

ČESKÁ ZEMĚDĚLSKÁ UNIVERZITA V PRAZE

Fakulta životního prostředí

Katedra geoinveronmentálních věd



**Aplikace kompostovaného čistírenského kalu do půdy
brownfieldu, vliv na obsah rizikových prvků a vlastnosti půdy**

DIPLOMOVÁ PRÁCE

AUTOR: Bc. Anna Karlova

VEDOUCÍ PRÁCE: prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Bc. Anna Karlova

Regionální environmentální správa

Název práce

Aplikace kompostovaného čistírenského kalu do půdy brownfieldu, vliv na obsah rizikových prvků a vlastností půdy

Název anglicky

Application of composted sewage sludge to brownfield soils, influence on contents of risk elements and soil characteristics

Cíle práce

Diplomová práce posoudí potenciální využití čistírenských kalů v zemědělství či při rekultivacích s ohledem na možná související rizika.

Metodika

V práci budou pomocí laboratorních loužicích testů testovány upravené kaly z čistíren odpadních vod. Budou zhodnoceny loužicí charakteristiky se zaměřením na rizikové prvky obsažené v kalu. Vzorky kalu budou sušeny a homogenizovány. Budou provedeny loužicí testy podle vybraných metod: ČSN EN 12457-4, ČSN EN 14997, TCLP (US EPA 1311), SPLP (US EPA 1312). Zásadní bude zkouška vyluhovatelnosti – vliv pH na vyluhování s kontinuálním řízením pH, kdy bude kal testován v rozmezí pH 4-12. Následně bude analyzován výluh pomocí ICP-OES (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Sb, Zn a hlavní prvky Na, K, Ca, Mg, Fe, Mn, P), IC (SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻) a analyzátozem uhlíku (DOC). Výsledky budou vyhodnoceny s ohledem k potenciálnímu využití kalů v zemědělství. Součástí práce bude i rešerše současného stavu této problematiky.

Doporučený rozsah práce

30 stran

Klíčová slova

kaly, loužící testy, zemědělská půda, polutanty

Doporučené zdroje informací

CEN/TS 14997 Characterization of Waste – Leaching Behaviour Tests – Influence of pH on leaching with continuous pH control. CEN, Brussels, Belgium (2005).

Fang, W., Wei, Y., Liu, J., 2016. Comparative characterization of sewage sludge compost and soil: Heavy metal leaching characteristics. J. Hazard. Mater., 310: 1-10.

Hudcová, H., Vymazal, J., Rozkošný, M., 2019. Present restrictions of sewage sludge application in agriculture within the European Union. Soil & Water Res., 14: 104-120.

Lamastra, L., Suciú, N.A., Trevisan, M., 2018. Sewage sludge for sustainable agriculture: contaminants contents and potential use as fertilizer. Chem. Biol. Tech. In Agriculture, 5: 10.

Li, J.-S., Xue, Q., Fang, L., Poon, C.S., 2017. Characteristics and metal leachability of incinerated sewage sludge ash and air pollution controls residues from Hong Kong evaluated by different methods. Waste Manag., 64:161-170.

Sloot, H.A., Kosson, D.S., 2012. Use of characterization leaching tests and associated modelling tools in assessing the hazardous nature of wastes. J. Hazard. Mater., 207-208: 36-43.

Předběžný termín obhajoby

2022/23 LS – FŽP

Vedoucí práce

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Garantující pracoviště

Katedra geoenvironmentálních věd

Konzultant

Ing. Hana Šillerová, Ph.D.

doc. Mgr. Martina Vítková, Ph.D.

Elektronicky schváleno dne 3. 11. 2020

prof. RNDr. Michael Komárek, Ph.D.

Vedoucí katedry

Elektronicky schváleno dne 24. 11. 2020

prof. RNDr. Vladimír Bejček, CSc.

Děkan

V Praze dne 31. 03. 2023

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci na téma „Aplikace kompostovaného čistírenského kalu do půdy brownfieldu, vliv na obsah rizikových prvků a vlastnosti půdy“ vypracovala samostatně pod vedením prof. RNDr. Michaela Komárka, Ph.D. vypracovala samostatně s použitím odborné literatury uvedené v seznamu, který je součástí této práce.

V Praze dne 30.03.2023

Poděkování

Touto cestou bych ráda poděkovala vedoucímu diplomové práce prof. RNDr. Michaelu Komárkovi, Ph.D za odborné rady, ochotu a trpělivost během zpracování této práce. Velké poděkování doc. Mgr. Martině Vítkové, Ph.D. a doktorandce Szimoně Zarzsevskij za poskytnuté cenné rady a veškerou pomoc při realizace a vyhodnocení projektu. Děkuji taky laboratorním technikům za jejich analytickou činnost. Další poděkování držitelí projektu Dekonta a.s. a partnerům projektu JUROS, s.r.o. a VÚMOP. v.v.i.

V Praze dne 30.03.2023

.....

Anna Karlova

Abstrakt

Diplomová práce se zabývá problematikou využití kalů z čistíren odpadních vod a možností využití daného druhu odpadů pro sanace půdy s ohledem na chemické složení daného materiálu. Práce obsahuje výsledky pravidelného měření obsahu rizikových prvků - As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn a jejich analýzu. Dále byly sledované a posouzeny další parametry půdy: pH, formy aniontů, celkový uhlík, rozpuštěný organický uhlík, celkový dusík. Byly zhodnocena potenciální rizika spojená zejména s kontaminací uvedenými prvky.

Klíčová slova: kovy, čistírenské kaly, sanace půdy, brownfield, rizikové prvky.

Abstract

The thesis deals with the issue of sludge utilization from wastewater treatment plants and the possibility of using this type of waste for soil remediation with regard to the chemical composition of the material. The thesis contains the results of regular measurements of risk elements-As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn and their analysis. In addition, other soil parameters were monitored and assessed: pH, anions, total carbon, dissolved organic carbon, total nitrogen. The risks of soil damage and, in particular, soil contamination by these elements have been assessed.

Keywords: metals, sewage sludge, soil remediation, brownfield, risk element

Obsah

1.	Úvod	5
2.	Cíl práce	6
3.	Literární rešerše	6
3.1.	Nakládání s čistírenskými kaly.....	6
3.1.1	Způsoby nakládání s čistírenskými kaly	6
3.1.2	Legislativa	6
3.1.3	Využití čistírenských kalů v zemědělství.....	8
3.1.4	Statistika.....	10
3.2.	Chemismus čistírenských kalů.....	11
3.2.1	Chemické složení čistírenských kalů.....	11
3.2.2	Kovy v čistírenských kálech	12
3.3.	Vlastnosti půdy, které mohou být ovlivněny aplikací čistírenských kalů	13
3.3.1	Půdní reakce (pH)	13
3.3.2	Oxidačně-redukční potenciál půdy	15
3.3.3	Obsah vody	16
3.3.4	Obsah rizikových prvků	17
3.4.	Vlastnosti půdy ovlivňující mobilitu rizikových prvků	17
4.	Metodika	18
4.2.	Návrh experimentu	19
4.3.	Loužicí test.....	23
4.4.	Analýza ICP-OES.....	25
4.5.	Analýza IC.....	25
	Příprava roztoku	25
4.7.	Vypočet	26
5.	Výsledky	27
5.1.	Obsah rizikových prvků.....	27
5.2.	Výskyt aniontů.....	30
5.3.	pH vzorků.....	31
5.4.	Celkový uhlík, rozpuštěný organický uhlík, celkový dusík	32
6.	Diskuze	32
7.	Závěr	35
8.	Zdroje	36
9.	Přílohy	41

1. Úvod

Každoročně v EU vzniká 2,5 miliardy tun odpadů. V dnešní době proto je trendem přechod od lineárního modelu hospodářství k oběhovému. Je to způsob výroby a spotřeby, který díky sdílení, opětovnému používání nebo recyklaci zhodnocuje již existující výrobky, suroviny a materiály a tím prodlužuje životní cyklus produktů a minimalizuje odpad (www.europarl.europa.eu).

Kaly představují vzhledem ke svým vlastnostem problematický typ odpadů. Směrnice 86/278/EHS o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství definuje pojem „kal“ jako: „i) zbytkový kal z čistíren městských odpadních vod nebo odpadních vod z domácností, popřípadě z jiných čistíren zpracovávajících jiné odpadní vody složením podobné městským odpadním vodám nebo odpadním vodám z domácností; ii) zbytkový kal ze septiků a jiných podobných zařízení určených k nakládání s odpadními vodami; iii) zbytkový kal z čistíren jiných než je uvedeno v bodech i) a ii)“. Jsou to vodné suspenze koloidních a zrnitých částic organických a minerálních látek s různou koncentrací. Jde o zředěný produkt biotechnologického procesu čištění. Čistírenské kaly vznikají zpracováním směsi splaškových vod a průmyslových odpadních vod, která je odváděná do ČOV veřejnou kanalizací a označuje se jako surová odpadní voda (Hartman et al., 2003).

Kaly jsou rozšířeným a nevyhnutelným druhem odpadu, jejich produkce stále stoupá, náklady na jejich přepravu a manipulace s nimi jsou docela velké. Likvidace a nakládání s kaly z ČOV je významným environmentálním problémem a proto je důležité zpracování vhodné strategie nakládání s nimi. Řešením problematiky kalů se zabývá například Operační program Životní prostředí a řada grantových výzev (např. TAČR PPŽ, NAZV ZEMĚ).

Specifickým cílem č. 1.5 OPŽP je Oběhové hospodářství. V rámci kalového hospodářství jsou podporované následující aktivity:

1.5.7 Budování zařízení pro úpravu a zpracování čistírenských odpadních kalů z čistíren odpadních vod:

- Výstavba zařízení na sušení kalů, které umožní jejich následné energetické či materiálové využití.
- Technologické dovybavení stávajících kompostáren umožňující příjem kalů z ČOV za účelem jejich následného materiálového využití.
- Výstavba a modernizace zařízení na termické či termochemické zpracování kalů za účelem jejich následného energetického využití.
- Pořízení technologií pro zpracování kalů z ČOV, které umožní surovinové využití kalů, tj. zejména získávání fosforu(opzp.cz).

Dle údajů ČSÚ v roce 2021 bylo vyprodukováno 196 967 tun kalu (v tunách sušiny). Z tohoto množství 66 082 tun bylo zpracováno přímou aplikací v zemědělství, 81 903 tun kompostováno, 13 753 tun skládkováno, 23 562 tun spalováno a 11 277 tun využito jinak. Hlavními trendy jsou zvýšení podílu kompostování kalů (v roce 2021 bylo kompostováno 42% vyprodukovaného kalu oproti 32 % v roce 2019) a

spalování (12% v roce 2021 oproti 9 % v roce 2019). Podíl přímé aplikace se naopak snižuje (34% v roce 2021 oproti 46% v roce 2019).

Kaly jsou zdrojem organické hmoty, základních živin a stopových prvků, což představuje značný potenciál pro využití na různých typech půd, ale zároveň obsahují potenciálně rizikové složky, například kovy a metaloidy, farmaka, různé organické sloučeniny a mikroorganismy. Kvalita kalů a možný vliv na půdu by proto měly být sledovány aby byla eliminována všechna možná rizika pro životní prostředí.

2. Cíl práce

Hlavní obavy týkající se možností využití kalů na půdě představuje riziko přítomnosti nebezpečných složek a jejich průnik do životního prostředí. Cílem práce je pravidelné a dlouhodobé zkoumání půdy z experimentální plochy po aplikaci kompostovaného kalu z ČOV, sledování obsahu rizikových prvků: As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn. Pro tento účel byl zvolen loužicí test dle ČSN EN12457-4 - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů, která umožňuje rychlé posouzení kvality odpadů a možného vlivu na životní prostředí a na základě získaných výsledků lze navrhnout vhodnou metodu nakládání s daným druhem odpadů. Hlavní otázka, na níž musí daná práce odpovědět je – nezpůsobí-li aplikace kalu kontaminaci půdy uvedenými rizikovými prvky a nezhorší-li stav půdy. Dalším cílem je hodnocení následujících vlastností půdy brownfieldu: pH, výskyt aniontů, celkový uhlík, rozpuštěný organický uhlík, celkový dusík po aplikaci kalu. Na základě získaných dat bude posouzena kvalita a stav půdy a účinnost aplikace kalu na daný typ půdy.

3. Literární rešerše

3.1. Nakládání s čistírenskými kaly

3.1.1 Způsoby nakládání s čistírenskými kaly

V současné době jsou tři nejrozšířenější způsoby nakládání s kaly z ČOV:

- 1) Využití v zemědělství (přímá aplikace upraveného kalu nebo přes kompost)
- 2) Skládkování
- 3) Termické zpracování (spalování, pyrolýza)

Současná odpadová politika EU je orientovaná především na podporování použití kalů na půdu jako organické hnojivo nebo pro vylepšení kvality zemědělské půdy. Ukládání na skládky (i ve formě technických vrstev) je považováno za neudržitelné (Kos, 2016).

3.1.2 Legislativa

Nejvýznamnějšími nástroji regulace nakládání s kaly z čistíren odpadních vod v Evropské Unii jsou Rámcová směrnice o vodě 2000/60/ES, Směrnice 91/271/EES o čištění městských odpadních vod, Směrnice 96/61/ES o integrované

prevenci a kontrole znečištění, Směrnice 99/31/ES o skládkách odpadů a Směrnice 86/278/EHS o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství (Inglezakis et al., 2014).

Hlavními účely Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES ze dne 23. října 2000, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky jsou snižování znečišťování podzemních a povrchových vod prostřednictvím redukce vypouštění, emisí a úniku nebezpečných látek, ochrana vodních ekosystémů a mokřadů, ochrana teritoriálních a mořských vod, zajištění dostatečných zásob podzemních a povrchových vod. Směrnice Rady 91/271/EES ze dne 21. května 1991 o čištění komunálních odpadních vod se týká odvádění, čištění a vypouštění městských a průmyslových odpadních vod a ochrana životního prostředí před negativními účinky vypouštění těchto vod. Směrnice podporuje využití kalů z ČOV pro různé účely kdykoliv je to vhodné a řídí tak, aby nedocházelo ke škodlivým účinkům na životní prostředí a lidské zdraví.

Dalším právním předpisem regulujícím nakládání s kaly je Směrnice Rady 1999/31/ES ze dne 26. dubna 1999 o skládkách odpadů která stanovuje technické a provozní požadavky na odpady a skládky odpadů, postupy, opatření a návody pro prevence nebo co největší omezení negativních důsledků skládkování odpadů na veškeré složky životního prostředí a lidské zdraví, globálních účinků včetně skleníkového efektu, a to v průběhu celého životního cyklu skládky.

Cílem 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 stanovit pravidla využití kalů z ČOV tak, aby nedocházelo ke škodlivým účinkům na půdu, rostliny, zvířata a lide a podporuje správné využití čistírenských kalů. Směrnice taky stanovuje mezní hodnoty koncentrací těžkých kovů v kalech z ČOV používaných v zemědělství, mezní hodnoty koncentrací těžkých kovů v půdě a mezní hodnoty koncentrací těžkých kovů, které mohou být ročně vneseny do zemědělské půdy, stanovené na základě desetiletého průměru.

Účelem Směrnice 86/278/EHS je určení mezní hodnoty koncentrací rizikových prvků. Tato směrnice ale stanovuje obsah jenom kadmia, mědi, nikle, olova, zinku a rtuti, a proto limity pro jiné kovy, syntetické organické sloučeniny a mikrobiální kontaminanty si stanovuje každý členský stát samostatně (Hudcová et al., 2019). Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/76/ES ze dne 4. prosince 2000 o spalování odpadů řídí spalování různých druhů odpadů včetně čistírenských kalů.

V České republice problematiku nakládání s kaly z ČOV řeší zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech, vyhláška č. 273/2021 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady a vyhláška č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. Zákon č. 541/2020 Sb., o odpadech stanovuje úpravu kalů před použitím na zemědělské půdě a povinnosti při používání kalů na zemědělské půdě. Vyhláška č. 273/2021 Sb., o podrobnostech nakládání s odpady zpracovává příslušné předpisy Evropské unie, zároveň navazuje na přímo použitelné předpisy Evropské unie a upravuje podrobnosti nakládání s kaly. Vyhláška č. 382/2001 Sb. o

podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě stanoví technické podmínky použití upravených kalů na zemědělské půdě, mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových látek a prvků v kalech a mikrobiologická kritéria pro použití kalů na zemědělské půdě, postupy analýzy kalů a půdy, včetně metod odběru vzorků, podmínky skladování upravených kalů a podmínky dočasného uložení upravených kalů před jejich použitím a požadavky na ověření účinnosti technologie úpravy kalů.

3.1.3 Využití čistírenských kalů v zemědělství

Rozšířeným způsobem využití upravených čistírenských kalů je aplikace na zemědělskou půdu. Podmínky aplikace kalů z ČOV na zemědělskou půdu jsou upraveny legislativními předpisy a zároveň je žádoucí posouzení podmínek lokality (<https://kaly.vumop.cz/>).

Směrnice 86/278/EHS dovoluje využití v zemědělství zbytkových kalů z čistíren městských odpadních vod nebo odpadních vod z domácností, popřípadě z jiných čistíren zpracovávajících jiné odpadní vody s podobným složením v souladu s touto směrnicí. Zbytkový kal ze septiků a jiných podobných zařízení určených k nakládání s odpadními vodami může být používán v zemědělství s podmínkou, že stát zajistí vše nezbytné pro ochranu životního prostředí a lidského zdraví. Zbytkový kal z jiných čistíren může být používán v zemědělství pouze tehdy, jestliže stát stanovil předpisy pro jeho používání.

Kal musí být před zemědělským použitím upraven a hygienizován. Podle Směrnice 86/278/EHS pojem „upravený kal“ je definován jako: „kal, který byl podroben biologické, chemické nebo tepelné úpravě, byl dlouhodobě skladován nebo jinak zpracován tak, že došlo k významnému snížení jeho schopnosti zkvasitelnosti a následně snížena možnost ohrožení zdraví jeho využíváním;“. Využití neupravených kalů je povoleno jestliže kal z ČOV bude vstřikován nebo zapracován do půdy. Je zakázáno využití čistírenských kalů na pastviny po určitou dobu před pastvou a na pozemky, kde se pěstují pícniny po určitou dobu před sklizní. Délku této doby stanoví stát v závislosti na geografických a klimatických podmínkách, nesmí však být kratší než 3 týdny. Nelze taky využívat kaly na půdu určenou k pěstování ovoce a zeleniny ve vegetačním období, s výjimkou ovocných stromů a na pozemky určené k pěstování ovoce nebo zeleniny, která je běžně v bezprostředním kontaktu s půdou a která se běžně konzumuje v surovém stavu, po dobu 10 měsíců před sklizní a během sklizně. (Směrnice 86/278/EHS)

Kal musí být používán s ohledem na výživné potřeby rostlin a jeho využití nesmí zhoršit kvalitu půdy a jakost povrchových a podzemních vod. Nejvýhodnějším způsobem neutralizace čistírenských kalů je kompostování. Jedná se o složitý proces zaměřený na:

- zničení patogenních organismů
- stabilizace organické hmoty-zrání
- sušení kalu

- výrobu materiálu, který lze přírodě šetrně využít (Kosobucki a Buszewski, 2011)

Využití kalů z ČOV je populární především kvůli vysokému obsahu organické hmoty, N, P a dalších živin (Martinez et al., 2002). Aplikace čistírenských kalů tím pádem může eliminovat potřebu komerčních hnojiv na zemědělskou půdu (Sommers, 1977).

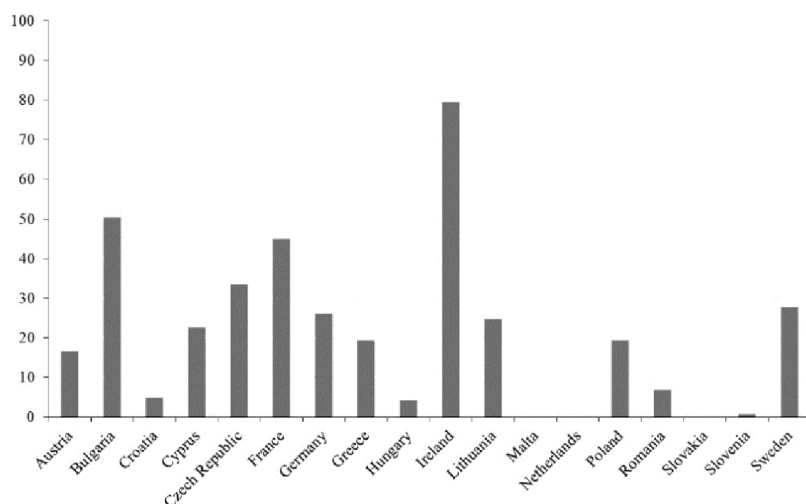
Nejčastějším způsobem využití kalů z ČOV v zemědělství je využití kompostovaného kalů jako hnojiva. Proces kompostování ovlivňuje strukturu kalu a dodatečně zvýší obsah N, P a K (Boruszko, 2011). Kompostování snižuje dostupnost toxických prvků v důsledku absorpce huminovými látkami (Singh a Agrawal, 2008). Tento způsob taky výrazně zvyšuje obsah organické hmoty v půdě a tím zlepšuje její úrodnost (Belhaj et al., 2016) a přispívá ke zvýšení biodostupnosti mikro a makroživin (Yada et al., 2015). Aplikace kompostu z čistírenských kalů zlepšuje vlastnosti půdy, např. hustotu, pórovitost a kapacitu zadržování vody (Ramulu, 2002).

V důsledku aplikaci kompostovaného kalu se dokázané zvyšuje obsah celkového organického uhlíku, dostupného dusíku, dostupného fosforu a dostupného draslíku v půdě a taky aktivity půdních enzymů, dehydrogenázu, β -glukosidázu a alkalickou fosfatázu (Arif et al., 2018). Zvýšením dostupného dusíku může být pozitivně ovlivněn růst rostlin (Bourioug et al., 2015).

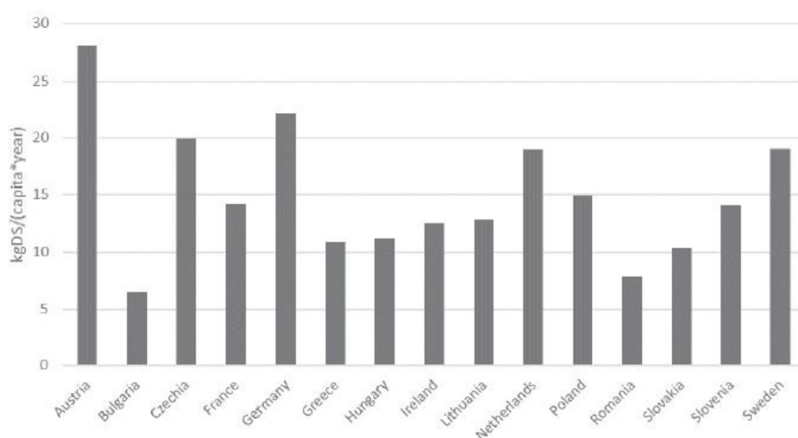
Vzhledem k tomu, že nejde o produkt vytvořený a určený pro přímé zemědělské využití, ale o vedlejší produkt čištění odpadních vod, který má proměnlivé a nepředvídatelné složení, problém představují nežádoucí vlastností jako např. přítomnost nežádoucích složek, škodlivých pro životní prostředí v krátkodobém nebo dlouhodobém horizontu, hlavně kovy, farmaka a mikrobiální patogeny (McBride, 2003).

3.1.4 Statistika

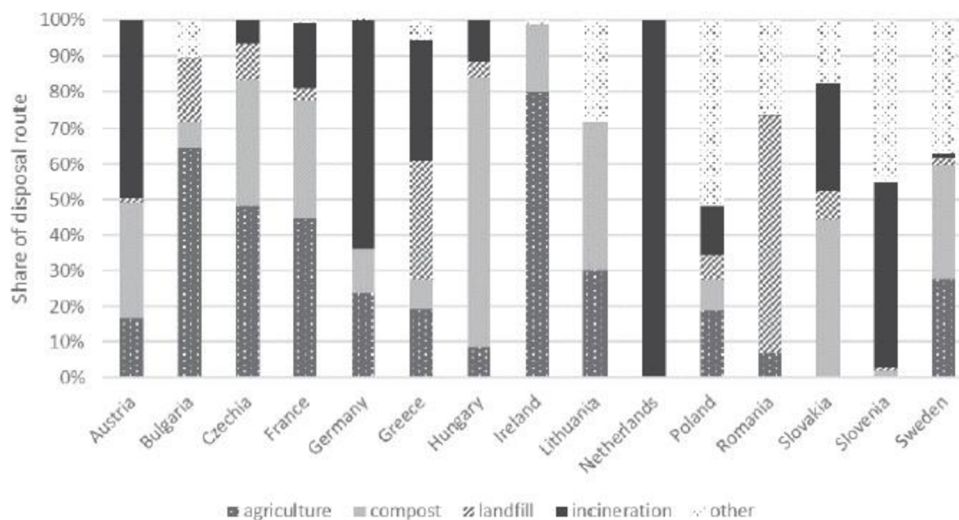
V roce 2015 v různých státech EU bylo využito pro zemědělské účely od 0 (Malta, Slovinsko, Slovensko) a do 80% (Irsko) z celkového množství vyprodukovaného kalu (Hudcová et al., 2019). Nejrozšířenějšími způsoby používání kalů z ČOV v ČR jsou zemědělské využití a kompostování (Bauer et al., 2020).



Graf č. 1 Podíl využitých kalů z ČOV v jednotlivých zemích EU v % v roce 2015
Zdroj: Hudcová et al., 2019



Graf č. 2 Množství využitých kalů z ČOV v jednotlivých zemích EU v kg na obyvatele ročně (data z r. 2014-2015). Zdroj: Bauer et al., 2020



Graf č. 3 Způsoby využití kalů z ČOV v jednotlivých zemích EU V % (data z r. 2014-2015)
Zdroj : Bauer et al., 2020

Dle údajů ČSÚ roce 2017 v České republice 6,6 % čistírenského kalu bylo skládkováno, 42,4 % přímo aplikováno v zemědělství, 34,2 % kompostováno a 14,1 % využito jiným způsobem.

Kraj	Čistírenské kaly celkem	Způsob zneškodnění čistírenského kalu				
		Přímá aplikace a rekultivace do zemědělství	Kompostování	Skládkování	Spalování	Jinak
Hl. město Praha	24 059	20 547	2 595	0	319	598
Středočeský	20 655	5 936	12 488	2 027	44	160
Jihočeský	11 998	6 678	5 093	71	0	156
Plzeňský	8 483	5 424	2 320	542	0	197
Karlovarský	4 197	0	1 817	1 212	53	1 115
Ústecký	19 141	13 636	232	37	0	5 236
Liberecký	4 909	4 650	0	224	1	34
Královéhradecký	9 256	3 770	4 583	236	0	667
Pardubický	7 539	1 367	1 770	323	0	4 079
Vysočina	6 951	3 759	2 633	150	0	409
Jihomoravský	19 382	484	13 608	429	2 870	1 991
Olomoucký	8 885	4 942	3 048	373	0	522
Zlínský	13 145	4 218	1 739	5 439	1 449	300
Moravskoslezský	19 477	40	9 004	746	0	9 687
Celkem [t sušiny]	178 077	75 451	60 930	11 809	4 736	25 151
Celkem [%]	100 %	42,4 %	34,2 %	6,6 %	2,7 %	14,1 %

Tab. č. 1 Nakládání s čistírenským kalem v ČR v roce 2017 dle ČSÚ. Zdroj: czso.cz

3.2. Chemismus čistírenských kalů

3.2.1 Chemické složení čistírenských kalů

Kaly z městských ČOV obsahují cca 0,5 až 7 % sušiny, která se skládá z 60-70 % organických a 30-40 % anorganických látek. Složení kalů se od sebe značně liší v závislosti na místních podmínkách (Hartman et al., 2003).

Ve většině případů procesy čištění odpadních vod nezaručují odstranění mnoha kontaminantů, a proto může vést k dalšímu kolu znečištění životního

prostředí po vypuštění (Cantinho et al., 2016). Konečná kvalita čistírenských kalů závisí na chemickém složení přílivové odpadní vody a procesech čištění (Tytla, 2019). Kaly představují přibližně 1 – 2 % objemu znečištěných vod a je v nich zkoncentrováno 50 – 80 % původního znečištění. (Hartman et al., 2003) Mezi nejčastější chemické znečišťující látky v odpadních vodách patří jsou toxické chemické látky (AOX, PCB, NEL aj.), kovy (Cd, Cr, Cu, Hg, Pb, Zn), uhlovodíky, pesticidy, dusíkaté sloučeniny, farmaceutické zbytky, detergenty a fosfor. Mikrobiologická kontaminace může být buď ze zvířecích nebo lidských fekálních odpadů obsahujících různé druhy virů a bakterií, které mohou způsobit onemocnění u lidí (Agoro et al., 2020).

3.2.2 Kovy v čistírenských kálech

Hlavním zdrojem kovů v čistírenských kálech jsou průmyslové odpadní vody a povrchové odtoky. Nejčastěji se sleduje obsah Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Hg, Cd, Pb, Sn, Mo z důvodu výrazné toxicity a nepříznivého vlivu na biotu. Tyto kontaminanty nejsou biologicky odbouratelné, a proto se mohou hromadit v půdě a vstoupit do potravinového řetězce (Fijalkowski et al., 2017). Používání kalů z ČOV musí být prováděno tak, aby hromaděním kovů v půdě nedocházelo k překročení mezních hodnot. V případě, že koncentrace jednoho nebo více kovů v půdě překročí této mezní hodnoty, stát je povinen zakázat využití kalů a zajistit opatření k zabránění jejich překročení. Při využití kalu s hodnotou pH menší než 6 musí být bran v úvahu zvýšený pohyb kovů a jejich následné pohlcení plodinami a v případě potřeby mezní hodnoty musí být sniženy. Směrnice 86/278/EHS o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství stanoví mezní hodnoty koncentrací kovů v půdě, kálech používaných v zemědělství a mezní hodnoty koncentrací kovů, které mohou být ročně vneseny do zemědělské půdy, stanovené na základě desetiletého průměru.

Prvek	Mezní hodnota
Kadmium	1-3
Měď	50-140
Nikl	30-75
Olovo	50-300
Zinek	150-300
Rtuť	1-1,5
Chrom	-

Tab. č 2 Mezní hodnoty koncentrací kovů v půdě (mg/kg sušiny v reprezentativním vzorku půdy o hodnotě pH 6-7) podle Směrnice 86/278/EHS

Prvek	Mezní hodnota
Kadmium	20-40
Měď	1000-1750
Nikl	300-400
Olovo	750-1200
Zinek	2500-4000
Rtuť	16-25
Chrom	-

Tab. č 3 Mezní hodnoty koncentrací kovů v kalech používaných v zemědělství (mg/kg sušiny) podle Směrnice 86/278/EHS

Prvek	Mezní hodnota
Kadmium	0,15
Měď	12
Nikl	3
Olovo	15
Zinek	30
Rtuť	0,1
Chrom	-

Tab. č. 4 Mezní hodnoty koncentrací kovů, které mohou být ročně vneseny do zemědělské půdy, stanovené na základě desetiletého průměru (kg/ha/rok) podle Směrnice 86/278/EHS

Směrnice 86/278/EHS je více než 30 let stará a několik evropských zemí zavedlo vlastní přísnější limity pro koncentrací kovů (Hudcová et al., 2019). V České republice tyto hodnoty jsou uvedené ve vyhlášce č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě.

Prvek	Maximální koncentrace
Kadmium	5
Měď	500
Rtuť	4
Nikl	100
Olovo	200
Zinek	2500
Arsen	30
Chrom	30

Tab. č 5. Maximální přípustné koncentrace kovů v kalech používaných v zemědělství v ČR (mg/kg sušiny) dle přílohy č. 3 k vyhlášce č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě

3.3. Vlastnosti půdy, které mohou být ovlivněny aplikací čistírenských kalů

3.3.1 Půdní reakce (pH)

Jednou z významných vlastností půdy je půdní reakce, která ovlivňuje biogeochemické procesy v půdě, například rozpustnost sloučenin v půdním

roztoku, příjem živin rostlinami. Označuje se číslem pH, které je záporným logaritmem koncentrace vodíkových iontů.

Půdní reakce se stanovuje jako:

- Aktivní pH (pH_{H_2O}). Vyjadřuje aktuální formu, obsah vodíkových iontů ve vodném výluhu nebo půdní suspenzi.
- Výměnné pH (pH_{KCl} , pH_{CaCl_2}). Vyjadřuje schopnost půdy měnit pH roztoků neutrálních solí. V prostředí roztoků neutrálních solí dochází k vytěsnění a výměně vodíkových iontů za ionty solí (proto pH výměnné). Kvůli tomu hodnota výměnné reakce je nižší (kyselejší reakce) než hodnota aktivní reakce. Ke stanovení se používá většinou 1 mol/l KCl nebo 0,01 mol/l $CaCl_2$. (MŽP, 2018).

Podle půdní reakce se půdy dělí na kyselé, neutrální a zásadité.

Hodnota pH	Půdní reakce
< 4,5	Extrémně kyselá
4,6 – 5,0	Silně kyselá
5,1 – 5,5	Kyselá
5,6 – 6,5	Slabě kyselá
6,6 – 7,2	Neutrální
7,3 – 7,7	Alkalická
> 7,7	Silně alkalická

Tab. č. 6 Kritéria pro hodnocení půdní reakce výměnné (příloha č. 5 k vyhl. č. 275/1998, ve znění pozdějších předpisů)

Základní způsoby stanovení pH půdy:

- Kolorimetricky. Metoda využívá acidobazické indikátory, měnící zabarvení v různých oblastech pH. Změna barvy se může provádět vizuálně nebo s využitím fotometrických metod. Stanovení se využívá zejména přímo v terénu, dnes je většinou nahrazeno využitím přenosných pH metrů.
- Potenciometricky. Metoda využívá měření potenciálového rozdílu mezi indikační a srovnávací elektrodou (MŽP, 2018).

pH půdy je ovlivněno přirozenými a antropogenními faktory. Přirozeným faktorem je přítomnost organické hmoty v půdě. K antropogenním faktorům patří emise SO_2 a NO_x a používání hnojiv, například kapalného amoniaku.

Hodnota pH je významným faktorem ovlivňujícím dostupnosti živin. V neutrální až alkalické půdě jsou nejdostupnějšími živinami N, P, K, S, Ca, Mg. V kyselých půdách jsou nejdostupnější Fe, Mn, B, Cu, Zn, Al. Obtížné uvolňování živin způsobuje jejich nedostatek v půdě (eagri.cz.).

Půdní reakce je významná z hlediska mobility potenciálně rizikových prvků v půdách. V oblasti kyselejší reakce se mobilita rizikových prvků zvyšuje (zejména Cd, Zn, Ni). Výjimkou je As s opačnou závislostí mobility na pH (jeho mobilita roste v oblasti neutrální až mírně zásadité). Regulace hodnoty pH půdy proto může ovlivnit transfer rizikových prvků z půdy do rostlin. V

oblastech se zvýšenými obsahy Cd v půdě je nutno hodnotě půdní reakce věnovat zvýšenou pozornost (MŽP, 2018).

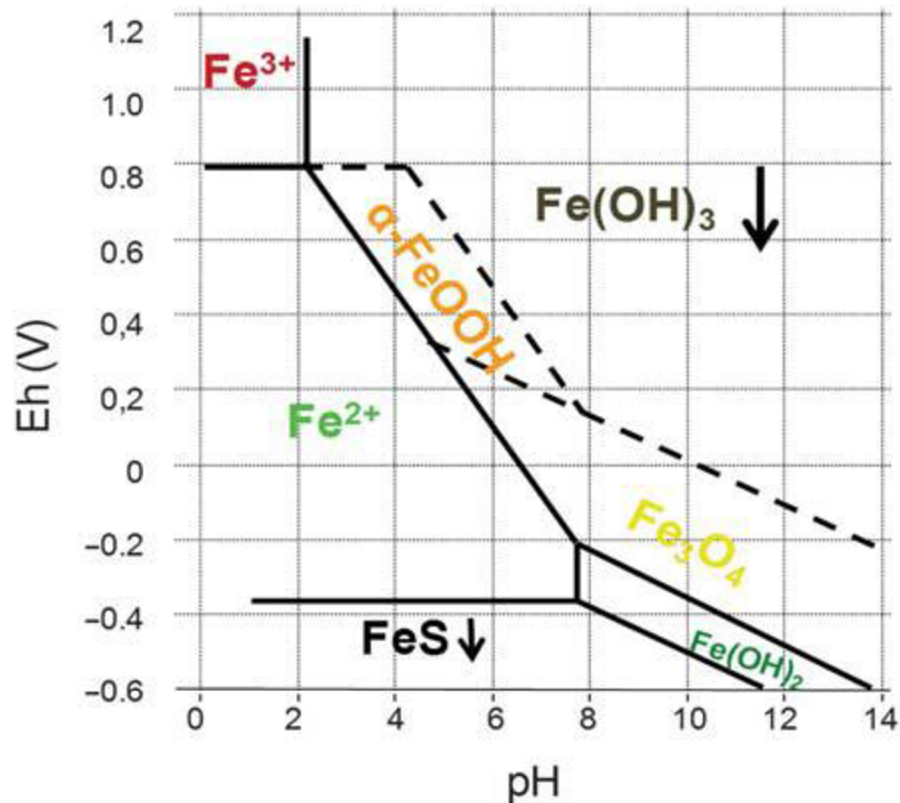
Dle údajů VÚMOP většina zemědělských půd ČR má kyselou půdní reakci (pH 5,0-5,5) a 46% půd je ohroženo acidifikací - degradačním přírodním procesem, který lze definovat jako snížení pufrční schopnosti půdy. Důsledkem acidifikace je pokles hodnoty pH. Nižší pH půdy pak může mít negativní vliv na výnos pěstovaných plodin, způsobit nedostatek některých živin potřebných pro růst rostlin (Ca, Mg) zvýšit rozpustnost většiny rizikových prvků (kationtů), které se uvolňují do půdního roztoku, vstřebávají do rostlin a vstupují tak do potravního řetězce. Pokles pH půdy způsobuje destrukce půdní struktury a zvýšení náchylnosti půdy k erozi, zhoršuje kvalitu humusu, zpomaluje uvolňování minerálního dusíku z humusu a petrifikace fosforu do sloučenin, ze kterých je těžko přístupný rostlinám. (eagri.cz)

3.3.2 Oxidačně-redukční potenciál půdy

Oxidačně-redukční potenciál půdy (Eh) charakterizuje oxidační a redukční podmínky v půdním prostředí a je faktorem ovlivňujícím stabilitu různých forem kovů. Udává se v milivoltech (mV) a vyjadřuje rozdíl napětí mezi dvěma elektrodami, umístěnými v půdě nebo v půdním roztoku.

Pro půdy existuje norma ISO 11271 Soil quality – Determination of redox potential – Field method (ISO 11271: 2002). Obdobně pro vody existuje norma ČSN 75 7367 Jakost vod – Stanovení oxidačně – redukčního potenciálu.

Oxidačně–redukční potenciál má významný vliv na přeměny sloučenin Fe, Mn a S v půdě. U Fe v oxidačně–redukčních podmínkách nejdůležitějšími formy jsou Fe^{2+} a Fe^{3+} , volné oxidy, hydroxidy, fosfáty, sulfidy, komplexní sloučeniny s organickými látkami. Poměr mezi Fe^{2+} a Fe^{3+} se mění podle pH a oxidačně-redukčního potenciálu půdy. Kyselé podmínky (pH < 5,0) a nízké hodnoty Eh (<0,4 V) v půdách mají tendenci zvyšovat koncentraci železnatých iontů (Fe^{2+}), zatímco neutrální a zásadité pH a vysoké hodnoty Eh (>0,6 V) vedou k převaze hydroxidů železa v půdním prostředí. Kritické redoxní potenciál a pH pro redukční reakce Fe jsou mezi Eh < 0,4 V a pH 3-5. Tyto podmínky se často vyskytují ve špatně odvodněné půdě (Colombo et al., 2017). Regulace oxidačně–redukčního potenciálu půd je poměrně obtížná a závisí na řadě faktorů. V dlouhodobé perspektivě ji lze výrazně ovlivnit melioračními opatřeními. (MŽP, 2018)



Obr. č. 1 Formy výskytu Fe v závislosti na eh a pH půdy. Zdroj: Colombo et al., 2017

3.3.3 Obsah vody

Obsah vody v půdě je zásadním parametrem ovlivňujícím růst rostlin. Obsah vody v půdě závisí na srážkách a výšce hladiny podzemní vody. Důležitá je schopnost půdy zadržovat vodu, která závisí především na textuře a struktuře. K popisu této charakteristiky se používají půdní hydrolimity:

- Plná vodní kapacita. Všechny póry jsou zaplněny vodou, rovná se tedy pórovitosti.
- Retenční vodní kapacita (polní vodní kapacita) – obsah vody v půdě po ztrátě vody gravitační (obsah vody zadržovaný v kapilárních pórech).
- Bod vadnutí (obsah vody, při kterém rostliny nejsou schopny překonat síly poutající molekuly vody v půdě),
- Maximální kapilární vodní kapacita (schopnost půdy zadržovat vodu pro potřeby rostlin).

Vlhkost je též důležitým doprovodným znakem pro charakteristiku barvy a konzistence (MŽP, 2018).

Aplikace čistírenských kalů je obecně schopná zvýšit obsah vody v půdě až o 20% (Epstein et al., 1977) a značně vylepšit její retence (Veronica et al., 2010).

3.3.4 Obsah rizikových prvků

Daná práce se zabývá problematikou následujících prvků: As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn.

Zdroje kovů a metaloidů v půdě se dělí na přirozené a antropogenní. Hlavními přirozenými zdroje jsou vyvřelé a sedimentární horniny a jejich zvětrávání. Kromě toho přirozené pozadí je jedním z hlavních zdrojů akumulace kovů. Mezi antropogenní zdroje patří hlavně průmysl, těžba, zemědělství, hlavně využitím hnojiv, pesticidů, herbicidů, insekticidů a fungicidů, průmyslové a městské odpadní vody. (Alengbawy et al., 2021) Využití insekticidů přispívá k uvolňování As, spalování fosilních paliv produkuje Hg (Masindi and Muedi, 2018).

Prvek	Mezní hodnota
As	20
Cd	5
Cr	90
Cu	60
Ni	50
Pb	60
Zn	120

Tab. č. 7 Mezní hodnoty koncentrací vybraných rizikových prvků v běžných půdách (v mg/kg sušiny) dle přílohy č. 2 k vyhlášce č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě

3.4. Vlastnosti půdy ovlivňující mobilitu rizikových prvků

Mobilita rizikových prvků záleží na půdní reakci. Například rozpustnost a mobilita Cd stoupa s klesající hodnotou pH. Cd je nejvíce mobilní při pH = 4,5-5,5. Je málo pohyblivý v zásaditém prostředí je málo pohyblivý. Mobilita Zn a Pb stoupa s klesající hodnotou pH. Rozpustnost hydroxidů kovů se zvyšuje s se snižujícím se pH. Cu má největší rozpustnost při pH = 7-8 (Kycinska et al., 2022).

Dalšími důležitými faktory jsou obsah kyslíku, obsah a kvality organické hmoty. Tak mobilita Cd, Cu, Cr a Zn roste s klesajícím obsahem kyslíku (Kycinska et al., 2022). Kovy se většinou hromadí ve svrchní vrstvě půdy a kumulují se často v organické hmotě. Huminové kyseliny ovlivňují rozklad, dostupnost a toxicitu kovů pro rostliny. Organická hmota při interakci s kovy nejčastěji vytváří komplexní sloučeniny (Domergue & Védy, 1992)

Kovy se mohou buď sorbovat na pevný povrch, nebo při interakci kovu a minerální fáze vytvořit anorganickou formu kovu. Kov může být sorbován na minerální povrch a čím silnější je vazba mezi povrchem a iontem kovu, tím hůře je kov z povrchu desorbovatelný a tím je méně mobilní (Makovnikova a kol., 2006). Chemické složení půdy ovlivňuje formu výskytu a toxicitu rizikových prvků. Tak většina chrómu se v půdě nachází v málo pohyblivé formě kationtů Cr^{3+} vázaných na oxidy železa a hliníku. Vápnění, hnojení fosforem a organické látky významně snižují toxicitu chromanů v kontaminovaných půdách. (Makovnikova a kol., 2006). Je důležité množství humusu a jílu. Olovo se hromadí převážně v humusovém horizontu a v menší míře jílovými minerály (Kierczak et al., 2008).

Dalším faktorem je činnost půdních mikroorganismů. Půdní mikroorganismy mohou způsobit oxidačně-redukční reakce, při kterých se změní oxidační číslo kovu, nebo mohou také změnit pH okolí, čímž ovlivní iontový stav kovů. Změnou oxidačního čísla nebo iontového stavu kovu se změní jeho rozpustnost a i mobilita. Dále může dojít k extrakci nebo tvorbě stabilních minerálů. Mikroorganismy mají schopnost kumulovat velké množství kovů (Kierczak et al., 2008).

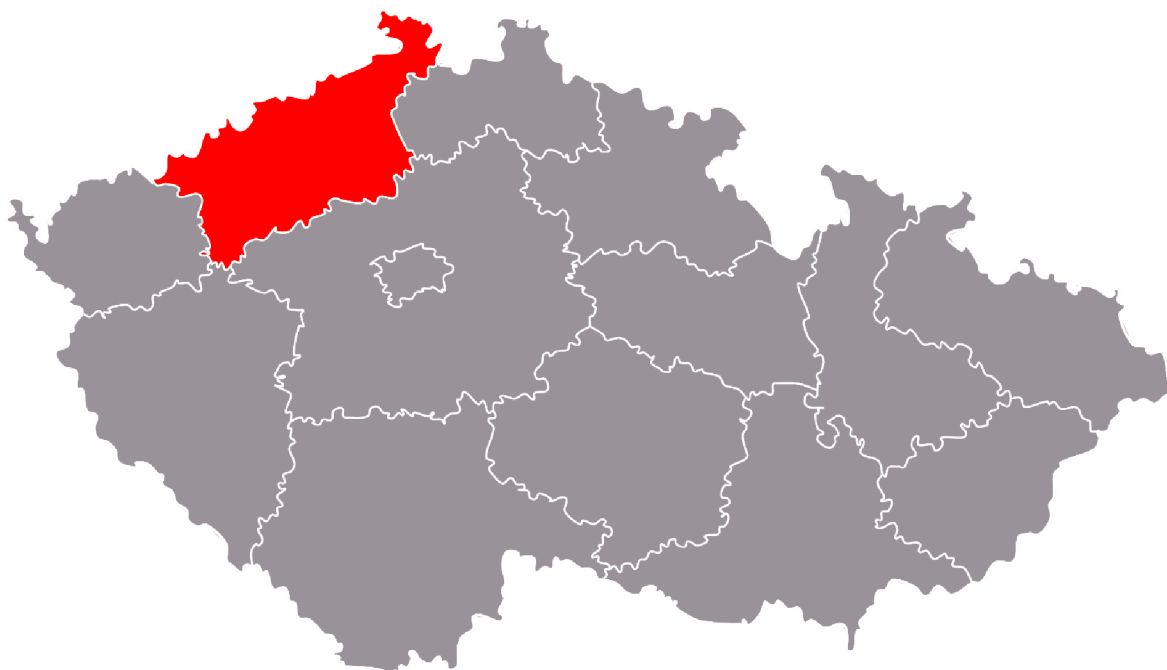
4. Metodika

4.1. Popis území

Ústecký kraj se nachází na severozápadě České republiky. Rozloha kraje je 5339 km², 52% ze které zaujímá zemědělská půda, 31% lesy a 2% vodní plochy. V Ústeckém kraji se nachází rozsáhlá ložiska hnědého uhlí. Hnědouhelná pánev se nachází pod svahy Krušných hor a táhne se od Ústí nad Labem po Kadaň. Taky jsou tam ložiska sklářských a slévárenských písků a stavebního kamene.

V Ústeckém kraji lze vymezit významně odlišné oblasti. V Podkrušnohoří (okresy Chomutov, Most, Teplice a částečně Ústí nad Labem) se nachází oblast s vysoce rozvinutou průmyslovou výrobou: energetikou, těžbou uhlí, strojírenstvím, chemickým a sklářským průmyslem. Litoměřicko a Lounsko jsou významné produkci chmele a zeleniny. Polabí a Poohří jsou rozvinuté ovocnářské oblasti. Na Litoměřicku se pěstují vína a posledních letech se i oblast Mostecka stává vinařskou oblastí. Vinná réva se tam pěstuje především na pozemcích zrekultivovaných po těžbě hnědého uhlí. Oblast Krušných hor je velmi řídko osídlený horský pás s omezenými hospodářskými aktivitami a oblast Děčínska není ani územím s průmyslovým ani oblastí zemědělskou. Jeho severní část Šluknovsko je kvůli své odlehlosti a obtížnou dostupností z centrální části kraje typicky periferním územím.

Průmyslová činnost má nepříznivý dopad na kvalitu životního prostředí. Silně rozvinutá povrchová těžba značně poškodila přirozenou tvář krajiny, která se postupně obnovuje jen velmi nákladnou rekultivací. Dalším problémem je emisní situací v kraji, hlavně množství měrných emisích (t/km²) oxidu siřičitého a oxidů dusíku (www.czso.cz).



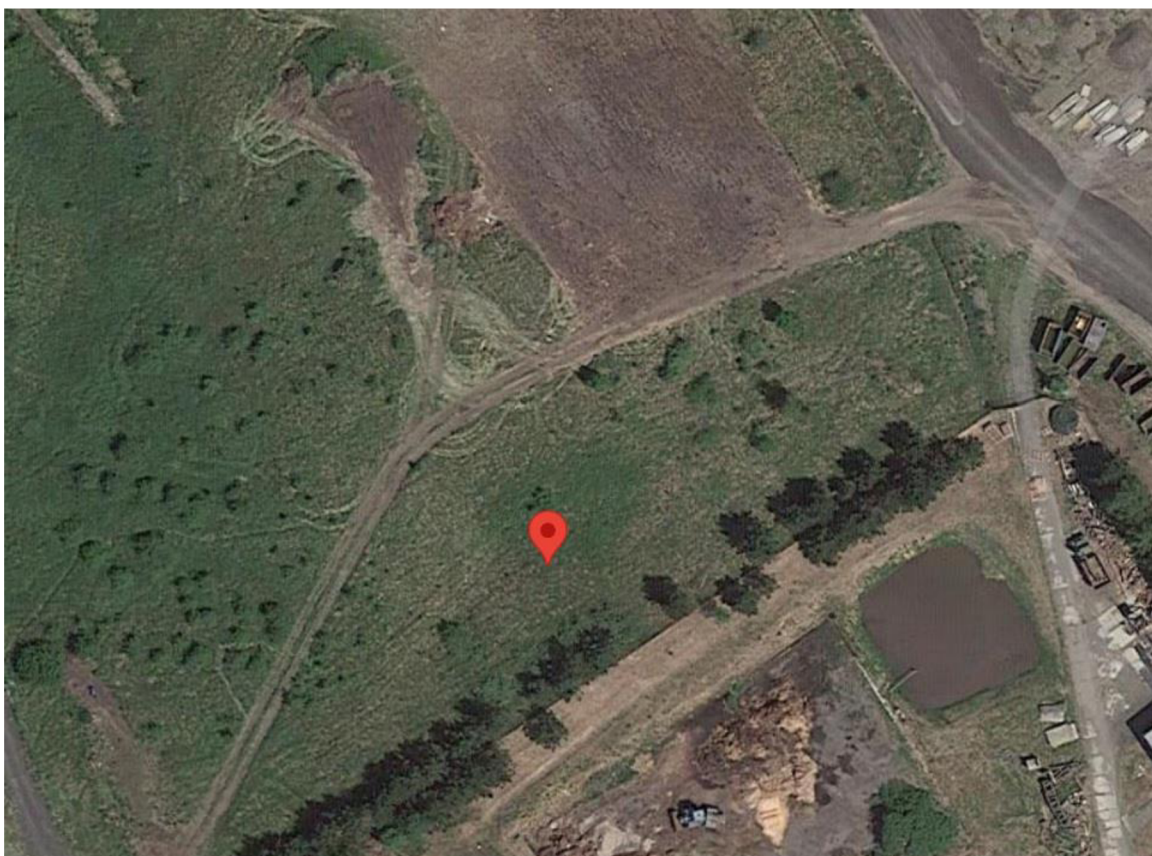
Obr. č.2 Ústecký kraj na mapě ČR. Zdroj: wikipedia.org

Na území Ústeckého kraje v roce 2021 bylo v provozu 207 čistíren odpadních vod s celkovou kapacitou 397 tis. m³ za den. ČOV vyprodukovaly během tohoto roku 32,7 tis. tun sušiny. Z toho 56,6 % bylo spalováno, 30,6 % bylo zkompostováno, 8,9 % bylo vyvezeno na skládky a 3,9 % bylo zlikvidováno jiným způsobem. Počet ČOV se oproti roku 2020 zvýšil o 4 a jednalo se o mechanicko-biologické čistírny, z toho o 3 s dalším odstraňováním dusíku a 1 s odstraňováním dusíku a fosforu. Celková kapacita ČOV se zvýšila o 26,2 tis. m³ za den, tj. o 7,1 %, vzrostla i produkce sušiny o 3,6 tis. tun (12,4 %). Dvojnásobně se zvýšil objem kalů odvezených na skládky, o 10 % více kalů bylo spalováno a objem zkompostovaných kalů se snížil o 6,3 % (www.czso.cz).

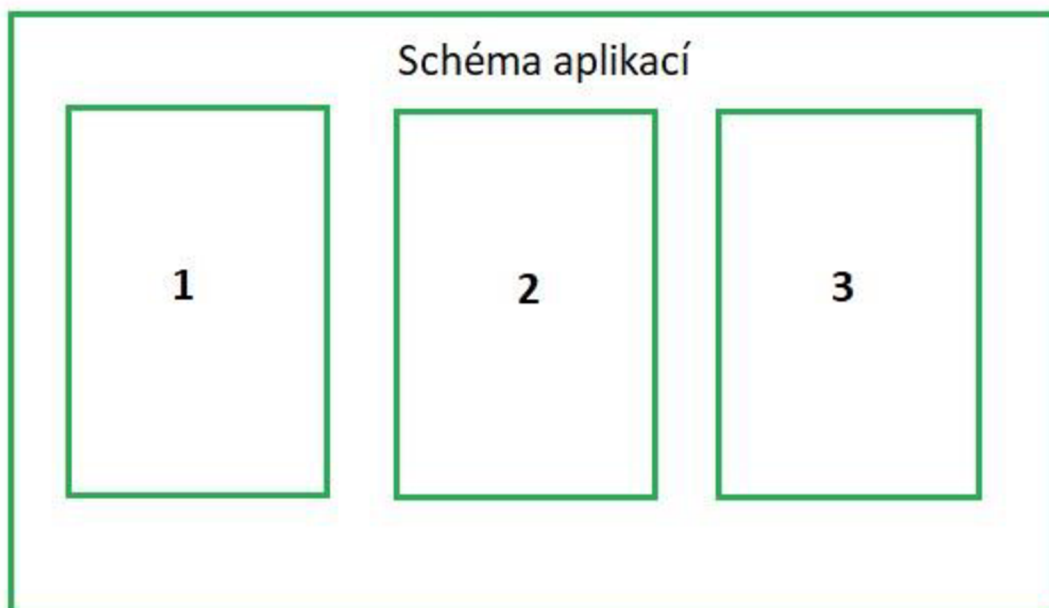
4.2. Návrh experimentu

Projektová skupina zahájila terénní experiment na brownfieldu v Ústeckém kraji ve spolupráci s projektovým partnerem - společností Juros. Hlavním cílem je experimentálně ověřit, zda kompostovaný čistírenský kal představuje kvalitní produkt aplikovatelný na půdy výsypek. Využití místního čistírenského kalu pro sanaci degradovaných půd navíc přináší ekonomické výhody.

V rámci projektu místní odpadní kaly byly kompostované, aby se snížila potenciální toxicita materiálu. Kompostovaný produkt byl aplikován na experimentální plochu, smíchán s orníci a povrch byl vyrovnán. Experimentální pole bylo sledované každý měsíc - byl odebrán roztok podpovrchové vody a vzorky půdy pro analýzu rizikových prvků. Na základě chování a mobility kovů v polních podmínkách byly vyhodnoceny dopady kompostovaného kalu na životní prostředí.



Obr. č.3 Experimentální plocha na mapě. Zdroj: google.maps



Obr. č. 4. Schéma aplikací

Rozměr každého experimentálního pole je cca 6 x 12 m. Svrchní vrstva půdy (15 cm) byla vykopána a smíchaná s příslušným materiálem použitím nakladače a pak rozložena zpět do pole pomocí buldozeru.

Pole 1: množství aplikovaného materiálu 1.63 t (cca 0.5 t sušiny), aplikován kompostovaný kal z ČOV (dále kal A).

Pole 2: množství aplikovaného materiálu 1.58 t (cca 0.6 t sušiny), aplikován kompostovaný kal z ČOV(dále kal B).

Pole 3 množství aplikovaného materiálu 2.3 t (cca 0.7 t sušiny), kontrolní pole, aplikován organický kompost.



Obr. č. 5 Aplikace materiálu na experimentální plochu. Foto z terénního výzkumu.



Obr. č. 6 Pole č. 1, 04.05.2021 Foto z terénního výzkumu



Obr. č. 7 Pole č. 2, 04.05.2021. Foto z terénního výzkumu



Obr. č. 8 Pole č. 3, 04.05.2021. Foto z terénního výzkumu

Odběr vzorků

- Jednou za měsíc, ideálně po dešti.
- Odběr vzorku půdy: 3 kg z každého pole. Vzorky jsou odbírané z různých částí pole.

Vzorky byly odebrané v rozmezí 04.05.21 – 05.08.22.



Obr. č. 9 Aplikovaný čistírenský kal. Foto z terénního výzkumu

4.3. Loužicí test

Loužicí test byl proveden dle CSN EN12457-4 - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů – Část 4: jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm. Tato norma je českou verzí evropské normy EN 12457-4: 2002, která má status české technické normy. Daná zkouška byla zvolena z důvodu možností

rychlého posouzení kvality půdy a možného vlivu využití aplikovaného materiálu na životní prostředí.

Příprava vzorku

Odebrané vzorky byly vysušené ve skleníků o teplotě nepřesahující 40 °C a homogenizované pomocí kvartaci. Následné vzorky byli rozdrcené a prosévané pro dosažení velikostí menší než 10 mm.

Stanovení podílu sušiny a vlhkosti

Ke stanovení podílu sušiny a vlhkosti se používá samostatný analytický vzorek. Stanovení sušiny se provádí při teplotě 105°C podle ISO 11465 nebo EN 12880 pro kaly.

Podíl sušiny se vypočítá následovně:

$$DR = 100 * M_D / M_w$$

kde:

DR – podíl sušiny (%)

M_D – hmotnost vysušeného analytického vzorku (kg)

M_w – navážka nevysušeného analytického vzorku (kg)

Vlhkost (MC v %) se vypočítá následovně:

$$MC = 100 \times (M_w - M_D) / M_D$$

Kde:

M_D – hmotnost vysušeného analytického vzorku (kg)

M_w – navážka nevysušeného analytického vzorku (kg)

Vyluhování

Vzorek z každého pole byl rozdělen na 3 analytické vzorky. Počet vzorků z každého odběru = 9. Celkový počet vzorků = 90. Vzorky byli navážené do laboratorních plastových vzorkovnic a smíchaná s loužicím roztokem (deionizovaná voda) v poměru L/S = 10 (20 g. vzorku + 200 ml roztoku). Uzavřené vzorkovnice byly umístěné na třepačku a třepali se po dobu 24 hodin.

Oddělení kapaliny od pevné fáze

Vzorkovnice byly umístěné do usazovače a usazovali se po dobu 10 minut o frekvenci 9000 otáček za minutu pro oddělení kapaliny od pevné fáze. Výluh byl následně zfiltrován přes membránový filtr 0,45 μm pomocí vakuového zařízení.

Uchování a analýzy výluhu

Výluh byl rozdělen na odpovídající počet vzorků, následně použit k přípravě roztoku pro analýzy ICP-OES (pro všechny vzorky) a IC (pro vzorky odebrané 06.08.2021, 08.09.2021, 11.10.2021 a 10.11.2021) a detekci celkového uhlíku, rozpuštěného organického uhlíku, celkového dusíku (pro vzorky odebrané 06.08.2021, 08.09.2021, 11.10.2021 a 10.11.2021).

4.4. Analýza ICP-OES

Příprava roztoku

Roztok pro danou proceduru se připravuje smícháváním výluhu a deionizované vody v poměru 1:100 (v/v).

Analýza

Pomocí analýzy ICP-OES (Agilent 730, Agilent Technologies, USA) byla provedena detekce následujících prvků: Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mn, Ni, P, Pb, S, Sb, Zn. V rámci této práce bude sledován obsah rizikových prvků: As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn.

4.5. Analýza IC

Příprava roztoku

Roztok pro danou proceduru se připravuje smícháváním výluhu a deionizované vody v poměru 1:10 (v/v).

Analýza

Pomocí analýzy IC (Dionex ICS-5000+, Thermo Fisher Scientific) bylo provedené oddělování a analýza složek ze vzorků. Byl analyzován výskyt následujících aniontů: F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻.

4.6. Detekce celkového uhlíku, rozpuštěného organického uhlíku, celkového dusíku

Příprava roztoku

Roztok pro danou proceduru se připravuje smícháváním výluhu a deionizované vody v poměru 1:5 (v/v).

Analýza

Analýza prováděná na analyzátoru SSM-5000A (Shimadzu, Japonsko).

4.7. Vypočet

Analýzy výluhu získaného vyluhovací zkouškou poskytují hodnoty koncentrací jednotlivých složek výluhu, vyjádřené v mg/l. Konečné výsledky se vyjadřují jako množství vyluhované složky vztahované k celkové hmotnosti vzorku v mg/kg sušiny.

Množství složky vyluhované z materiálu vztahované na sušinu původního materiálu se vypočítá podle rovnice:

$$A = C * [(L/M_D) + (MC/100)]$$

Kde:

A – množství vyluhované složky v sušině při L/S = 10 (v mg/kg sušiny)

C – koncentrace dané složky ve výluhu (v mg/l)

L – použitý objem vyluhovací kapaliny (v l)

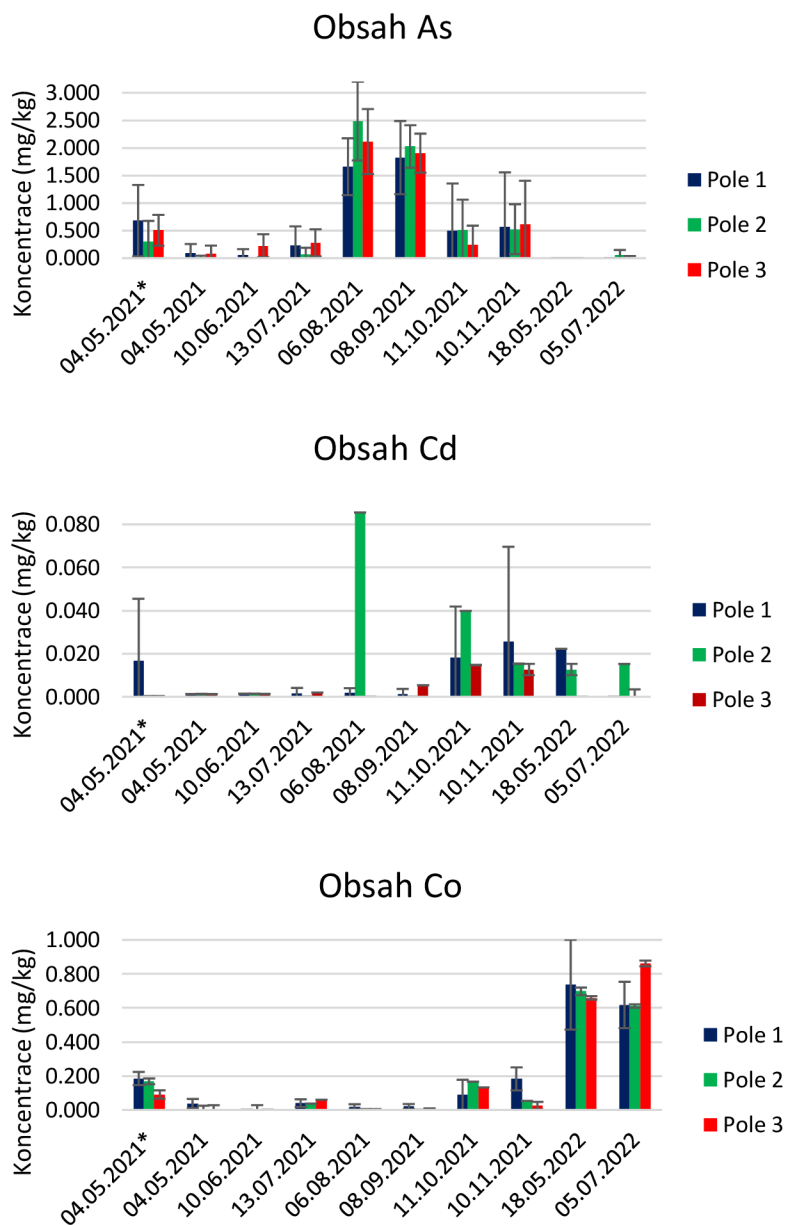
MC – vlhkost vyjádřená v procentech sušiny

M_D – hmotnost vysušeného analytického vzorku (v kg)

5. Výsledky

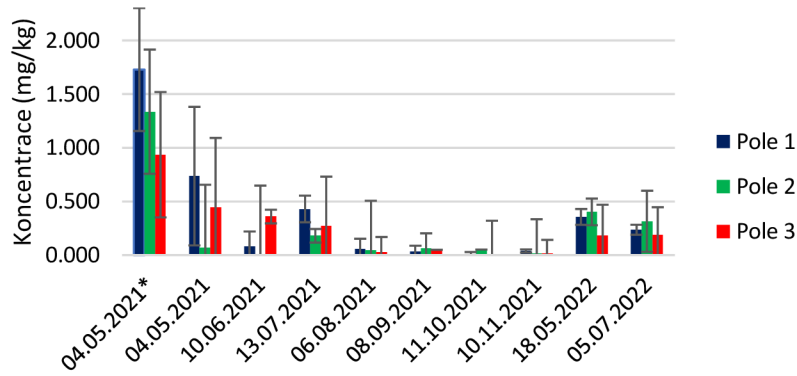
5.1. Obsah rizikových prvků

Následující kapitola obsahuje grafická znázornění průměrných obsahů rizikových prvků v půdních vzorcích. Kompletní výsledky analýzy ICP-OES jsou uvedené v příloze č. 1

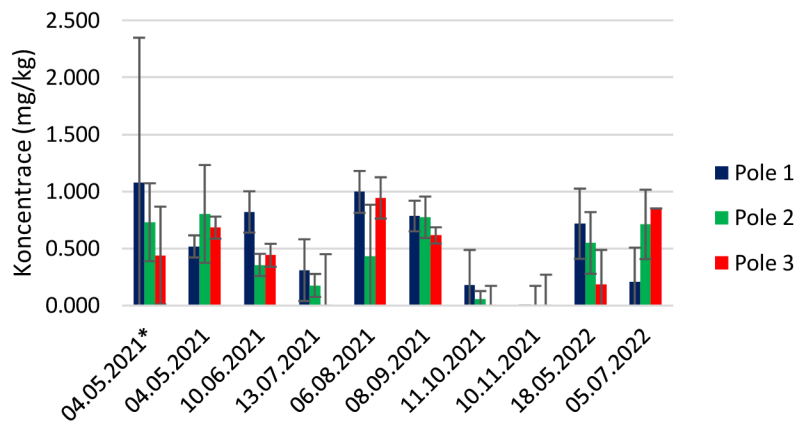


Graf č. 4 Vývoj obsahu As, Cd a Co v odebraných vzorcích v mg/kg
* - neupravená půda, vzorek odebrán před aplikací materiálu

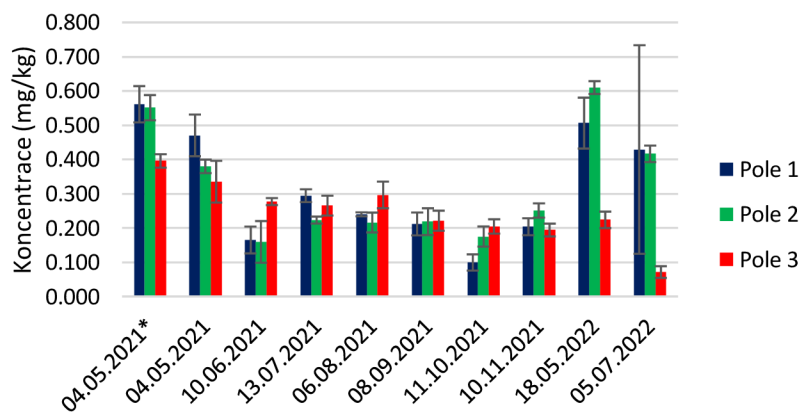
Obsah Cr



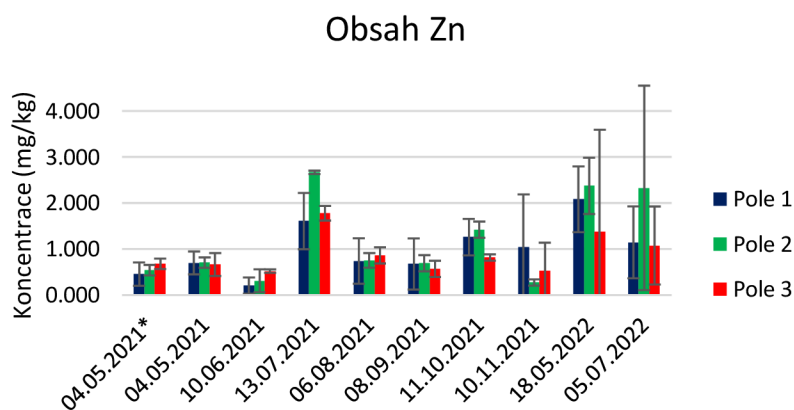
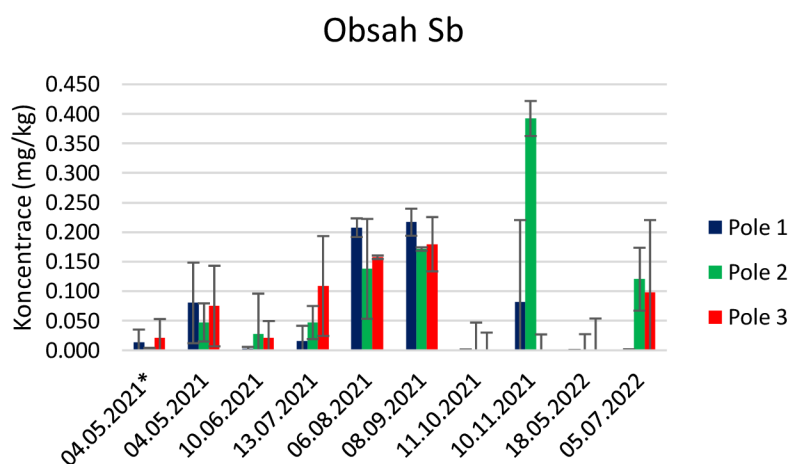
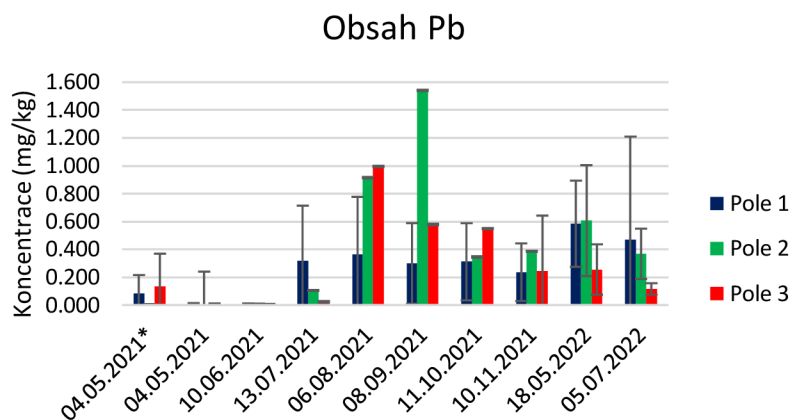
Obsah Cu



Obsah Ni



Graf č. 5 Vývoj obsahu Cr, Cu a Ni v odebraných vzorcích v mg/kg
 * - neupravená půda, vzorek odebrán před aplikací materiálu



Graf č. 6 Vývoj obsahu Pb, Cd a Zn v odebraných vzorcích v mg/kg
* - neupravená půda, vzorek odebrán před aplikací materiálu

Nejvyšší koncentrace As byly zaznamenány v srpnu (2,03 mg/kg) a září (2,49 mg/kg) 2021, následně ale obsah tohoto prvku značně poklesl. Daná tendence je pozorovaná ale na celé ploše včetně kontrolní plochy. Proto lze předpokládat že růst obsahu As nebyl způsoben aplikací kalů. Vzhledem k tomu že daný výkyv byl zaznamenán v srpnu a září možným zdrojem As mohla být srážková voda (Meinhart, 1980), (Quaghebeur et al., 2019). Výsledky ukazují významný náhlý růst

koncentrace Cd v půdě na poli č. 2 v srpnu 2021 (0,09 mg/kg) a následný pokles. Příčinou pravděpodobně je heterogennost materiálu. Podobný výkyv koncentrace Sb lze pozorovat v půdě na poli č. 2, značné zvýšení v listopadu 2021 a významné snížení již v prosinci. Je vidět značný růst koncentraci Co v květnu a červenci 2022. V roce 2021 ale v těchto měsících nebyl zaznamenán žádný růst obsahu těchto prvků a zjištěné koncentraci jsou mnohem menší. To platí pro všechna pole. Nejvyšší obsah Cr u všech polí byl zaznamenán u neupravené půdy před aplikací a značně poklesl během sledovaného období ale v květnu a červenci nicméně vykazuje mírnou tendenci k růstu. Maximální obsah Cu u půdy na poli č. 1 byl taky zaznamenán u neupravené půdy, jinak je kolísavý. Obsah Ni, Pb, a Zn na celé experimentální ploše je kolísavý a nemá žádnou určitou tendenci.

5.2. Koncentrace aniontů

Výsledky analýzy IC ukazují výskyt následujících aniontů: F⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₂⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻ v následujících koncentracích.

Datum odběru	Odběr z pole č.	Aplikovaný materiál	Kod vzorku	Množství složky vyluhované z materiálu (mg/kg)						
				Fluoridy	Chloridy	Dusitany	Bromidy	Dusičnany	Fosforečnany	Sírany
06.08.2021	1	Kompostovaný kal A	CT3F1	2,81	33,24	2,45	0,00	95,71	35,07	54,02
	2	Kompostovaný kal B	CT3F2	2,12	23,53	2,14	0,00	145,51	30,70	85,59
	3	Kompost	CT3F3	5,16	63,07	6,79	0,00	66,66	41,93	71,55
08.09.2021	1	Kompostovaný kal A	CT4F1	2,25	57,62	0,85	0,00	74,31	17,41	109,62
	2	Kompostovaný kal B	CT4F2	2,15	54,51	2,24	0,00	223,35	60,07	163,31
	3	Kompost	CT4F3	4,43	87,62	2,03	0,00	37,48	8,03	39,43
11.10.2021	1	Kompostovaný kal A	CT5F1	1,73	56,26	1,24	0,00	87,24	19,56	87,22
	2	Kompostovaný kal B	CT5F2	1,54	93,02	1,49	0,00	179,01	17,54	156,33
	3	Kompost	CT5F3	6,37	149,25	6,46	0,00	172,82	51,09	171,51
10.11.2021	1	Kompostovaný kal A	CT6F1	2,40	201,76	4,36	0,00	244,68	64,59	239,12
	2	Kompostovaný kal B	CT6F2	2,58	341,99	12,06	0,00	251,82	172,55	849,87
	3	Kompost	CT6F3	6,46	263,87	5,13	0,00	105,42	27,80	122,79

Tab. č. 8 Výsledky analýzy IC

Výsledky ukazují, že prvky v odebraných vzorcích se vyskytují ve formě síranů, fosforečnanů, dusičnanů a chloridů. Výskyt fluoridů a dusitanů je poměrně nízký a výskyt bromidů je pod detekční hodnotou analyzátoru.

5.3. pH vzorků

Následující tabulka obsahuje hodnoty $\text{pH}_{\text{H}_2\text{O}}$ vzorků půdy.

Datum odběru	Odběr z pole Č.	Aplikovaný materiál	Kod vzorku	Ph vzorku
04.05.2021	1	Neupravená půda (odebraná před aplikováním)	CSF1	4,77
	2		CSF2	4,98
	3		CSF3	5,77
04.05.2021	1	Kompostovaný kal A	CTOF1	5,29
	2	Kompostovaný kal B	CTOF2	5,64
	3	Kompost	CTOF3	5,33
10.06.2021	1	Kompostovaný kal A	CT1F1	6,65
	2	Kompostovaný kal B	CT1F2	5,73
	3	Kompost	CT1F3	5,97
13.07.2021	1	Kompostovaný kal A	CT2F1	6,59
	2	Kompostovaný kal B	CT2F2	5,49
	3	Kompost	CT2F3	5,49
06.08.2021	1	Kompostovaný kal A	CT3F1	5,1
	2	Kompostovaný kal B	CT3F2	5,29
	3	Kompost	CT3F3	6,3
08.09.2021	1	Kompostovaný kal A	CT4F1	5,14
	2	Kompostovaný kal B	CT4F2	5,07
	3	Kompost	CT4F3	6,25
11.10.2021	1	Kompostovaný kal A	CT5F1	4,97
	2	Kompostovaný kal B	CT5F2	5,09
	3	Kompost	CT5F3	6,94
10.11.2021	1	Kompostovaný kal A	CT6F1	5,36
	2	Kompostovaný kal B	CT6F2	6,06
	3	Kompost	CT6F3	7,23

Tab. č. 9 pH vzorků

pH půdy sledované plochy je kolísavý a demonstruje neutrální až silně kyselou reakci. U pole č.1 hodnota pH se pohybuje v rozmezí 4,77 – 6,65, u pole č. 2 od 4,98 do 6,65, u kontrolního pole č.3 od 5,49 do 7,23.

5.4. Celkový uhlík, rozpuštěný organický uhlík, celkový dusík

Datum odběru	Odběr z pole č.	Aplikovaný materiál	Kod vzorku	Celkový uhlík (mg/l)	Rozpuštěný organický uhlík (mg/l)	Celkový dusík (mg/l)
06.08.2021	1	Kompostovaný kal A	CT3F1	825,74	705,07	74,87
	2	Kompostovaný kal B	CT3F2	742,76	626,24	86,25
	3	Kompost	CT3F3	1004,15	695,50	84,22
08.09.2021	1	Kompostovaný kal A	CT4F1	641,11	594,30	60,17
	2	Kompostovaný kal B	CT4F2	668,40	550,99	102,71
	3	Kompost	CT4F3	565,31	448,77	51,78
11.10.2021	1	Kompostovaný kal A	CT5F1	912,15	833,89	50,74
	2	Kompostovaný kal B	CT5F2	928,70	850,08	71,81
	3	Kompost	CT5F3	1317,32	928,45	164,69
10.11.2021	1	Kompostovaný kal A	CT6F1	1273,60	1160,09	116,61
	2	Kompostovaný kal B	CT6F2	1557,96	1206,86	154,62
	3	Kompost	CT6F3	1584,95	1096,88	105,66

Tab. č. 10 Výsledky detekce celkového uhlíku, rozpuštěného organického uhlíku, celkového dusíku

U vzorků ze všech polí lze pozorovat mírnou tendenci ke zvýšení obsahu celkového uhlíku, rozpuštěného organického uhlíku a celkového dusíku.

6. Diskuze

Obsah rizikových prvků

Nejvyšší zaznamenaný obsah As činí 2,49 mg/kg, přípustná hodnota pro tento prvek dle Přílohy č. 2 k vyhlášce č. 382/2001 Sb. činí 20 mg/kg. Nejvyšší zaznamenaný obsah Cd činí 0,09 mg/kg, Směrnice 86/278/EHS stanoví mezní hodnotu 1-3 mg/kg a Příloha č. 2 k vyhlášce č. 382/2001 Sb. 5 mg/kg. Maximální obsah Cr byl zaznamenan u vzorku odebraného z pole č. 1 před aplikací kalu a činí 1,73 mg/kg, Příloha č. 2 k vyhlášce č. 382/2001 Sb. stanoví mezní hodnotu 90 mg/kg. Nejvyšší zaznamenaný obsah Cu činí 1,07 mg/kg opotí mezní hodnotě dle Směrnice 86/278/EHS 50 - 140 mg/kg, Příloha č. 2 k vyhlášce č. 382/2001 Sb. stanovuje mezní hodnotu 60 mg/kg. Nejvyšší zaznamenaný obsah Ni se rovná 0,610 mg/kg a mezní hodnota dle Směrnice 86/278/EHS se rovná 30 - 75 mg/kg, dle Přílohy č. 2 k vyhlášce č. 382/2001 Sb. 50 mg/kg. Nejvyšší zaznamenaný obsah Pb činí 1,542 mg/kg., mezní hodnota dle Směrnice 86/278/EHS činí 50 – 300 mg/kg, dle Přílohy č. 2 k vyhlášce č. 382/2001 Sb. 60 mg/kg

Z výše uvedených dat je patrné, že legislativně stanovené limity u zkoumaných vzorků nebyly překročeny a obsah rizikových prvků ve všech odebraných vzorcích je mnohem nižší než mezní hodnoty stanovené dle platné legislativy. Svrchní vrstva půdy celé experimentální plochy zřejmě nebyla v důsledku experimentu kontaminována rizikovými prvky. Sledování obsahu rizikových prvků neukazuje žádnou tendenci ke zvýšení jejich koncentrací, koncentrace sledovaných prvků jsou kolísavé, ale u žádného prvků nelze pozorovat stálé zvýšení obsahu. Trendy obsahů sledovaných prvků jsou stejné pro všechna 3 studovaná pole, což znamená že vzorky z polí 1 a 2, na nichž byly aplikované kompostované kaly z ČOV vykazují stejnou tendenci jako vzorky z kontrolního pole 3 (aplikován organický kompost).

Studie provedené v různých zemích ovšem ukazují, že obsah kovů vstupujících do životního prostředí v důsledku zemědělské aplikace kalů může být nízký. Boruzsko (2011) analyzoval stokrát nižší koncentrace kovů v kalech z ČOV v Polsku než je přípustné podle platných právních norem v Evropě a ve světě. Bouriou et al. (2015) ve Francii zkoumali obsah Cu, Zn, Pb a Cd v kalů z městské ČOV a v půdě po roční aplikaci daného materiálu (pokus proveden v laboratorních podmínkách) a koncentrace rizikových prvků v kalech a půdě byly výrazně nižší než přípustné dle platné legislativy. Arif et al. (2018) během 5 let pozorovali obsah rizikových prvků po aplikaci kalů na degradovanou půdu v Pákistánu a zaznamenali snížení obsahu Cr, Pb a Cd ve svrchní vrstvě půdy v důsledku aplikace kompostovaného kalu oproti kontrolní ploše, kde daná hodnota se takto neměnila, což mohlo být důsledek ředění koncentrace. Kromě toho bylo zjištěno že aplikace kalů neovlivňuje obsah rizikových prvků v hlubších vrstvách půdy (30 cm a více).

Formy aniontů

Největší zaznamenaná koncentrace SO_4^{2-} činí 850 mg/kg. Dle různých autorů kritická hodnota, kdy půda potřebuje speciální opatření (např. aplikace vápna) je od 1000 mg/kg (Puppala, 2013) do 3000 mg/kg (Little and Nair, 2009). Největší dosažená koncentrace dusičnanů činí 252 mg/kg. Zde je vidět značné překročení doporučené hodnoty 10-50 mg/kg (Griffin et al., 2009). Nejvyšší obsah NO_2^- se rovná 12,1, což je vhodné pro daný druh půdy (Kurt et al., 2012). Nejvyšší zaznamenaný obsah fosforečnanů činí 173 mg/kg. Nejvyšší zaznamenaný obsah F^- činí 6,46 mg/kg, Vyhláška č. 13/1994 Sb. stanovuje limitní hodnotu pro zemědělské půdy 500 mg/kg. Nejvyšší obsah Cl^- činí 342 mg/kg. Neexistují ale žádné limity ani mezní hodnoty pro koncentraci Cl^- v půdě (Al-Mamoori et al., 2018).

Z uvedených hodnot lze zaznamenat příliš vysoký obsah dusičnanů. Dle Navarro-Pedreño aplikace kalu zvyšuje obsah dusičnanů v půdě hlavně v horním půdním horizontu (0-15 cm), a se zvýšením hloubky koncentrace těchto prvků klesá. Vzhledem k vysoké koncentraci obsah daných sloučenin na sledované ploše měl by být nadále sledován a mělo by se rozhodovat o nápravných opatřeních. Například doporučené opatření redukující obsah dusičnanů – denitrifikace nebo DNRA (Giles et al., 2012). Obsah dusičnanů je ale kolísavý na celé experimentální ploše (včetně kontrolního pole) a nelze říct že se zvýšil v důsledku aplikaci kalů z ČOV. Navíc nemůžeme považovat výkyvy koncentrace těchto sloučenin za tendence k růstu.

U odebraných vzorků je tendence zvýšený obsahu sloučenin síry a dusíku. Nedostatek síry ale ve značné míře snižuje efektivní využití dusíku a omezuje syntézu proteinů. Rostliny jsou schopné přijmout síru z půdy pouze ve formě síranů. Síraný a dusičnaný jsou náchylné k vymývání, proto se doporučuje aplikace např. síranových hnojiv (Michael, 2018).

pH

Otázka vlivů aplikace čistírenských kalů na pH půdy je značně kontroverzní. Například Bourioug et al. (2015) zaznamenali zvýšení hodnoty pH z 5,0 do 5,5 po roční aplikaci kalu na půdu v laboratorních podmínkách. Epstein et al. (1976) v terénním výzkumu zaznamenali zvýšení pH půdy z 5,5 do 6,0 v důsledku dvouleté aplikace kalu. Tyto výsledky jsou ovlivněné především pH aplikovaného kalu.

V rámci této práce nebyla u vzorků z pole 1 pozorovaná změna pH. U vzorků z pole č. 2 a kontrolního pole č. 3. se objevila mírná tendence ke zvýšení pH půdy. U vzorků z pole č. 2 se hodnota pH zvýšila z 4,98 na 6,06 během 6 měsíců, u kontrolního pole z 5,77 na 7,23. Tato hodnota ale značně kolísá a proto nejde o systematický růst hodnoty pH, což je ve shodě s výsledky, které uvádí Yada et al. (2015): zvýšení pH půdy z 4,4 do 4,8 a z 4,3 do 4,5 v důsledku 16-leté aplikace kompostovaného kalu na půdu v Brazílii. Nicméně se nejedná o velké změny hodnoty pH, ale mírný růst hodnoty pH je možným vedlejším účinkem aplikaci kalu. Jak bylo uvedené v kapitole 3.3.1., většina zemědělských půd ČR má kyselou půdní reakci a 46% půd je ohroženo acidifikací, což znamená že potenciál aspoň mírné nápravy pH půdy použitím kalu je také jedním z možných kladů.

pH půdy má přímý vliv na osud toxických prvků. Rozpustnost kovů klesá se zvyšujícím se pH a naopak, proto je akumulace těžkých kovů často pozorována v alkalickém prostředí (Kazlauskaitė-Jadeviciene et al., 2014). pH je taky důležitým faktorem při určování rozpustnosti kovů. Výsledky rovnovážných experimentů ukazují, že rozpustnost Pb, Cd a Zn je za alkalických podmínek velmi nízká a zvyšuje se s poklesem pH (Chuan et al., 1995). Jak bylo uvedené, půdní vzorky ukazují nižší hodnoty pH, což znamená, že toto prostředí je potenciálně vhodným ke zvyšování mobility kovů ale kvůli velmi nízkému obsahu těchto prvků se nejedná o bezprostřední riziko.

Celkový uhlík, rozpuštěný organický uhlík, celkový dusík

U vzorků ze všech třech polí lze pozorovat zvýšení obsahu celkového uhlíku od 826 mg/kg do 1274 mg/kg u pole č. 1, od 743 mg/kg do 1558 mg/kg u pole č. 2, od 1004 mg/kg do 1585 mg/kg u pole č. 3. Obsah rozpuštěného organického uhlíku se zvýšil od 705 mg/kg do 1160 mg/kg u pole č. 1, od 626 mg/kg do 1207 mg/kg u pole č. 2, od 696 mg/kg do 1097 mg/kg u pole č. 3. Obsah celkového dusíku se zvýšil od 74,9 mg/kg do 117 mg/kg u pole č. 1, od 86,3 do 155 mg/kg u pole č. 2, od 84,2 mg/kg do 106 mg/kg u pole č. 3.

Arif et al. (2018) pozorovali růst obsahu celkového uhlíku v půdě po 5-leté aplikaci kompostovaného a čerstvého kalů z ČOV. Obsah celkového uhlíku se zvýšil z původní hodnoty 4,15 g/kg do 5,88 g/kg po aplikaci čerstvého kalu a 6,99 g/kg po aplikaci kompostovaného kalu. Fang et al. (2016) popisují vyšší obsah celkového uhlíku (24,6 mg/l) a rozpuštěného organického uhlíku (42 mg/l) u vzorků půdy po aplikaci kompostovaného kalu v porovnání s kontrolní půdou (18,4 mg/l koncentrace celkového uhlíku a 18 mg/l koncentrace rozpuštěného organického uhlíku) už po 20 dnech po aplikaci.

Organický uhlík půdy je životně důležitou složkou půdy a je závazný pro fungování suchozemských ekosystémů. Lidská činnost za posledních 150 let způsobila vyčerpání organického uhlíku v půdě a proto je zachování a zvýšení jeho obsahu v půdě nezbytné (Ontl & Schulte, 2012). Organický uhlík ovlivňuje fyzikální, chemické a biologické vlastnosti půdy a významně přispívá k jejímu správnému fungování. Zvýšení jeho obsahu přispívá ke zlepšení kvality půdy prostřednictvím zvýšeného zadržování vody a živin, což má za následek vyšší produktivitu rostlin v přírodním a zemědělském prostředí, zlepšuje strukturu půdy a snižuje erozi, což vede ke zlepšení kvality podzemních a povrchových vod a snížení negativních dopadů na ekosystémy (Kosobucki a Buszewski, 2011).

Celkový dusík v půdě je hlavním ukazatelem úrodnosti a kvality půdy (většinou zemědělské) a úzce souvisí s produktivitou půdy. Snížení obsahu celkového dusíku vede ke snížení úrodnosti půdy, obsahu živin, zhoršení propustnosti a produktivity půdy (Al-Kaisi et al., 2005). Zvýšení těchto parametrů ukazuje na značný potenciál kompostovaného kalu z ČOV především jako hnojiva v zemědělství a současně k vylepšení stavu poškozené nebo degradované půdy, při zachování principu předběžné opatrnosti.

7. Závěr

Potenciálně riziko kontaminace půdy toxickými prvky je jedním z důvodů obav při posouzení možnosti využití kalů z ČOV na různých typech zemědělských půd. Cílem práce byly analýzy půd z výsypek z experimentální plochy po aplikaci kompostovaného kalu z ČOV a sledování obsahu As, Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Sb, Zn.

Sledování obsahu těchto prvků v půdě z experimentální plochy odhalilo velmi nízké koncentraci, desetkrát až stokrát menší než mezní hodnoty dle platné legislativy, a absence tendenci k jejich zvyšování. Je zřejmé že půda experimentální plochy nebyla v důsledků prováděného výzkumu kontaminovaná. To znamená že za podmínky kontroly stavu aplikovaného materiálu hlavně z hlediska obsahu rizikových prvků, aplikace kompostovaných kalů z ČOV má velký potenciál např. pro rekultivaci skládky či dolu, pro revitalizaci brownfieldů atd. Zároveň se jedná o možné řešení problému využití stále se zvyšujícího množství daného druhu odpadů. Získána data jsou užitečná především pro další vědecké zkoumání dané problematiky, zpracování strategie kalového hospodářství nejen na regionální ale i na celostátní úrovni.

Co se týká výskytu různých forem aniontů, zjištěné hodnoty jsou (kromě dusičnanů) v souladu s přípustnými koncentracemi dle různých autorů a vyhlášek. Zaznamenaný vysoký obsah dusičnanů je nicméně nutné brát v potaz, zejména z hlediska ochrany podzemních vod. Analýza celkového uhlíku, rozpuštěného organického uhlíku a celkového dusíku potvrzuje potenciál daného materiálu pro zvýšení úrodnosti nebo vylepšení stavu půdy. Předložená práce slouží k dalšímu vývoji a rozšiřování aplikaci kompostovaných kalů z ČOV na zemědělskou půdu a výsypky jako hnojiva.

8. Zdroje

Literarní:

1. Agoro M. et al., 2020: Heavy Metals in Wastewater and Sewage Sludge from Selected Municipal Treatment Plants in Eastern Cape Province, South Africa. *Water* 12, P 2746-2765
2. Alengbawy A et al., 2021: Heavy Metals and Pesticides Toxicity in Agricultural Soil and Plants: Ecological Risks and Human Health Implications. *Toxics* 9, P 42-75
3. Al-Kaisi M. M. et al., 2005: Soil Carbon and Nitrogen Changes as Influenced by Tillage and Cropping Systems in Some Iowa Soils. *Agricultural Ecosystem Environment* 105, P. 635–647.
4. Al-Mamoori S. K., 2018: Chloride, Calcium Carbonate and Total Soluble Salts Contents Distribution for An-Najaf and Al-Kufa Cities' Soil by Using GIS. *Geotechnical and Geological Engineering* volume 37, P. 2207–2225
5. Arif M. et al., 2018: Fresh and composted industrial sludge restore soil functions in surface soil of degraded agricultural land. *Science of the total environment* 619-620, P. 517-527
6. Bauer T. et al., 2020: Effects of the different implementation of legislation relating to sewage sludge disposal in the EU. *Detritus* Volume 10, P. 92-99
7. Belhaj D. et al., 2016: Effects of sewage sludge fertilizer on heavy metal accumulation and consequent responses of sunflower (*Helianthus annuus*). *Environmental science and pollution research* 23
8. Boruzsko D., 2011: Application of Heavy Metals and Nutrients into natural environment with sewage sludge. *Ecological Chemistry and Engineering*, Vol.18, No 9-70, P. 1194 – 1202
9. Bouriou M. et al., 2015: Sewage sludge fertilization in larch seedlings: Effects on trace metal accumulation and growth performance. *Ecological Engineering* 77, P 216–224
10. Cantinho, P. et al., 2016: Behaviour and fate of metals in urban wastewater treatment plants: A review. *International journal of Environmental Science and Technology* 13, P. 359–386.
11. Colombo et al., 2017: Iron Oxide Nanoparticles in soils: Environmental and agronomic importance. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17, P. 4449–4460
12. ČSN EN 12457-4 (838005) Charakterizace odpadů - Vyluhování - Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů - Část 4:

Jednostupňová vsádková zkouška při poměru kapalné a pevné fáze 10 l/kg pro materiály se zrnitostí menší než 10 mm (bez zmenšení velikosti částic, nebo s ním)

13. Domergue, F.-L., & Védy, J.-C., 1992: Mobility of Heavy Metals in Soil Profiles. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 46(1-3), P. 13–23.
14. Epstein, E., Taylor, J.M., Chaney, R.L., 1976: Effects of sewage sludge and sludge compost applied to soil on some soil physical and chemical properties. *Journal of the Environment Quality*, 5, P. 422–426
15. Fang W. et al., 2016: Comparative characterization of sewage sludge compost and soil: Heavy metal leaching characteristics, *Journal of Hazardous Materials*, 310, P. 1–10
16. Fijalkowski K. et al., 2017: The presence of contaminations in sewage sludge. The current situation. *Journal of Environmental Management* 203, P. 1126-1136
17. Giles M. et al., 2012: Soil nitrate reducing processes – drivers, mechanisms for spatial variation, and significance for nitrous oxide production. *Frontiers in microbiology* Vol. 3
18. Griffin G. Et al., 2009: Chapter 4 Recommended Soil Nitrate Tests. *Recommended Soil Testing Procedures for the Northeastern United States. Cooperative Bulletin No. 493.*
19. Hartman M. et al., 2003: Tepelné zpracování čistírenských kalů. *Chemické Listy* 97, S. 967-982
20. Hudcová H. et al., 2019: Present restrictions of sewage sludge application in agriculture within the European Union. *Soil & Water Research* Volume 14, P. 104–120
21. Husnian et al., 2014 Improvement of Soil Fertility and Crop Production through Direct Application of PHosphat rock on Maize in Indonesia. *Procedia Engineering* 83, P. 336 – 343
22. Chand, T., & Tomar, N. K., 1993: Correlation of Soil Properties with pHosphat fixation in some alkaline-calcareous soils of Northwest India. *Arid Land Research and Management*, 8(1), P 77–91.
23. Chuan M. C. et al., 1995: Solubility of Heavy Metals in a contaminated soil: effects of redox potential and PH. Department of Chemical Engineering, National Taiwan Institute of Technology, Taipei, Taiwan
24. Inglezakis V. J. et al., 2014: European Union legislation on sewage sludge management. *Fresenius Environmental Bulletin* Volume 23, P. 635-639

25. Kazlauskaitė-Jadevičiūtė A. et al., 2015: The role of pH in heavy metal contamination of urban soil. *Journal of Environmental Engineering and Landscape Management* 22:4, P. 311-318
26. Kierczak J et al., 2008: Solid speciation and mobility of potentially toxic elements from natural and contaminated soils: A combined approach. *Chemosphere* 73(5)
27. Kos M., 2016: Čistírenský kal – obnovitelný zdroj pro výrobu paliva a hnojiva. *SOVAK. Časopis odboru vodovodů a kanalizací*, č. 1
28. Kosobucki P. a Buszewski B., 2011: Carbon Changes in Environment, from Total Organic Carbon to Soil Organic Matter. *Polish Journal of Environmental Studies* Vol. 20, No. 1, P. 9-14
29. Kurt M. A. et al., 2012: Determination of nitrate and nitrite origins in the soils and ground waters of the area between Mersin-Tarsus (Turkey) using geographic information systems. *Carpathian Journal of Earth and Environmental Sciences* 7(4), P.181-188
30. Kycinska A et al., 2022: Changes in soil pH and mobility of heavy metals in contaminated soils. *European Journal of Soil Science* 73(1):e13203
31. Little D, Nair S., 2009: National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine. 2009. Recommended Practice for Stabilization of Sulfate-Rich Subgrade Soils. Washington, DC: The National Academies Press.
32. Makovnikova J. a kol., 2006: Anorganické kontaminanty v půdním ekosystému, *Chemické listy* 100, s. 424 – 432
33. Martinez, F., Cuevas, C., Walter T., Iglesias I., 2002: Urban organic wastes effects on soil chemical properties in degraded semiarid ecosystem. In: Seventeenth WCSS, Symposium No. 20, Thailand., P 1–9.
34. Masindi, V., & Muedi, K. L., 2018: Environmental Contamination by Heavy Metals. *IntechOpen* P 115-132
35. McBride M.B., 2003: Toxic metals in sewage sludge-amended soils: has promotion of beneficial use discounted the risks? *Advances in Environmental Research*, 8, P. 5–19
36. Meinrat O. A., 1980: Arsenic in rain and the atmospheric mass balance of arsenic, *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 85, P. 4512-4518
37. Michael P. S., 2018: Comparative Assessment of the Effects of Soil Carbon and Nitrogen Amendment on Subsurface Soil pH, Eh and Sulfate Content of Acid Sulfate Soils *Eurasian Soil Science*, Vol. 51, No. 10, P. 1181–1190

38. Navarro-Pedreno J. et al., 2004: Risk areas in the application of sewage sludge on degraded soils in the province of Alicante (Spain), Monitoring, simulation of Geological Environment, P. 294-302
39. Ontl, T. A. & Schulte, L. A., 2012: Soil Carbon Storage. Nature Education Knowledge 3(10):35
40. Puppala A.J. et al., 2013: Heaving Mechanisms in High Sulfate Soils, Technical Committee 301, P. 3125-3128
41. Quaghebeur W. et al., 2019: Arsenic contamination in rainwater harvesting tanks around Lake Poopó in Oruro, Bolivia: An unrecognized health risk, Science of the Total Environment, 688, P. 224-230
42. Ramulu U.S., 2002: Reuse of municipal sewage and sludge in agriculture. Scientific Publishers, Jodhpur, India.
43. Singh R.P., Agrawal M., 2008: Potential benefits and risks of land application of sewage sludge, Waste Management, 28, P. 347–358
44. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/60/ES, kterou se stanoví rámec pro činnost Společenství v oblasti vodní politiky, v platném znění
45. Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2000/76/ES o spalování odpadů, v platném znění
46. Směrnice Rady 1999/31/ES o skládkách odpadů, v platném znění
47. Směrnice Rady 86/278/EHS o ochraně životního prostředí a zejména půdy při používání kalů z čistíren odpadních vod v zemědělství, v platném znění
48. Směrnice Rady 91/271/EES o čištění městských odpadních vod, v platném znění
49. Sommers, L.E., 1977. Chemical composition of sewage sludges and analysis of their potential use as fertilizers. Journal of the Environment Quality, 6, P. 225-232.
50. Šanka a kol., 2018: Kritéria pro hodnocení produkčních a ekologických vlastností půd. Ministerstvo životního prostředí ČR
51. Tytla, M., 2019: Assessment of Heavy Metal Pollution and Potential Ecological Risk in Sewage Sludge from Municipal Wastewater Treatment Plant Located in the Most Industrialized Region in Poland—Case Study. International Journal of Environmental Research and Public Health, 16, 2430
52. Veronica, L M. et al., 2010: Are preferential flow paths perpetuated by microbial activity in the soil matrix? A review, Journal of Hydrology, 393, P. 29–36.
53. Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 382/2001 Sb. o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě

54. Vyhláška MZe ČR č. 275/1998 Sb., o agrochemickém zkoušení zemědělských půd a zjišťování půdních vlastností lesních pozemků, ve znění pozdějších předpisů
55. Yada M.M. et al., 2015: Chemical and Biochemical Properties of Oxisols after Sewage Sludge Application for 16 Years., R. Bras. Ci. Solo, 39, P.1302-1310

Webové:

1. 1.5 Oběhové hospodářství – Operační program Životní prostředí. Operační program Životní prostředí – Dotační program financovaný z fondů Evropské unie na ochranu a zlepšování životního prostředí [online]. [cit. 02.02.2021]. Dostupné z: <https://opzp.cz/specificky-cil/odpady/>
2. Český statistický úřad | ČSÚ. [online]. Copyright © ČSÚ, [cit. 02.02.2021]. Dostupné z: <https://www.czso.cz/>
3. ČISTÍRENSKÉ KALY. ČISTÍRENSKÉ KALY [online]. Copyright © VÚMOP, v.v.i., 2017, [cit. 02.02.2021]. Dostupné z: <https://kaly.vumop.cz/>

9. Přílohy

Příloha č. 1

Výsledky analýzy ICP-OES

Datum odběru	Odběr z pole č.	Aplikovaný materiál	Kod vzorku	Množství složky vyluhované z materiálu (mg/kg)								
				As	Cd	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	Sb	Zn
04.05.2021	1	Neupravená půda (odebraná před aplikováním)	CSF1	0,68	0,02	0,18	1,73	1,07	0,56	0,09	0,01	0,45
	2		CSF2	0,30	0,00	0,17	1,34	0,73	0,55	0,01	0,00	0,54
	3		CSF3	0,51	0,00	0,09	0,94	0,44	0,40	0,14	0,02	0,68
04.05.2021	1	Kompostovaný kal A	CTOF1	0,10	0,00	0,04	0,74	0,52	0,47	0,01	0,08	0,70
	2	Kompostovaný kal B	CTOF2	0,02	0,00	0,00	0,07	0,80	0,38	0,01	0,05	0,70
	3	Kompost	CTOF3	0,08	0,00	0,00	0,45	0,68	0,34	0,01	0,07	0,66
10.06.2021	1	Kompostovaný kal A	CT1F1	0,06	0,00	0,00	0,08	0,82	0,16	0,01	0,00	0,21
	2	Kompostovaný kal B	CT1F2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,36	0,16	0,01	0,03	0,31
	3	Kompost	CT1F3	0,23	0,00	0,00	0,36	0,44	0,28	0,01	0,02	0,52
13.07.2021	1	Kompostovaný kal A	CT2F1	0,23	0,00	0,04	0,43	0,31	0,29	0,32	0,02	1,61
	2	Kompostovaný kal B	CT2F2	0,07	0,00	0,04	0,18	0,18	0,22	0,11	0,05	2,67
	3	Kompost	CT2F3	0,28	0,00	0,06	0,27	0,00	0,27	0,02	0,11	1,78
06.08.2021	1	Kompostovaný kal A	CT3F1	1,66	0,00	0,02	0,06	1,00	0,24	0,36	0,21	0,74
	2	Kompostovaný kal B	CT3F2	2,49	0,09	0,00	0,05	0,43	0,22	0,92	0,14	0,75
	3	Kompost	CT3F3	2,12	0,00	0,00	0,03	0,94	0,30	1,00	0,16	0,86
08.09.2021	1	Kompostovaný kal A	CT4F1	1,82	0,00	0,02	0,03	0,78	0,21	0,30	0,22	0,67
	2	Kompostovaný kal B	CT4F2	2,03	0,00	0,00	0,06	0,77	0,22	1,54	0,17	0,69
	3	Kompost	CT4F3	1,90	0,01	0,01	0,05	0,62	0,22	0,58	0,18	0,57
11.10.2021	1	Kompostovaný kal A	CT5F1	0,50	0,02	0,09	0,01	0,18	0,10	0,31	0,00	1,26
	2	Kompostovaný kal B	CT5F2	0,52	0,04	0,17	0,05	0,06	0,17	0,35	0,00	1,42
	3	Kompost	CT5F3	0,24	0,01	0,13	0,00	0,00	0,20	0,55	0,00	0,82
10.11.2021	1	Kompostovaný kal A	CT6F1	0,57	0,03	0,18	0,04	0,00	0,20	0,24	0,08	1,04
	2	Kompostovaný kal B	CT6F2	0,53	0,02	0,05	0,02	0,00	0,25	0,39	0,39	0,27
	3	Kompost	CT6F3	0,62	0,01	0,02	0,02	0,00	0,19	0,24	0,00	0,53
18.05.2022	1	Kompostovaný kal A	CT7F1	0,00	0,02	0,74	0,36	0,72	0,51	0,58	0,00	2,08
	2	Kompostovaný kal B	CT7F2	0,00	0,01	0,70	0,40	0,55	0,61	0,61	0,00	2,37
	3	Kompost	CT7F3	0,00	0,00	0,66	0,19	0,18	0,22	0,26	0,00	1,37
05.07.2022	1	Kompostovaný kal A	CT8F1	0,00	0,00	0,62	0,24	0,21	0,43	0,47	0,00	1,15
	2	Kompostovaný kal B	CT8F2	0,05	0,02	0,61	0,31	0,71	0,42	0,37	0,12	2,33
	3	Kompost	CT8F3	0,02	0,00	0,86	0,19	0,85	0,07	0,12	0,10	1,08

Příloha č. 2

Abstrakt na konferenci „Sanační technologie“ 2023

Vliv aplikace kompostovaných čistírenských kalů na půdní charakteristiky a příjem rizikových prvků rostlinami

Martina Vítková, Szimona Zarzsevszkij, Anna Karlova, Omolola Elizabeth Ojo, Pavel Šimek

*Česká zemědělská univerzita v Praze, Fakulta životního prostředí, Katedra geoenvironmentálních věd
Kamýcká 129, 165 00 Praha – Suchbátka*

Kompostování je jednou z metod úpravy čistírenských kalů, která vede k eliminaci některých organických látek a patogenů a tím ke snížení negativních dopadů aplikace kalu do půdy. Během kompostovacího procesu však nedochází ke snížení obsahu tzv. persistentních látek, pouze k jejich naředění přidanou kompostovanou biomasou. Z tohoto důvodu byla pozornost věnována rizikovým kovům a metaloidům a jejich (bio)dostupnosti v půdě. Hlavním cílem této studie bylo zhodnotit loužicí charakteristiky rizikových prvků po aplikaci kompostovaných čistírenských kalů do půdy v čase a posoudit vliv aplikovaného kalu na příjem rizikových prvků rostlinami. Pro aplikaci byla zvolena tzv. brownfield plocha na vybraném území Ústeckého kraje. Po zpracování kompostovaného materiálu do půdy byly pravidelně odebírány vzorky v měsíčních a následně v půlročních intervalech. Byly provedeny detailní analýzy celkového chemismu půdy, sledovány hodnoty půdního pH a zejména testována vyluhovatelnost kovů a metaloidů, a to ve vodě (EN 12457, EN 14997) a v roztocích simulujících kyselou srážku (SPLP) a definujících potenciální toxicitu (TCLP). Během vegetační sezóny byly odebírány a analyzovány vzorky rostlinného pokryvu, tj. rurální druhy volně rostoucí na experimentálních plochách. Jako klíčové potenciálně rizikové prvky byly identifikovány arsen, chrom a zinek. Testy vyluhovatelnosti prokázaly významné rozdíly mezi jednotlivými plochami a potvrdily vliv aplikace kalu na uvolňování vybraných složek. Loužicí trendy a dostupné koncentrace se lišily také v závislosti na použitém loužicím činidle. Přidáním kompostovaného kalu došlo ve všech případech ke zvýšení aktivního i výměnného pH. V případě As a Cr bylo maximálního příjmu rostlinami dosaženo na experimentální ploše s kontrolním kompostem a vyšší koncentrace byly zaznamenány vždy v kořenech oproti nadzemní části. Naopak příjem Zn byl vyšší na plochách s aplikovaným kalem a zároveň zde docházelo k významné translokaci z kořenů do nadzemních částí rostliny. Z dosavadních výsledků vyplývá, že zásadní roli hraje také kvalita organické hmoty použité pro přípravu kompostu a dostupnost mikro/makro živin z přítomného kalu. Upravené čistírenské kaly představují slibný materiál pro rekultivace znečištěných území nebo tzv. brownfields. Využití čistírenských kalů v moderních sanačních technologiích zároveň podporuje oběhové hospodářství a udržitelné nakládání s odpady. Nicméně je naprosto zásadní monitorovat dlouhodobé změny chemismu půd a biodostupnosti rizikových prvků. Je potřeba zvážit rizika aplikace kalů a také změny v kvalitě půdy a dostupnosti živin.

