

PROBLÉM PERZISTENTNÍCH ORGANICKÝCH POLUTANTŮ V ČISTÍRENSKÝCH KALECH URČENÝCH K PŘÍMÉ APLIKACI NA ZEMĚDĚLSKOU PŮDU

RADIM VÁCHA, VIERA HORVÁTHOVÁ, MARKÉTA VYSLOUŽILOVÁ a JARMILA ČECHMÁNKOVÁ

*Výzkumný ústav meliorací a ochrany půdy Praha, Žabovřeská 250, 156 27 Praha 5 – Zbraslav
vacha@vumop.cz*

Došlo 14.8.06, přijato 1.8.07.

Klíčová slova: perzistentní organické polutanty, kaly z čistíren odpadních vod, zemědělská půda

Úvod

Kaly z komunálních čistíren odpadních vod je možno využít, případně likvidovat několika způsoby^{2,5}. Jedním z nich je i přímá aplikace čistírenských kalů na zemědělskou půdu¹. Protože hygienizované kaly obsahují vysoký podíl organické hmoty a prvků, využitelných pro výživu rostlin, jsou vhodným materiálem v rámci agrotechnických opatření. Druhou stránku věci představuje jejich hygienická nezávadnost, která je u nás legislativně ošetřena vyhláškou MŽP ČR 504/2004, která je novelizovanou podobou vyhlášky 382/2001 Sb., o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě. Vyhláška stanoví podmínky aplikace kalů z čistíren odpadních vod (ČOV) na zemědělskou půdu, včetně přehledu limitních koncentrací rizikových látek a patogenních organismů, obsažených v kalech. Z rizikových látek se jedná o obsahy osmi rizikových prvků (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb a Zn) a obsahy organicky vázaných halogenů (AOX) a sumy šesti kongenerů PCB (28+52+101+138+153+180).

S rozvojem vědních oborů, zaměřených na zátěž slo-
žek prostředí rizikovými látkami, se stále rozšiřuje spektrum sledovaných prvků a sloučenin. Perzistentní organické polutanty (POP) představují významnou skupinu látek s vysokou potenciální toxicitou, zatěžující životní prostředí. Výjimkou není v tomto směru ani zemědělská půda¹². Rostoucí význam POP v prostředí lze dokumentovat např. implementací Stockholmské úmluvy v podmínkách České republiky, kde v jejím rámci proběhla národní inventura POP v životním prostředí⁴.

Obsahy vybraných sloučenin ze skupiny POP v půdách se zabývá metodický postup MŽP ČR z roku

1996, kritéria znečištění zemin a podzemní vody, limitní obsahy POP v zemědělských půdách jsou pak uvedeny ve vyhlášce MŽP ČR 13/1994 Sb. s tím, že výběr sloučenin akceptoval tzv. „holandský seznam“, který se snažil o podchycení zdravotně nejzávažnějších látek. Protože limitní hodnoty ve vyhlášce byly odvozeny pouze statisticky z některých zahraničních pramenů a nikoliv na základě reálné zátěže našich zemědělských půd POP, ve skutečných podmínkách se příliš neosvědčily. Nejen proto byl vypracován návrh novelizace této vyhlášky¹¹, ve kterém byly navrženy hodnoty POP, odvozené z původního návrhu jejich limitních hodnot¹⁰. Tyto limitní hodnoty reprezentují horní hranici variability pozadí zátěže našich půd POP (tzv. požadové hodnoty) a v navržené podobě novelizace vyhlášky reprezentují tzv. preventivní limit. Pro POP neexistuje, a to ani v podmínkách celosvětových, hierarchicky vyšší limitní hodnota, která by byla vztažena k přestupu těchto látek do rostlin, tak je tomu v návrhu vyhlášky pro rizikové prvky (tzv. indikační limit). Důvodem je jen velmi obtížně sledovatelná transferová cesta nemobilních POP z půdy do rostlin, jejich přeměny na jiné typy sloučenin a také jiné typy rizik zátěže POP, ke kterým se může řadit např. expozice lidského organismu při pobytu na zatížených plochách (vytěkání POP z půdy do ovzduší). V tomto směru se dnes obecně přistoupilo k principu komplexních analýz rizika na extrémněji kontaminovaných plochách.

Výzkumem POP v kalech ČOV se dlouhodobě zabývá již řada zahraničních pracovišť^{6,14,15}, v posledních letech je tato problematika sledována i u nás (např. monitoring UKZÚZ). V rámci výzkumů byla věnována pozornost obsahům jednotlivých skupin POP v kalech a jejich vstupu do půd, případně i zemědělských plodin. Bylo konstatováno, že kaly ČOV jsou významným zdrojem POP a jejich dlouhodobá aplikace může vést k významnému nárůstu koncentrací POP v půdách. Z těchto důvodů byl v rámci EU předložen návrh novelizace již značně letité směrnice 86/278/EEC, udávající doporučené maximální rozpětí obsahů šesti rizikových prvků (Cd, Cu, Hg, Ni, Pb a Zn). Návrh novelizace byl ve formě pracovního dokumentu (Working document on sludge) přístupný i odborné veřejnosti. Materiál obsahoval zpřísnění dosavadních kritérií platné směrnice a zároveň zavedl kritéria nová, a to především v oblasti perzistentních organických polutantů. Stanovil maximální koncentrace pro sedm skupin POP, sumu organicky vázaných halogenů (AOX), lineární alkylbenzeny vázané na síru (LAS), di(2-ethylhexyl)ftaláty (DEHP), nonylfenoly a nonylfenoloxyláty (NPE), sumu devíti polyaromatických uhlovodíků (PAU) a sumu sedmi kongenerů PCB (28+52+101+118+138+153+180). Dále byla stanovena maximální hodnota mezinárodního toxického ekvivalentu (I-TEQ) pro polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny a dibenzofurany (PCDD/F). Přijetí pracovního dokumentu legislativou EU bylo komplikováno zájmy různých skupin a finančními omezeními, odvíjejících se od vysoké ceny analýz POP. V konečné fázi nebyl předložený návrh akceptován a v platnosti zůstává i nadále původní verze směrnice 86/278/EEC.

V rámci projektu NAZV při MZe ČR (QD 1297) řešilo naše pracoviště problematiku POP v kalech ČOV. Cílem byl návrh doporučených maximálních obsahů vybraných sloučenin ze skupiny POP v kalech ČOV, určených k přímé aplikaci na zemědělskou půdu.

Experimentální část

Návrh doporučených limitních koncentrací POP v kalech ČOV byl realizován na základě následujících aktivit projektu:

- šetření obsahů POP v souboru 46 vzorků kalů z čistíren odpadních vod z území ČR,
- výsledků nádobového a mikroparcelkového pokusu, zaměřeného na sledování POP v půdách a rostlinách, po aplikaci kalů ČOV,
- využití návrhu novelizace směrnice EU, 86/278/EEC (Working document on sludge).

Sledování obsahu POP v souboru 46 vzorků kalů ČOV

Byly vybrány čistírny odpadních vod, které reprezentovaly spádové oblasti:

- krajských a okresních měst,
- měst se zvýšeným zastoupením průmyslu,
- obcí do 15 000 obyvatel.

Do sledování byly zahrnuty především ČOV využívající anaerobní mezofilní stabilizaci kalů, menší počet vzorků byl odebrán v ČOV, které ještě využívaly starší technologie stabilizace kalů na kalových polích. Vzorky byly odebírány do uzavřených skleněných nádob, po transportu byly až do vlastní laboratorní analýzy zamrazeny. Seznam sledovaných POP je identický s jejich seznamem ve vyhlášce 13/1994 Sb., a je uveden např. v práci¹². Zahrnuje následující skupiny sledovaných látek:

- monocyklické aromatické uhlovodíky (MAU), uváděné též jako BTEX,
- polycyklické aromatické uhlovodíky (PAU),
- sumu šesti kongenerů polychlorovaných bifenyly (PCB₆),
- hexachlorbenzen (HCB),
- DDT a rezidua jeho rozkladu, DDD a DDE,
- polychlorované dibenzo-*p*-dioxiny a dibenzofurany (PCDD/F).

Obsahy PCDD/F byly stanoveny z finančních důvodů (vysoká cena analýz) v omezeném souboru šestnácti vzorků kalů. V souladu s postupy WHO byly detegovány obsahy sedmnácti nejdůležitějších kongenerů a z nich byla dále vypočtena hodnota mezinárodního toxického ekvivalentu (I-TEQ PCDD/F).

Odběry vzorků kalů ČOV byly provedeny v roce 2001 a 2002. Stanovení POP bylo provedeno v akreditovaných laboratořích formou zakázky.

Nádobový a mikroparcelkový pokus

Tyto dva experimenty byly založeny na jaře roku 2003 a probíhaly ve vegetačním období roku 2003 a 2004. V obou pokusech byly využity dva identické kaly z oblasti severomoravského regionu, charakteristické především vyšším obsahem polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU) a polychlorovaných bifenyly, sledovaných ve formě sumy šesti kongenerů (PCB₆). Kaly byly použity v souladu s podmínkami vyhlášky 382/2001 Sb., v dávkách přepočítaných na 5 t sušiny/ha.

V nádobovém pokusu, založeném v Mitscherlichových pokusných nádobách (6 kg zeminy) ve třech opakovaných, byly použity tři půdní typy (černozem modální, kambizem modální a kambizem arenická), mikroparcelkový polní pokus byl založen na kambizemi modální na rulách, v oblasti Českomoravské vysočiny. Mikroparcelkový pokus byl realizován ve třech opakovaných a dvou variantách (oraná a neoraná), které sledovaly vliv agrotechniky na osud POP v půdě. Oraná varianta byla každých 14 dní přerýta v mocnosti orničního horizontu (cca 25 cm).

Nádobový pokus byl v roce 2003 oset ředkvičkou setou, polní pokus hořčicí bílou. V roce 2004 byly oba pokusy osety pastinákem setým. Po sklizni plodiny byl stanoven její výnos, byly odebrány vzorky půd a rostlin, ve kterých byly stanoveny obsahy POP.

Vyhodnocení experimentů bylo provedeno s využitím základních statistických metod.

Výsledky a diskuse

Ze zjištěných hodnot POP ve vzorcích kalů odebraných ve 46 čistírnách odpadních vod na území ČR, byly vypočítány průměrné hodnoty obsahů POP v kalech, jako 90% percentila po vyloučení odlehklých hodnot. Vypočítané hodnoty jsme porovnali s referenčními hodnotami pro sloučeniny POP v půdách ČR (cit.¹⁰). Porovnáním uvedených hodnot (tabulka I) můžeme posoudit, s jakou intenzitou vstupují jednotlivé sloučeniny do zemědělských půd při aplikaci čistírenských kalů. Ve třetím řádku tabulky je uveden v procentickém vyjádření rozdíl mezi běžnou zátěží kalů a zemědělských půd jednotlivými sloučeninami. Z výsledků vyplynulo, že nejvýraznější nárůst POP v kalech oproti půdám byl zjištěn u toluenu ve skupině MAU, fenantrenu a B(ghi)perylenu ve skupině PAU a PCB₆ u chlorovaných sloučenin. V případě DDT a jeho reziduí bylo v kalech relativně nejvíce zastoupeno DDE.

Při srovnání průměrných koncentrací POP v souboru vzorků kalů s jejich legislativními normami můžeme konstatovat, že s rezervou vyhovují obsahy PCB₆ podmínkám vyhlášky 382/2001 Sb., stejný závěr vyplynul i ze srovnání s návrhem novelizace legislativy EU. Problematická je však skupina PAU, kde hodnota 9, 371 mg kg⁻¹ překračuje o více než 30 % navržený limit EU. Průměrná hodnota I-TEQ PCDD/F v souboru vzorků odebraných kalů zcela bezpečně splňuje původně navržený limit EU. Pouze v jednom

Tabulka I

Srovnání průměrných hodnot obsahů POP v kalech a jejich referenčních hodnot v půdách ($\mu\text{g kg}^{-1}$, * I-TEQ ng kg^{-1})

Ukazatel	Fl	P	Ph	B(b)F	B(a)A	A	B(a)P	I(cd)P	B(k)F	B(ghi)P	Ch	N	Σ PAU
Referenční hodnota – půda	300	200	150	100	100	50	100	100	50	50	100	50	1000
Pozadová hodnota – kaly	2412	1626	2407	1316	759	433	949	535	572	686	1148	132	9371
Rozdíl v %	804	813	1605	1316	759	866	949	535	1144	1372	1148	264	937,1
Ukazatel	B	T	X	Eb	PCB	HCb	DDT	DDE	DDD	PCDD/ F*			
Referenční hodnota – půda	30	30	30	40	20	20	15	10	10	1			
Pozadová hodnota – kaly	50	7300	150	37	183	18	20	36	10	37,7			
Rozdíl v %	167	24333	500	92	917	89	130	361	98	3770			

případě byla hodnota I-TEQ PCDD/F v kalu překročena, a to více než dvojnásobně, zvýšená hodnota byla dána do souvislosti s výskytem průmyslu, zaměřeného na výrobu kartonu a obalových materiálů. Tato hodnota byla analýzou odlehklých hodnot ze souboru vyloučena.

Z výsledků nádobového a mikroparcelkového pokusu jednoznačně vyplynulo, že aplikace kalů v dávce 5 t sušiny/ha významně neovlivnila obsahy sledovaných POP v půdách a plodinách. U rostlin byl srovnáním nadzemní a kořenové části zjištěn značný rozdíl v obsahu sledovaných POP, především u PAU, MAU a PCB₆ dosahovaly vyšších hodnot koncentrace v nadzemní části rostlin. Srovnáním obsahů uvedených sloučenin v omytých a neomytých rostlinách byla potvrzena hypotéza o povrchové kontaminaci rostlin (imísni spady, prašnost z půdy), která významně převyšuje vstup těchto látek do rostlin transferovou cestou půda-rostlina. Pouze v případě MAU byl v prvním roce trvání pokusu zjištěn mírný nárůst koncentrací v půdě i rostlině na variantě, hnojené kalem s vyšší zátěží MAU. V druhém roce byl nárůst koncentrací již málo patrný. Nebyly konstatovány významnější rozdíly v obsahu POP v půdě a rostlinách na oraných a neoraných variantách mikroparcelkového pokusu.

Vlastnímu návrhu doporučených maximálních koncentrací vybraných POP v kalech ČOV, určených k přímé aplikaci na zemědělskou půdu, předcházely následující aktivity a zjištění:

1. Byly stanoveny požadové hodnoty v souboru 46 vzorků kalů ČOV z celého území ČR, které reprezentovaly spádové komunální oblasti velkých aglomerací, obcí na úrovni okresních měst i obcí menších, a dále oblasti se zvýšeným výskytem průmyslu.
2. Vegetační pokusy neprokázaly, že by čistírenské kaly se zvýšenými obsahy POP, aplikované v souladu s vyhláškou MŽP ČR č. 382/2001 Sb., významně ovlivnily v průběhu dvou let obsahy POP v plodinách, které byly zvoleny jako testovací. Zároveň však

respektujeme vlastní zjištění¹³, vycházející z monitoringu POP v půdách ČR i zjištění zahraničních autorů, o prokázané kumulaci některých POP v půdách s opakovanou a dlouhodobou aplikací kalů ČOV.

3. Byly sledovány návrhy obsahu POP pro kaly ČOV v rámci EU (návrh novelizace směrnice 86/278/EEC).
4. Byla provedena zjednodušená bilance vstupu POP do půd aplikací kalů ČOV, dle norem vyhlášky 382/2001, resp. 504/2004 Sb., která nezohledňovala event. rozklad POP v půdách. Z vypočtených údajů vyplynulo, že teoretický nárůst koncentrací POP v půdě při aplikaci kalů ČOV by vedl ke zdvojnásobení současných požadových koncentrací POP v zemědělských půdách ČR v časovém horizontu cca 300 let.
5. Maximální koncentrace v kalech ČOV byly navrženy pro sloučeniny, které jsou sledovány také v půdách ČR a jejichž hodnoty jsou obsaženy i v legislativě (vyhláška MŽP ČR č. 13/1994 Sb.) a byla respektována průměrná zátěž našich kalů a požadová zátěž zemědělských půd ČR těmito látkami.

Na základě výše uvedeného byly navrženy doporučené maximální koncentrace vybraných POP v kalech ČOV, které jsou prezentovány v tab. II. Tyto hodnoty jsou zde porovnány s původním návrhem novelizace evropské legislativy (směrnice 86/278/EEC) a s referenčními hodnotami POP v našich zemědělských půdách. Ze srovnání je patrné, že úroveň zátěže našich čistírenských kalů POP je nižší, než požadavky stanovené původním návrhem novelizace legislativy EU. Proto také maximální doporučené koncentrace mohly být v tomto směru upraveny. Jedinou výjimkou jsou již zmiňované PAU, pokud by byl prosazen původní evropský návrh, více než polovina vzorků z námi testovaného souboru ČOV by limit pro sumu PAU – 6000 $\mu\text{g kg}^{-1}$ nesplnila. Musíme konstatovat, že nevidíme důvod k navržení tak přísného limitu pro danou skupinu

Tabulka II

Doporučené mezní koncentrace POP v kalech ČOV ($\mu\text{g kg}^{-1}$, * I-TEQ ng kg^{-1})

Ukazatel	Σ PAU	Σ MAU	PCB ₆	HCb	DDT	DDE	DDD	PCDD/F *
Doporučený limit kaly	10000	10000	600	60	60	60	30	80
Původní návrh EU kaly	6000	—	800	—	—	—	—	100
Ref. hodnota, půdy ČR	1000	130	20	20	15	10	10	1

látek. Pokud porovnáme navržené hodnoty POP pro kaly s jejich požadovými hodnotami v našich zemědělských půdách, zjistíme, že zatímco navržená evropská hodnota PCDD/F v kalech je stonásobkem její požadové hodnoty v půdách, v případě sumy PAU je pouze šestinásobkem. Je snad potenciální toxicita, případně perzistence PAU v půdě o tolik vyšší, než v případě PCDD/F? Zůstává tedy otázkou, zda původní evropský návrh zohlednil spíše běžné hodnoty POP v kalech nebo skutečnou potenciální rizikost jednotlivých sloučenin.

Závěry

Spektrum sledovaných sloučenin ze skupiny POP bylo přizpůsobeno současné legislativě ČR zabývající se ochranou zemědělského půdního fondu. V rámci ČR počítáme s pokračujícím výzkumem v oblasti POP a aplikace odpadních látek do půd, který bude zaměřen na další sloučeniny této závažné skupiny rizikových látek. Případné legislativní využití získaných výsledků závisí na konfrontaci potřeb ochrany půdního fondu a reálnosti využití kalů ČOV v zemědělství z hlediska finančních nároků na chemickou analýzu vzorků, tlaku zájmových skupin zpracovatelů kalů i dalších faktorech. Složitost uvedeného procesu byla dokumentována v rámci EU zamítnutím návrhu novelizace směrnice 86/278/EEC.

Seznam symbolů

Fl	fluoranten
P	pyren
Ph	fenantren
B(b)F	benzo(b)fluoranten
B(a)A	benzo(a)antracen
A	antracen
B(a)P	benzo(a)pyren
I(cd)P	indeno(c,d)pyren
B(k)F	benzo(k)fluoranten
B(ghi)P	benzo(ghi)perylen
Ch	chrysen
A	antracen
Σ PAU	suma polycyklických aromatických uhlovodíků
B	benzen
T	toluen
X	xylén
Eb	ethylbenzen

LITERATURA

1. Budňáková M.: Odpadové fórum 6, 10 (2005).
2. Dohányos M.: Odpadové fórum 5, 8 (2004).
3. EU Comission Regulation: EU Sewage sludge directive, Brussels (EC) No 86/278/1986.
4. Holoubek I.: *Národní inventura Persistentních organických polutantů v České republice*. TOCOEN Report No. 249 (2003).
5. Kutil J.: Odpadové fórum 5, 19 (2004).
6. Markard C.: Korrespondenz Abwasser 35, 449 (1988).
7. Ministerstvo životního prostředí ČR: *Vyhláška MŽP, kterou se upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu, Sbírka zákonů č. 13/1994*, str. 89.
8. Ministerstvo životního prostředí ČR: Metodický pokyn odboru pro ekologické škody MŽP – kritéria znečištění zemin a podzemní vody, OEŠ/čst.3/1996.
9. Ministerstvo životního prostředí ČR: *Vyhláška MŽP o podmínkách použití upravených kalů na zemědělské půdě, Sbírka zákonů č. 382/2001*, str. 8341.
10. Němeček J., Podlešáková E., Pastuszková M.: Rostl. Výr. 42, 49 (1996).
11. Sánka M., Němeček J., Podlešáková E., Vácha R., Beneš S.: *Vypracování kritických hodnot obsahů rizikových prvků a organických cizorodých látek v půdě a jejich příjem rostlinami z hlediska ochrany kvality a kvantity zemědělské produkce*. Zpráva pro MŽP ČR, (2002).
12. Vácha R., Podlešáková E., Němeček J., Poláček O.: Chem. Listy 10, 590 (2001).
13. Vácha R., Vysloužilová M., Horváthová V.: Plant Soil Environ. 51, 464 (2005).
14. Webber M. D., Singh S. S.: <http://sis.agr.gc.ca/cansis/publications/health/chapter09.html>, staženo 2001.
15. Witte H.: Korrespondenz Abwasser 35, 440 (1988).

R. Vácha, V. Horváthová, M. Vysloužilová, and J. Čechmánková (Research Institute for Soil and Water Conservation, Prague, Czech Republic): **Problem of Persistent Organic Pollutants in Sludge for Application in Agricultural Soil**

A set of 45 samples of sludge from wastewater plants in the Czech Republic were collected. The selection of a wastewater plant reflected the extent of the observed

area (district towns and smaller settlements) as well as the occurrence of industrial wastewater. The background values of selected persistent organic pollutants (POPs) from the group of polyaromatic hydrocarbons (PAHs), PCB6, DDT and DDT residues were processed in the set of samples. The contents of polychlorinated dibenzo[1,4]dioxines and dibenzofurans (PCDD/F) were measured in

16 sludge samples. Two selected sludge samples with maximum load of POPs were used for pot and field test where the fate of POPs and their transfer into plants were observed. The maximum values of selected POPs in the sludges for agricultural soil applications were recommended on the basis of own results and a proposed EU directive draft.