (2012) se zabývali studií penízku modravého jako hyperakumulátoru. V experimentu se za pomoci analytických technik pokusili zhodnotit způsob vazby vybraných rizikových prvků v nadzemní biomase

penízku modravého pěstovaného v půdě s extrémními obsahy arsenu a dalších prvků. Kdy celkový obsah arsenu v půdě byl $611 \pm 20 \text{ mg.kg}^{-1}$. Celkové obsahy prvků v biomase penízku modravého potvrdily hyperakumulační schopnost tohoto druhu v případě Cd a Zn, zatímco obsah arsenu byl významně nižší ($4,72$ a $4,00 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ sušiny).

Pokud bychom chtěli aplikovat použití hyperakumulátoru k akumulaci množství arsenu, které bylo dodáno kalem nebylo by to možné. Vzhledem k tomu, že *P. vittata* je schopna tolerovat koncentraci arsenu v půdě 1500 mg/kg^{-1} a akumulovat 7234 mg/kg^{-1} nebyla by schopna odvézt množství arsenu, které bylo dodáno kalem v našem případě, protože hodnoty celkového vstupu arsenu v kalu, jak je vidět v tabulce 13, byly v rozmezí $311000 - 395000 \text{ mg/kg}^{-1}$. Ani mnou druhý zmíněný hyperakumulátor *P. calomenalos*, který na půdě dle dostupných zdrojů prosperuje lépe a kumuluje arsen převážně v listech a to až 8380 mg.kg^{-1} by nebyl schopný akumulovat námi naměřené množství.

Z dostupných studií víme, že obsah arsenu v zrně pšenice je $0,08 \text{ mg.kg}^{-1}$ a ve slámě $0,31 \text{ mg.kg}^{-1}$ v hlíze brambor $0,07 \text{ mg.kg}^{-1}$ a v nati $1,21 \text{ mg.kg}^{-1}$ a v zrně ječmene $0,10 \text{ mg.kg}^{-1}$ a ve slámě $0,32 \text{ mg.kg}^{-1}$. Byl spočítán odběr plodin teoreticky na výnos 5 tun na stanovišti. Odběr vypočteme násobením obsahu arsenu v plodině a výnosem 5t/ha, výsledné hodnoty pro jednotlivé plodiny jsou znázorněny v tabulce 15. V případě přepočtení na celou dobu trvání pokusu od roku 1996 – 2016 by odběr pšenice činil 8,4 g/ha.

Tabulka 15 : Odběry arsenu za 1 rok

Typ plodiny	Odběr As za 1 rok (g/ha)
Pšenice - zrno	0,40
Pšenice - sláma	1,55
Ječmen - zrno	0,35
Ječmen - sláma	6,05
Brambory - hlíza	0,50
Brambory - nat'	1,60

V lehkých a písčitéch půdách umožňujících vyplavování arsenu z ornice do hlubších vrstev je možné snížení toxicity arsenu přidáním většího množství fosfátů (Bencko et al., 1995). Vyplavování arsenu je spojeno s vyplavováním živin a vyšší promyvností půd, a proto se jedná o nežádoucí jev. Dalším rizikem je, že se arsen vyplavováním dostává do podzemních a povrchových vod. Možnost ztrát arsenu z půdy tvorbou těkavých arsenanů studovali Michalke et al. (2000) v průběhu anaerobní inkubace čistírenských kalů a prokázali přítomnost arsenovodíku, methylarsanu, dimethylarsanu a trimethylarsanu. Také Abedin et al. (2002), popsali významné ztráty arsenu až 23 %, jeho těkáním v podobě methylovaných arsenů v půdním roztoku odebraném v oblasti rhizosféry rostlin rýže. Také Onken et Hossner

(1995) v jejich experimentu s rýží zaznamenali ztráty arsenu z půdního roztoku prostřednictvím odpařování. Woolson (1977) naměřil ztráty arsenu z půdy jako dimethyl a trimethylarsine v rozmezí 1 % až 18 %, v závislosti na sloučeninách arsenu přidávaných do půdy. Je tedy zřejmé, že pro detailní popis transformace a imobilizace sloučenin arsenu v půdě je třeba v dalším výzkumu zaměřit pozornost i na tvorbu těžkých sloučenin arsenu během vegetace.

Další studie ukázala, že arsen byl účinně vyplavován z čistírenského kalu zvýšením pH kalu. Hlavní formy arsenu vyplavované z kalu byly As^{III} při hodnotě pH 1 a As^{V} při hodnotě pH větší než 5. Přičemž experiment byl proveden při pH kalu 1,3,5,7,9 a 11 použitím dávky reaktorů. A byly zkoumány 4 sloučeniny arsenu - As^{III} , As^{V} , monomethylarsenová kyselina (MMAA) a dimethylarsenová kyselina (DMAA). Koncentrace As^{V} rychle vzrostla při hodnotách pH větších než 3 vzhledem k tomu, že koncentrace As^{III} postupně vzrostla při pH nižším než 3. Koncentrace obou kyselin MMAA i DMAA byla mnohem nižší než koncentrace As^{III} a As^{V} při všech hodnotách pH. To ukazuje, že organické sloučeniny arsenu, jako je MMAA a DMAA, zůstávají v kalu i v případě, že pH kalu je měněno na extrémně nízké či vysoké hodnoty nebo, že jejich obsah v kalu použitým při tomto experimentu byl nepatrný (Ito et al., 2001). Také Carbonell-Barrachina et al. (1999) uvedl, že většina arsenu v půdách obohacených čistírenským kalem zůstala vázána na organickou hmotu nebo sulfidy i za vysokých aerobních podmínek v rozmezí pH 4 – 8.

Kalem ošetřované půdy by měly být sledovány i po ukončení aplikace, jelikož mnoho studií poukazuje na imobilizační efekt organické hmoty kalů a zvýšení mobility těžkých kovů v půdách po ukončení aplikace kalů v důsledku rozkladu organické hmoty.

Pro další pokusy, které by více osvětlily vliv koncentrace zemědělsky přidávaného arsenu jako vedlejšího obsahu stabilizovaného čistírenského kalu, bych doporučila doplnit pokus o hodnoty koncentrace arsenu půdy, nejen arsenu, čímž by se získala data pro přesné srovnání kumulace arsenu půdou. Může však docházet i k biodegradaci resp. kumulaci arsenu dostupného v půdě rostlinami pěstovanými na pokusných variantách – v tomto pokusu brambory, ječmen, pšenice, kukuřice. Bylo by proto vhodné změřit i koncentraci arsenu v těchto plodinách před jejich zasetím (v semenech) a po sklizni. Dle dat získaných z literatury by bylo vhodné zjišťovat i míru pH půdy před hnojením čistírenským kalem a po něm tj. v období setí a následně v období sklizně, jelikož bylo prokázáno, že hodnota pH půdy je významným parametrem pro koncentraci arsenu v půdě.

7 Závěr

Tato práce byla věnována hodnocení vlivu aplikace čistírenského kalu a jeho složky arsenu na zemědělskou půdu. V teoretické části diplomové práce bylo hlavním cílem shrnutí základních informací o arsenu, jeho výskytu, využití a jeho příjmu rostlinami a v neposlední řadě o čistírenských kalech.

V experimentální části bylo cílem vyhodnotit obsah arsenu v anaerobně stabilizovaných čistírenských kalech používaných v dlouhodobých pokusech. Výsledky byly srovnány s legislativou ČR a EU. Zjištěná hodnota koncentrace arsenu v aplikovaném kalu odpovídá limitům české i evropské legislativě. Byly porovnány koncentrace arsenu v čistírenském kalu a hnoji pro posouzení vhodnosti aplikace na zemědělskou půdu.

- Průměrný obsah arsenu v kalech byl $5,27 \text{ mg.kg}^{-1}$ a hodnoty ve sledovaném období kolísaly od $0,82 \text{ mg.kg}^{-1}$ do $10,26 \text{ mg.kg}^{-1}$, kdy nejčastěji byly stanoveny obsahy arsenu do 7 mg.kg^{-1} .
- Obsahy arsenu v žádném sledovaném vzorku nepřekročily limit 30 mg.kg^{-1} stanovený vyhláškou 437/2016 Sb.
- Průměrný obsah arsenu v hnoji byl $3,04 \text{ mg.kg}^{-1}$ a rozmezí naměřených hodnot se pohybuje v rozsahu $0,84 \text{ mg.kg}^{-1}$ až $6,68 \text{ mg.kg}^{-1}$, a tak byly splněny požadavky dané legislativou.

Pro další pokusy bylo doporučeno provést měření koncentrace arsenu v půdě před osetím a po sklizni tj. před a po aplikaci čistírenského kalu. Stejně tak provést analýzu ohledně koncentrace arsenu v pěstovaných plodinách a zjistit nakolik je arsen kumulován v nich. Dále bylo doporučeno sledovat hodnotu pH půdy jakožto jednoho z nejvýznamnějších faktorů ovlivňujících schopnost a ochotu půdy vázat těžké kovy, respektive arsen.

8 Seznam použité literatury

- Abedin, M. J., Feldmann, J., Meharg, A. A. 2002. Uptake kinetics of arsenic species in rice plants. *Plant Physiol.* 128, s. 1120.
- Adriano, D.C. 2001. *Trace Elements in the Terrestrial Environments.* Springer Verlag, New York.
- Balík, J., Pavlíková, D., Vaněk, V., Černý, J. 2009. Vliv hnojení na půdní vlastnosti a půdní úrodnost. „Racionální použití hnojiv zaměřené na půdní úrodnost, organickou hmotu v půdě a použití statkových a minerálních hnojiv.“ Praha. KAVR. 11 – 15 s. ISBN: 9788021320062.
- Bell, F.G. 1998. *Environmental geology and health. Environmental geology: principles and practise.* Blackwell Science, London: 487-500.
- Beneš, S. 1993. *Obsahy a bilance prvků ve sférách ŽP – I. část.* Ministerstvo zemědělství ČR, Praha.
- Benešová, J., 2004. Technické řešení hygienizace kalů. *Odpadové fórum*, 5: 17-18.
- Bergkvist, P., Jarvis, N., Berggren, D., Carlgren, K. 2003. Long-term effects of sewage sludge applications on soil properties, cadmium availability and distribution in arable soil. *Agriculture, Ecosystems and Environment.* vol. 97. p. 167-179.
- Bizík, J., Fecenko, J., Kotvas, F., Ložek, O. 1998. *Metodika hnojenia a výživy rastlín.* AT PUBLISHING. Bratislava. 114 s. ISBN: 8096781219.
- Brouwere, K. D., Smolders, E., Merckx, R. 2004. Soil properties affecting solid-liquid distribution of As(V) in soils. *Eur. J. Soil Sci.* 55: 165-173.
- Bencko, V., Cikrt, M., Lener, J. 1995. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka.* Grada Publishing. Praha.
- Brooks, R.R. 1998. *Plants that hyperaccumulate heavy metals.* CAB INTERNATIONAL, Wallingford, UK, New York, USA.
- Cimados, J., Margesin, R., Schinner, F., 2006. Biological activity during composting of sewage sludge at low temperatures. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 57: 88-92.
- Coppola, S., Dumontet, S., Pontonio, M., Basile, M. and Marino, P. 1988. Effect of Cadmium-bearing sewage sludge on crop plants and microorganism in two different soils. *Agriculture Ecosystems and Environment.* vol. 20. p. 181-194.

- 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.
- De Brouwere, K. 2006. Risk of sewage sludge amended soils in relation to crops and soil microbiological processes. Leuven: Katholieke Universiteit. p. 125.
- Dohányos, M. 2004. Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů. Odpadové fórum. 8-11.
- Dohányos, M., Kutil, J. Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů. Biom.cz [online].2005-01-05[cit.2013-11-21]. Dostupné z <<http://biom.cz/cz/odborneclanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskych-kalu-2>>. ISSN: 1801-2655.
- Dohányos, M. 2006. Efektivní využití a likvidace čistírenských kalů. [online] biom. 9. května 2006 [cit. 2015-03-22]. Dostupné z < <http://biom.cz/cz/odborneclanky/efektivni-vyuziti-a-likvidace-cistirenskych-kalu> >.
- Eisler, R. 2007. Eisler's encyklopedia of environmentally hazardous priority chemicals. Elsevier, Amsterdam.
- Furr, A.K., Lawrence, A.W., Tong, S.S.C., Grandolfo, M.C., Hofstade,r R.A., Bache, C.A., Gutenmann, W.H. and Lisk, D.J. 1976. Multi-element and chlorinated hydrocarbon analysis of municipal sewage sludges od American cities. Environ. Sci. Technol. 10. 683-687.
- Fytili, S., Zabaniotou, A. 2006. Utilization of sewage sludge in EU application od olf and new methods – A rewiew.12. 116-140.
- García, C., Hernández, T., Costa, F. 1990. The influence of composting and maturation processes on the heavy metal extractability from some organic wastes. Biol. Wastes. 31: 291-301.
- Greenwood, N.N., Earnshaw, A. 1993. Chemie prvků. Informatium, Praha.
- Haan, S. 1978. Yield and mineral composition of grass grown on soils treated with sewage sludge. In 7th Gen. Meeting Eur. Grass. L. Federation, Gent. 9,33 – 9,40.
- Hall, J.L. 2002. Cellular mechanisms for heavy metal detoxifikant and tolerance. J Exp. Bot 53. 1-11.
- Hanč, A., Tlustoš, P., Száková, J., Balík, J. 2007. Změna pohyblivosti kadmia a zinku v čistírenských kalech. Chemické listy, roč. 101. č. 10. Praha. s. 807 – 810.
- Hathaway, G.J., Protor N.H., Hughes J.P., Fischman M.L. 1991. Arsenic and arsine. In

Chemical Hazard of the Work Place, New York : 92-96.

- Hauptman, I., Sánka, M., Kňákal, P. 2000. Hodnocení čistírenských kalů z hlediska obsahu živin a rizikových látek. In: Kusá, H., Růžek, P. Možnosti využití kalů z ČOV v zemědělství. VÚRV. Praha. ISBN: 80-238-5333-3.
- Holobradý, K., Ilka, P. 1997. Metodika priamej aplikácie stabilizovaných čistírenských kalov a dnových sedimentov na pôdu. Výskumný ústav pôdnej úrodnosti. Bratislava. 50 s. ISBN: 8085361256.
- Hlušek, J. 2004. Základy výživy a hnojení zeleniny ovocných kultur. Ústav zemědělských a potravinářských informací. Praha. 56 s. ISBN: 8072711474.
- Hubáček, J. 1998. Chemie pro vysoké školy zemědělské. Státní zemědělské nakladatelství, Praha.
- ChemiaSoft. 2017. ICP-OES. [Online] 2017. [Citace: 2. 3 2017.] <http://www.chemiasoft.com/chemd/node/52>.
- Chudoba, J., Dohányos, M., Wanner, J. 1991. Biologické čištění odpadních vod. Státní nakladatelství technické literatury, Praha, 468 s. ISBN 80-03-00611-2.
- Ito, A., Takachi, T., Kitada, K., Aizawa, J. and Umita, T. 2001. Characteristic of arsenic elution from sewage sludge. Appl. Organometal Chem. 15. 266 -270.
- Jeniček, P. 2017. Kalové hospodářství. *VŠCHT Praha*. [Online] 2017. [Citace: 2. 3 2017.] <https://web.vscht.cz/~jenicekp/Kalov%C3%A9%20hospod%C3%A1%C5%99stv%C3%AD/KH%205,6%20-%20stabilizace.pdf>
- Jevilevič, A.Z. 1984. Využití kalů z odpadních vod. SNTL. Praha. 92 s.
- Kafka, Z., Punčochářová, J. 2002. Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita. Chemické listy 96. 611-617.
- Karczewska, A., Gersztyn, L., Galka, B., Juszczyszyn, M., Kantek, K. 2013. Effect of sewage sludge application on arsenic species in polluted soils. *Fresenius Environmental Bulletin*. 22. Wroclaw, Poland. 50 -357
- Kreníková, V. 2014. Odpady a druhotné suroviny I. Univerzita Jana E. Purkyně, Fakulta životního prostředí. s. 165. ISBN: 978-80-7414-869-9.
- Lombi, E., Wenzel W.W., Adriano, D.C. 2000. Arsenic- Contaminated Soils: II. Remedial Action, Remediation Engineering of Contaminated Soils, New York, Basel.
- Mench, M., Bussiére, S., Boisson, J., Castaing, E., Vangronsveld, J., Ruutens, A., De Koe, T., Bleeker, P., Assuncao, A., Manceau, A. 2003. Progress in remediation and revegetation of the barren Jales gold mine spoil after in situ treatments. *Plan Soil* 249:

187 – 202.

- Michalke, K., Wickenheiser, E. B., Mehring, M., Hirner, A. V., Hensel, R. 2000. Applied and Environmental Mikrobiology, roč. 66. s. 2791.
- Nechvátal, J., Šebesta, J. 1968. Mechanické usazování a koagulace vod. SNLT. Praha.
- Nerudová, M. 1978. Využití odvodněných kalů z městských čistíren ke zúrodnění půd. Ústav vědeckotechnických informací pro zemědělství. Praha. 31 s.
- Neumann, G., Römheld, V. 1999. Plant Soil 211. p. 121.
- Nevens, F., Fevery, J., Van Steenberghe, W., Sciot, R., Desmet, V., de-Groot, J. 1990. Arsenic and cirrhotic portal hypertension. J Hepatol: 80-5.
- NRC (National Research Council) 1977. Medicall and biological effects of environmental pollutants-arsenic. National Academy of Science, Washington D.C.
- Nriagu, J.O. 1994. Arsenic in the environment. Part I. Cycling and characteriaztion. Vol. 26. Ser. Adv. Envir. Sci. Technol. New York, John Wiley & Sons.
- Onken, B.M., Hossner, L.R. 1995. Plant uptake and determination of arsenic species in soil solution under flooded conditions. J Environ Qual 24: 373–381.
- Petersen, S. O., Henriksen, K., Mortensen, G. K., Krogh, P. H., Brandt, K. K., Sørensen, J., Madsen, T., Petersen, J. Grøn, C. 2003. Recycling of sewage sludge and household compost to arable land: fate and effects of organic contaminants, and impact on soil fertility. Soil & Tillage Research. 72. 139 - 152.
- Pierce, M.L., Moore C.B. 1982. Adsorbtion of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide. Water Res 16: 1247-53.
- Podlešáková, E., Němeček, J., Vácha, R. 2001. Mobility and Bioavailability of trace elements in soils. Lewis Publishers, Boca Raton: 21-42.
- Pytel, V. (Ed.) 2004. Příručka provozovatele čistírny odpadních vod, Medim, spol. s.r.o. Líbeznice u Prahy. 209 s. ISBN: 80-239-2528-8.
- Raclavská, H. 2007. Technologie zpracování a využití kalů z ČOV. Vysoká škola báňská – Technická univerzita. Ostrava. 172 s. ISBN: 9788024816005.
- Reeves, R.D, A.J.M. Baker, 2000. Metal-accumulating plants, p. 193-229, New York, John Wiley & Sons.
- Richter, R., Římovský, K. 1996. Organická hnojiva, jejich výroba a použití. Institut výchovy a vzdělávání Ministerstva zemědělství České republiky v Praze. 40 s. ISBN: 8071051179.
- Richter, R., Kubát, J. 2003. Organická hnojiva, jejich výroba a použití. Ústav

zemědělských a potravinářských informací. Praha. 56 s. ISBN 80-7271-133-4.

- Rudolf, E. 2004. Čistírenské kaly z hlediska právních předpisů a ochrany životního prostředí. Sborník semináře 040224 „Kaly z čistíren odpadních vod“. Pardubice – Semtín. Callisto-96. s. 5 – 6. ISBN: 8086832007.
- Růžek, P., Kusá, H., Mühlbachová, G. 2000. Používání různě zpracovaných kalů z ČOV v zemědělství. In: Kusá, H., Růžek, P. Možnosti využití kalů z ČOV v zemědělství. VÚRV. Praha. ISBN: 80-238-5333-3.
- Sezima, T., Michalová, M. 2002. Možnosti a způsoby využití kalů a sedimentů z ČOV. VÚV T.G. Masaryka. Praha.
- Sharma, V.K., Sohn, M. 2009. Aquatic arsenic: toxicity, speciation, transformations and remediation. *Environ. Int.* 35. 743-759.
- Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V.P., Prasad, S.M. 2015. Arsenic contamination, consequences and remediation techniques, Elsevier: 247-270.
- Sirotková, D. 2004. Právní předpisy pro nakládání s čistírenskými kaly a jejich působení v praxi. Sborník semináře 040224 „Kaly z čistíren odpadních vod“. Pardubice – Semtín. Callisto-96. 7 – 11 s. ISBN: 8086832007.
- Sirotková, D. 2010. Kaly ČOV – nové směry zájmu. *Odpadové fórum*: s.20.
- Smith, S.R. 1996. *Agricultural recycling of sewage sludge and the environment*. CAB International. Wallingford. 382 p.
- Stafilov, T., Šajn, R., Pančevski, Z., Boev, B., Frontasyeva, M.V., Strelkova, L.P. 2010. Heavy metal contamination of surface soils around a lead and zinc smelter in the Republic of Macedonia. *J. Hazard. Mater.* 175: 896-914
- Száková, J., Mihaljevič, M., Tlust'oš, P. 2007. Mobilita, transformace a základní metody stanovení sloučenin arsenu v půdě a rostlinách. *Chemické listy* 101: 397–405.
- Škarda, M. 1978. *Organická hnojiva*. Institut výchovy a vzdělávání ministerstva zemědělství a výživy ČSR. Praha. 203 s.
- Škarda, M. 1989. *Organické hnojení. „Komplexní metodika výživy rostlin“*. Praha. Ústav vědeckotechnických informací pro zemědělství. 31 – 55 s.
- Temple, P.J., Linzon, S.N. and Chai, B.L. 1977. Contamination of vegetation and soil by arsenic emissions from secondary lead smelters. *Environ Pollut.* 12. 311 – 320.
- Trebichavský, J., Šavrdová, D., Blohberher, M. 1997. *Toxické kovy*. Repro Fetterle s.r.o., Praha.
- ÚKZÚZ 2016. *Kontrola a monitoring cizorodých látek v potravních řetězcích*. Zpráva za

rok 2016. ÚKZUZ Brno. 60 s.

- Valterová, B., Száková, J., Koplík, R., Havlík, J., Tlustoš, P., Mestek, O. 2012. Frakcionace a speciace As, Cd a Zn v nadzemní biomase penízku modravého. Chemické listy - 106. s. 392-397.
- Vaněk, V., Kolář, L., Štípek, K., Jakl, M. 2001. Úloha síry v rostlinách a její potřeba. Sborník ze 7. mezinárodní konference. Racionální použití hnojiv. AF ČZU Praha, s. 27-34.
- Vaněk V., Balík, J., Černý, J., Pavlík, M., Pavlíková, D., Tlustoš, P., Valtera, J. 2012. Výživa zahradních rostlin. Academia. Praha. 568 s. ISBN: 9788020021472.
- Vostal, J. 1994. Základy výživy a hnojení hlavních plodin. AGROFERT, a. s., Praha. 94 s.
- VŠCHT kalové hospodářství čistíren odpadních vod [online] 2.10.2017 [cit. 2016.12.12] Dostupné z http://web.vscht.cz/starad/COV_Skripta_kal_hosp.doc
- Woolson, E.A. 1977. Generation of alkylarsines from soil. Weed Sci 25: 412–416
- Wolf, B. Snyder, G. H. 2003. Sustainable soils: the place of organic matter in sustaining soils and their productivity. Food Products Press. New York. p. 352. ISBN 15-602-2917-9.
- Zábranská, J. 2004. Technologie stabilizace čistírenského kalu s hygienizačním účinkem. Sborník semináře 040224 „Kaly z čistíren odpadních vod“. Pardubice – Semtín. Callisto-96. 26 – 32 s. ISBN: 8086832007.
- Zhang, W.H., Cai, Y., Tu, C., Ma, L.Q. 2002. Sci. Total Environ.300. p.167.
- Zhao, F.J., McGrath, S.P., Meharg, A.A. 2010. Arsenic as a food chain contaminant: mechanism of plant uptake and metabolism and mitigation strategies. Annu. Rev. Plant. Biol. 61: 535-559.
- Zhu, B. and Tabatabai, M.A. 1995. An alkaline oxidation method for determination of total arsenic and selenium in sewage sludges. J. Environ. Qual. 24: 622-626.

Legislativní dokumenty:

- Česko. Ministerstvo životního prostředí. Zákon 147/2002 ze dne 20. března 2002 o Ústředním kontrolním a zkušebním ústavu zemědělském a o změně některých souvisejících zákonů (zákon o Ústředním kontrolním a zkušebním ústavu zemědělském) Dostupné z: <http://eagri.cz/public/web/mze/legislativa/pravni-predpisy-mze/tematicky-prehled/Legislativa-MZe_uplna-zneni_zakon-2002-147-viceoblasti.html>.
- Česká republika. O stanovení požadavků na hnojiva. In: Sbírky zákonů. 2000. č. 474/2000

Sb. Dostupné z: <http://portal.gov.cz/>

- Česká republika. O odpadech a o změně některých dalších zákonů. In: Sbírka zákonů. 2001. č. 185/2001 Sb. Dostupné z: <http://portal.gov.cz/>
- Česká republika. O hnojivech, pomocných půdních látkách, pomocných rostlinných přípravcích a substrátech a o agrochemickém zkoušení zemědělských půd: zákon o hnojivech. In: Sbírka zákonů. 1998. č. 156/1998 Sb. Dostupné z: <http://portal.gov.cz/>
- Vyhláška MŽP č. 437/2016 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.

9 Seznam příloh

Seznam obrázků

Obrázek 1: Základní schéma čistírny odpadních vod s kalovým hospodářstvím (Dohányos, 2006)	9
Obrázek 2: Schéma uspořádání anaerobní termofilní stabilizace čistírenského kalu, (VSB, 2015)	11

Seznam tabulek

Tabulka 1: Obsah arsenu v nejvíce se vyskytovaných typech půd (Smedley et al., 2002)	5
Tabulka 2: Průměrné hodnoty obsahu arsenu v plodinách, odběry 1997-2015, mg.kg ⁻¹ sušiny (ÚKZÚZ 2016)	7
Tabulka 3: Mezní hodnota koncentrací vybraných rizikových prvků v půdě (ukazatele pro hodnocení půd) v extraktu lučavky královské (mg/kg sušiny) (Příloha č. 2 vyhlášky 437/2016 Sb.)	16
Tabulka 4: Mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků a látek v kalech pro jejich použití na zemědělské půdě (ukazatele pro hodnocení kalů) (Příloha č. 3 vyhlášky č. 437/2016 Sb.)	17
Tabulka 5: Vlnové délky charakteristické pro arsen (ChemiaSoft, 2017)	24
Tabulka 6: Změřené hodnoty koncentrace arsenu v kalu 2, metoda ICP-OES a jejich srovnání s vyhláškou č. 437/2016 Sb.	27
Tabulka 7: Dávky kalu	29

Tabulka 8: Celkové množství vstupu arsenu na zemědělskou půdu	30
Tabulka 9: Přepočítaný celkový obsah arsenu na zemědělskou půdu dle vyhlášky 437/2016 Sb., kdy je dávka sušiny 5 tun	31
Tabulka 10: Změřené hodnoty koncentrace arsenu v hnoji.....	33
Tabulka 11: Dávky hnoje	34
Tabulka 12: Celkový obsah vstupu arsenu na zemědělskou půdu	35
Tabulka 13: Celková kumulace arsenu v kalu na jednotlivých blocích 1996 – 2016	38
Tabulka 14: Celková kumulace arsenu v kalu na jednotlivých blocích od roku 1996 – 2016 při dávce sušiny 5 tun	38
Tabulka 15: Odběry arsenu za 1 rok	39

Seznam grafů

Graf 1: Produkce čistírenských kalů v ČR pro rok 2015(ČSÚ, 2016)	14
Graf 2: Nakládání s kalu z ČOV pro rok 2015 (ČSÚ, 2015)	19
Graf 3: Četnosti naměřených hodnot arsenu v čistírenských kalech	28
Graf 4: Průběh koncentrace arsenu ve sledovaném období 1996-2016	29
Graf 5: Porovnání celkového vstupu arsenu na zemědělskou půdu při dávce sušiny 7,07 – 11,38 tun a při dávce sušiny 5 tun	33
Graf 6: Porovnání koncentrací arsenu v kalech a hnojivu	36

