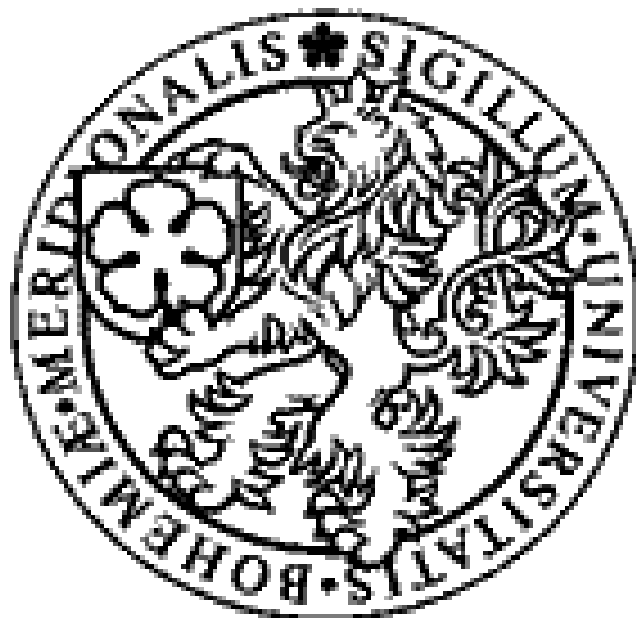


Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích
Přírodovědecká fakulta



Bakalářská diplomová práce

**Účinnost odbourávání anionaktivních tenzidů
ve vegetačním poli umělého mokřadu**

Michal Havelka

Vedoucí práce: RNDr. Jan Šíma, Ph.D.

České Budějovice 2008

Bakalářská diplomová práce

Havelka, M. (2008): Účinnost odbourávání anionaktivních tenzidů ve vegetačním poli umělého mokřadu (The efficiency of the anionactive surfactants degradation in a constructed wetland vegetation bed, Bc. Thesis, in Czech). Faculty of Science, University of South Bohemia, Czech Republic. 39 p.

ANOTACE

This bachelor thesis is focused on the validation of the anionactive surfactants spectrophotometric determination method. Data from the seasonal monitoring of the anionactive surfactants in a constructed wetland for wastewater treatment with a horizontal subsurface flow were used for the anionactive surfactants degradation efficiency determination and for the determination of the relationship of the wastewater inflow, the constructed wetland's water temperature, and the constructed wetland's water redox potential to the degradation efficiency. The spectrophotometric method of the anionactive surfactants determination with methylene blue was used during the study.

Tato práce vznikla v rámci projektu KJB 601410502 financovaného Grantovou agenturou Akademie věd ČR.

Prohlašuji, že jsem předloženou práci vykonal samostatně, pouze s použitím vlastních dat a citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své bakalářské práce, a to v nezkrácené podobě elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách.

V Českých Budějovicích 10.4.2008

Poděkování

Chtěl bych touto cestou poděkovat svému školiteli panu RNDr. Janu Šímovi, Ph.D. za špičkové vedení při bakalářské práci, panu Chrisovi Steerovi, B.A. za pomoc s angličtinou a morální podporu během studia a panu doc. RNDr. Františkovi Weydovi, CSc. za spoustu cenných rad do života.

Obsah

| | |
|---|-----------|
| 1. Úvod | 1 |
| Cíle práce..... | 2 |
| 2. Teoretická a literární část..... | 3 |
| 2.1 Tenzidy a detergenty | 3 |
| 2.1.1 Vymezení pojmu tenzid, povrchové napětí | 3 |
| 2.1.2 Mechanismus čistících účinků tenzidů | 3 |
| 2.1.3 Dělení tenzidů do jednotlivých skupin | 4 |
| 2.1.4 Mechanismus negativních účinků tenzidů na životní prostředí | 4 |
| 2.2. Mokřadní ekosystémy | 5 |
| 2.3. Umělé mokřady | 6 |
| 2.4. Umělé mokřady využívané pro úpravu odpadních vod | 8 |
| 2.5. Procesy využívané k čištění odpadní vody v umělých mokřadech | 9 |
| 2.6. Biodegradovatelnost tenzidů v umělých mokřadech | 11 |
| 3. Metodika..... | 14 |
| 3.1. Molekulová absorpční spektrometrie ve viditelné oblasti..... | 14 |
| 3.2. Stanovení anionaktivních tenzidů methylenovou modří | 15 |
| 3.2.1 Princip stanovení | 15 |
| 3.2.2 Postup stanovení | 16 |
| 3.2.3 Interference při stanovení anionaktivních tenzidů..... | 17 |
| 3.3. Validované parametry metody | 18 |
| 3.4. Instrumentace a použité chemikálie..... | 20 |
| 3.5. KČOV Slavošovice | 21 |
| 3.5.1 Popis objektu KČOV Slavošovice | 21 |
| 3.5.2 Parametry KČOV Slavošovice | 23 |
| 3.6. Odběr vzorků | 23 |
| 4. Výsledková část a diskuze | 25 |
| 4.1. Validace metody | 25 |
| 4.1.1 Kalibrace..... | 25 |
| 4.1.2 Správnost metody | 26 |

| | |
|--|-----------|
| 4.1.3 Přesnost metody | 26 |
| 4.1.4 Mez detekce | 26 |
| 4.1.5 Mez stanovitelnosti | 26 |
| 4.1.6 Citlivost metody | 27 |
| 4.1.7 Lineární dynamický rozsah | 27 |
| 4.2. Koncentrace anionaktivních tenzidů ve vzorcích odpadní vody | 27 |
| 4.3. Diskuze výsledků | 29 |
| 4.3.1 Vliv průtoku vody na přítoku do KČOV a její teploty na účinnost odbourávání anionaktivních tenzidů | 29 |
| 4.3.2 Vztah redoxního potenciálu k procesům odbourávání anionaktivních tenzidů v KČOV | 31 |
| 4.3.3 Účinnost odbourávání anionaktivních tenzidů v klasické mechanicko-biologické čistírně odpadních vod..... | 33 |
| 4.3.4 Srovnání účinnosti odbourávání anionaktivních tenzidů v klasické mechanicko-biologické čistírně odpadních vod a KČOV | 33 |
| 5.Závěr | 35 |
| 6.Literatura..... | 36 |

1. Úvod

Umělé mokřady jsou člověkem konstruované ekosystémy, budované za účelem praktického využití stejných biologických procesů, jaké probíhají v mokřadech přirozených. Bývají zároveň konstruovány tak, aby v nich tyto procesy mohly být snadno studovány a monitorovány, případně rovněž vhodně ovlivňovány či regulovány.

Během několika posledních desetiletí bylo získáno obrovské množství poznatků o procesech probíhajících v mokřadech. Současně s tím došlo ke změně všeobecného pohledu na tyto ekosystémy (Williams 1990). Byl rozpoznán jejich potenciál pro vodohospodářské využití a přistoupilo se k budování prvních umělých mokřadů. Jedná se často o umělé mokřady pro čištění odpadních vod - kořenové čistírny odpadních vod (Reddy & Smith 1987, Hammer 1989, Cooper & Findlater 1990, Moshiri 1993, Bavor & Mitchel 1994, Kadlec & Brix 1995, Kadlec & Knight 1996), které se ukázaly pro tento účel efektivnější než mokřady přírodní. Umělé mokřady slouží nejen k čištění odpadní vody z lidských sídlišť nebo průmyslových podniků, mnohé se staly také základem pro obnovu přirozené rovnováhy životního prostředí v dané lokalitě (Bastian 1993).

Mezi hlavní přednosti čištění odpadní vody v umělých mokřadech patří jednoduchost využívaného systému, nízké provozní náklady a provoz při malých nárocích na speciální vybavení a technologie, nenáročná obsluha a nehluknost. Výsledky ukazují, že kořenové čistírny odpadních vod (KČOV) fungují i při koncentraci organických látek nižší než 80 mg.l^{-1} , kde klasické čistírny odpadních vod přestávají plnit svou funkci z důvodu špatné kvality aktivačního kalu (Vymazal et al. 1998). Čistírny odpadních vod na bázi umělých mokřadů však mají i své nevýhody, například zanášení rozvodné zóny a postupně celého systému, eutrofizaci nátoků a variabilní účinnost odstraňování dusíku a fosforu (Gerátová 2004).

Nízké finanční náklady na provoz umělých mokřadů a jejich údržbu z nich činí vhodný způsob, jak v rozvojových zemích vybudovat mnohdy chybějící čistírny komunálních odpadních vod a odpadních vod z provozů spjatých se zemědělskou výrobou.

Tato bakalářská práce je součástí studií (monitorování procesů a čistících schopností) prováděných na kořenové čistírně odpadních vod (KČOV) s podpovrchovým horizontálním tokem ve Slavošovicích (15 km východně od Českých Budějovic). V rámci práce byly pravidelně stanovovány anionaktivní tenzidy ve vzorcích odpadní a intersticiální vody odebírané z KČOV. Vzorky byly odebírány jednou za měsíc v různých zónách umělého mokřadu, v období duben až listopad 2007.

Cíle práce:

1. Literární rešerše

- vymezit pojmy tenzid a umělý mokřad, charakterizovat povahu a průběh procesů, které jsou za odbourávání biodegradovatelných látek v mokřadech zodpovědné

2. Optimalizace metody používané pro stanovení anionaktivních tenzidů

- určit základní charakteristiky metody - validovat využívanou metodu spektrofotometrického stanovení anionaktivních tenzidů

3. Sezónní monitorování účinnosti odbourávání anionaktivních tenzidů

- stanovovat koncentrace anionaktivních tenzidů v pravidelně odebíraných vzorcích odpadní vody z KČOV Slavošovice
- na základě zbytkové koncentrace anionaktivních tenzidů obsažených ve vodě odtékajících z KČOV zhodnotit účinnost odbourávání anionaktivních tenzidů v daných měsících v roce
- na základě změn v účinnosti odbourávání anionaktivních tenzidů v závislosti na změně přírodních podmínek v průběhu roku odhadnout a pojmenovat faktory, které mohou být za tyto změny zodpovědné
- pro posouzení účinnosti odbourávání anionaktivních tenzidů v klasické mechanicko-biologické a kořenové čistírně odpadních vod provést stanovení koncentrace anionaktivních tenzidů na přítoku a odtoku klasické čistírny
- porovnat vypočtené průměrné účinnosti odbourávání anionaktivních tenzidů v kořenové a klasické čistírně odpadních vod

2. Teoretická a literární část

2.1 Tenzidy a detergenty

2.1.1 Vymezení pojmu tenzid, povrchové napětí

Tenzid je povrchově aktivní organická sloučenina, která je schopna se již při nízké koncentraci hromadit na dvojfázovém rozhraní, na kterém snižuje svou přítomností povrchové napětí (Šmidrkal 1999).

Povrchové napětí σ je rovno podílu velikosti *povrchové síly* F a *délky* l okraje povrchové blány (ekvivalentu rozhraní), na který povrchová síla působí kolmo v povrchu kapaliny. Matematicky lze popsat tuto definici vztahem:

$$\sigma = F/l$$

Povrchové napětí kapaliny (vůči danému prostředí na dvojfázovém rozhraní) je skalární veličina. Jednotkou povrchového napětí je $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$. Například povrchové napětí vody na rozhraní se vzduchem činí přibližně $74,3\cdot 10^{-3} \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ (Bartuška & Svoboda 1993).

2.1.2 Mechanismus čistících účinků tenzidů

S tenzidy přichází každý jedinec, který dodržuje základní hygienické návyky, do kontaktu prakticky denně. Jejich molekuly vykazují vždy polární a nepolární část, v roztoku může jejich polární část disociovat. Jejich povrchová aktivita se při mytí projevuje tak, že se molekuly tenzidu adsorbují svou nepolární částí k látkám, které tvoří nečistotu na ušpiněném povrchu. Polární část molekuly tenzidu je zároveň rozpouštědlem vtahována určitou silou do polárního prostředí roztoku. Tato přitažlivá síla je vyšší než povrchová síla, již je nečistota přitahována k povrchu, na němž ulpěla, a tak molekuly tenzidů spolu s navázanou nečistotou přecházejí do prostředí rozpouštědla. Nečistota je tedy v podstatě přenesena na jiné místo, kde nám její přítomnost tolik nevadí a kde by měla být dalšími pochody degradována.

Detergence je schopnost převádět nečistotu z tuhé fáze (z pevného povrchu) do objemové fáze roztoku (Šmidrkal 1999).

Detergent je směs tenzidů a dalších látek, které zvyšují detergenční vlastnosti této směsi. V praxi jsou k dispozici jako práškové prací prostředky a kapalně mycí a prací prostředky.

2.1.3 Dělení tensidů do jednotlivých skupin

Saponáty je starší (nepřesný) název pro syntetické tensidy.

Saponiny jsou glykosidické tensidy obsažené v rostlinách.

Mýdla jsou soli vyšších mastných kyselin, kationty v jejich struktuře jsou nejčastěji alkalické kovy.

Syndet je zkratka názvu syntetický detergent, který jako tensid neobsahuje mýdlo, ale syntetický tensid.

Podle ionicity molekul a jejich následného chování vůči rozpouštědлу rozlišujeme tyto kategorie tensidů:

Tenzidy ionogenní (ionické) mají v rámci svého chování vůči rozpouštědлу výrazněji oddělenou polární a nepolární část; jejich molekuly ve vodě disociují. Do této skupiny patří rovněž anionaktivní tensidy, jejichž stanovením se zabývá tato bakalářská práce.

Tenzidy neionogenní (neionické) nemají výrazně lokalizovaný náboj na hydrofilní části své molekuly, její polární část je například charakterizována větším počtem kyslíkových atomů. Tvoří povrchově aktivní roztoky, ale jejich molekuly nedisociují na kation a anion.

Polární části molekul tensidů, které interagují s polárním rozpouštědlem, mohou nést na disociované části svého řetězce kladný nebo záporný náboj.

Tenzidy anionaktivní mají jako svou účinnou složku, nesoucí polární a nepolární část řetězce, objemný anorganický anion. Obsahují je například běžná mýdla k mytí rukou.

Tenzidy kationaktivní mají jako svou účinnou složku, nesoucí polární i nepolární část řetězce, objemný anorganický kation. Jsou proto často označovány jako „invertní mýdla“.

2.1.4 Mechanismus negativních účinků tensidů na životní prostředí

Tenzidy vykazují smáčecí, emulgační a čistící účinky. Schopnost tensidů odstraňovat z povrchů nečistoty nepolárního charakteru může po jejich úniku do životního prostředí například stejně dobře způsobovat „odplavení“ hydrofobních ochranných sekretů na kůži, srsti a peří živočichů. Vrstva pěny tvořící se na

hladině zhoršuje prosvětlení vodních vrstev a brání přirozené výměně plynů mezi vodou a atmosférou. Mikrobiální degradace tenzidů jako organických látek je spojena se zvýšenou spotřebou kyslíku, jehož se pak nemusí dostávat jiným vodním organismům. Polyfosforečnany přítomné v syntetických detergentech se podílejí na eutrofizaci vod a na následném přemnožení sinic ve vodních nádržích, spjatém s rozsáhlým odumíráním ostatních vodních organismů (Hally 2002).

Produkty rozkladu neionických tenzidů ze skupiny alkylfenolpolyethoxylátů (APEO) - oktylfenol, nonylfenol a jejich mono-, di- a tri-ethoxyderiváty jsou toxické pro vodu obývající organismy (Field & Reed 1996). Kromě toho vykazují schopnost vazby na estrogenové receptory živočichů (Soto et al. 1991) a mohou se hromadit v tukových tkáních vodních organismů (Blackburn et al. 1999).

Již tento letmý výčet ukazuje, že člověkem produkované tenzidy začínají při určité koncentraci v případě jejich úniku do prostředí povrchových vod velmi výrazně narušovat procesy probíhající v přírodě. Zcela evidentní je proto nutnost budovat čistírny schopné zachycovat a odbourávat tenzidy z odpadních vod z lidských sídel a průmyslových provozů.

2.2 Mokřadní ekosystémy

Mokřady se nacházejí na každém kontinentu kromě Antarktidy a ve všech klimatických podmínkách od tropů až po tundru. Jsou to přechodové ekosystémy vyskytující se na rozhraní mezi pevninou a otevřenou vodní plochou - na pobřeží moří, kolem vnitrozemských jezer a řek, nebo ekosystémy pokrývající krajinu jako mokřiny (Vymazal et al. 1998, Mitsch & Gosselink 2000). Mokřady se vyznačují velmi vysokou biodiverzitou. Díky dostatku světla, vody, živin a přítomnosti rostlin (*Macrophyta*) na tyto podmínky adaptovaných patří vegetace mokřadů mezi nejvýkonnější na světě v produkci organické hmoty. Půda mokřadů je nasycena vodou nebo se pod vodou přímo nachází, a tak je jen malá část povrchu půdy v přímém kontaktu se vzdušným kyslíkem. Difúze kyslíku skrz vodní rozhraní do půdy je velice pomalá, v hlubší vrstvě půdy tudíž převažují redukční podmínky a jsou zde přítomny anaerobní mikroorganismy.

V tenkých povrchových vrstvách půdy s dostatkem kyslíku pro aerobní a fakultativně aerobní mikroorganismy se vyskytují metabolicky významné ionty a sloučeniny ve své oxidované formě, například jako Fe^{III} , Mn^{IV} , NO_3^- , SO_4^{2-} .

V podpovrchových a zaplavených vrstvách půdy jsou přítomny anaerobní mikroorganismy a metabolicky významné prvky se zde vyskytují v redukované formě, například jako železnaté a manganaté soli, N_2O , NH_4^+ , sulfidy. Za anaerobních podmínek se mikroorganismy také podílejí na rozkladu organické hmoty, jehož produkty jsou například aldehydy, organické kyseliny, thioly a další. Poměry mezi oxidovanými a redukovanými formami metabolicky významných prvků v půdě mokřadu kolísají podle toho, jak je půda zaplavována a jak se tedy mění velikost povrchu půdy přímo přístupné vzdušnému kyslíku.

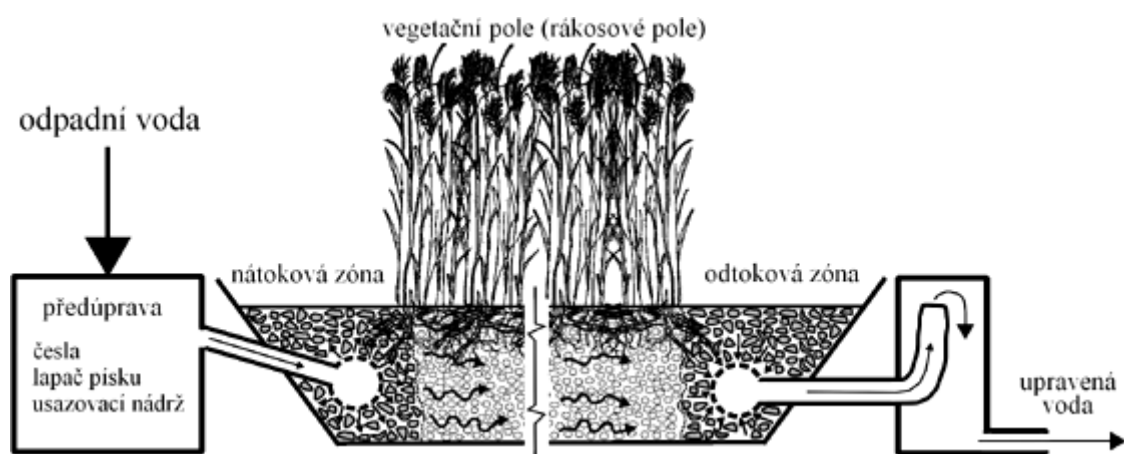
Při využití mokřadů k čištění vody sehrávají klíčovou úlohu gradienty redoxního potenciálu pozorované uvnitř takovýchto systémů. Jejich přítomnost je dáována do souvislosti s procesy aerace systému prostřednictvím kořenů mokřadní vegetace (Armstrong et al. 1990, Armstrong et al. 1991, Brix 1993). V blízkosti kořenů jsou detekovány úzké zóny s výrazně oxidačními vlastnostmi (obsahující Fe^{III} , Mn^{IV} , SO_4^{2-} a NO_3^-), zatímco obecně je pro mokřadní systémy charakteristická přítomnost redukovaných forem (Ponnamperuma 1972, Diáková et al. 2006, Šíma et al. 2006).

2.3 Umělé mokřady

Umělé mokřady jsou systémy budované člověkem za účelem využití procesů probíhajících v půdě, intersticiální vodě a vegetaci mokřadů s možností většího vlivu na průběh těchto procesů prostřednictvím zásahů člověka ve srovnání s mokřady přirozenými. Některé umělé mokřady byly vytvořeny s cílem využít tyto procesy k odstranění nečistot přítomných ve vodě v důsledku určitého druhu lidské činnosti, která je za znečištění zodpovědná, například k odstranění těžkých kovů, kyanidů a chlorfenolů nebo k čištění vody z výtoků gumáren a škrobáren (vegetační čistírny odpadních vod, VČOV). S oblibou se umělé mokřady využívají k čištění splaškových vod a odpadních vod z domácností. Vegetační čistírny odpadních vod se dobře vypořádávají s kolísáním množství a kvality odpadních vod. Pro svoji funkci nepotřebují

elektrickou energii, přičemž vyžadují minimální údržbu. S ohledem na poměrně velké nároky na plochu (přibližně 5 m² na jednoho ekvivalentního obyvatele) jsou vhodné zejména pro obce s menším počtem obyvatel (přibližně do 1000 obyvatel). V některých případech jsou umělé mokřady rovněž budovány s cílem posloužit jako základ pro přirozenou obnovu krajiny.

Základem umělého mokřadu využívaného pro čištění odpadních vod (Obrázek 1) je jedno či více vegetačních polí osazených mokřadní vegetací (*Phragmites australis*, *Phalaris arundinacea*) s přidruženou nátokovou sekcí pro přívod odpadní vody zbavené nejhrubších pevných částic (součástí předúpravy bývají česla, lapač písku a usazovací nádrž) a přidruženou odtokovou sekcí pro vodu přečištěnou. Průtok vody umělým mokřadem je relativně pomalý, doba zdržení vody v umělém mokřadu (řádově dny až týdny) je ovlivněna parametry, mezi něž lze zařadit množství vody na přítoku, srážky, porozitu vegetačního pole, teplotu, evapotranspiraci zapojeného porostu mokřadní vegetace (Holcová 2007). Půda mokřadu se vyznačuje vysokou schopností filtrace. Látky (organické sloučeniny, sloučeniny dusíku a fosforu), které chceme z odpadní vody odstranit, využívají v umělém mokřadu přítomné mikroorganismy a rostliny ve svém metabolismu jako živinu, využijí ji k množení svých buněk, a tím snižují koncentraci dané nečistoty ve vodě.



Obrázek 1: Schéma umělého mokřadu s pod povrchového horizontálním tokem

2.4 Umělé mokřady využívané pro úpravu odpadních vod

Umělé mokřady pro čištění odpadních vod lze rozdělit podle dominujícího druhu rostliny (Macrophyta) na tři základní typy:

1) Umělé mokřady s Macrophyty volně plovoucími na hladině

Rostliny nejsou kořeny ukotveny v půdě mokřadu a živiny si odebírají z vody. V umělých mokřadech byly použity například rostliny z rodu okřehek a hyacint vodní.

2) Umělé mokřady s Macrophyty zakořeněnými pod hladinou a nad hladinu nevyčnívajícími

Rostliny jsou svými kořeny ukotveny v půdě umělého mokřadu a nepřesahují svým tělem hladinu vody v mokřadu. Byly použity například rostliny *Egeria densa* a *Elodea canadensis*.

3) Umělé mokřady s Macrophyty zakořeněnými pod hladinou a hladinu převyšujícími

Rostliny jsou zakořeněny v půdě umělého mokřadu a svým tělem přesahují nad hladinu mokřadu. Použity byly například rostliny *Phragmites australis* (rákos obecný), *Scirpus lacustris* (skřípinec jezerní) či *Phalaris arundinacea* (chrastice rákosovitá). Tento typ umělého mokřadu je často využíván v našich klimatických podmínkách.

V případě, že voda přitéká do vegetačního pole umělého mokřadu v úrovni jeho hladiny, hovoříme o umělém mokřadu s povrchovým tokem. Pokud voda do nádrže umělého mokřadu přitéká pod úroveň jeho hladiny, hovoříme o umělém mokřadu s podpovrchovým tokem. Umělé mokřady s podpovrchovým tokem můžeme dále dělit na mokřady s horizontálním a vertikálním tokem upravované vody.

2.5 Procesy podílející se na čištění odpadní vody v umělých mokřadech

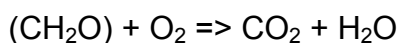
Umělé mokřady jsou schopné odstranit z vody mnoho kontaminantů, například zbytky organické hmoty, dusík, fosfor, stopové prvky, patogenní mikroorganismy a tenzidy (Vymazal et al. 1998).

Díky pomalému toku vody umělým mokřadem zbytky organické hmoty rychle sedimentují. Po usazení na dně umělého mokřadu jsou rozpustné organické sloučeniny využity mikroorganismy v jejich metabolismu.

Organické sloučeniny (mimo jiné rovněž tenzidy) mohou být v umělých mokřadech odbourávány za aerobních i anaerobních podmínek. Kyslík nutný pro aerobní degradaci je do umělého mokřadu dodáván difúzí z atmosféry přes vodní hladinu nebo přes kořeny rostlin (*Macrophyta*) procesem tzv. aerace, přičemž proces aerace je zodpovědný za dodávku většiny kyslíku do zaplavené půdy. Anaerobní odbourávání je mnohastupňový proces, ke kterému dochází za nepřístupu kyslíku. Terminálním akceptorem elektronů je při mikrobiální respiraci za aerobních podmínek kyslík. Anaerobní mikroorganismy využívají při své respiraci řadu terminálních akceptorů elektronů namísto kyslíku. S klesajícími hodnotami redoxního potenciálu (E) redukují postupně dusičnany na N_2 či N_2O (denitrifikace), Mn^{IV} na Mn^{II} , Fe^{III} na Fe^{II} , sírany na sulfidy a při poklesu redoxního potenciálu pod -200 mV (proti standardní vodíkové elektrodě) může docházet k methanogenezi (Vymazal et al. 1998, Šíma et al. 2007). Zastoupení jednotlivých oxidačních forem uvedených oxidačně-redukčních systémů vypovídá o vlastnostech umělého mokřadu a o procesech v něm probíhajících (Diáková et al. 2006).

Při průtoku odpadní vody skrz rhizosféru dochází k jejímu čištění v důsledku mikrobiálních a fyzikálně-chemickými procesů (Vymazal et al. 1998). Zejména v oblasti rhizosféry pak mohou nastat podmínky pro aerobní rozklad organické hmoty.

Aerobní rozklad je zajišťován heterotrofními aerobními bakteriemi podle ilustrativní rovnice:

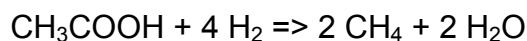


Anaerobní rozklad je zajišťován fakultativně aerobními nebo anaerobními bakteriemi.

Fakultativně aerobní bakterie rozkládají organické látky v anaerobních podmínkách procesem kvašení. Odpadními produkty metabolismu jsou karboxylové kyseliny (např. octová, mléčná), alkoholy a plyny CO₂ a H₂. Ilustrativní rovnice je následující:



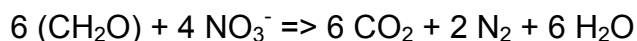
Anaerobní bakterie představují skupinu metanových bakterií. Ty jako živiny využívají zejména výše uvedené odpadní produkty kvašení fakultativně aerobních bakterií, odpadním produktem jejich metabolismu jsou H₂O a CH₄.



Nitrifikační bakterie jsou aerobními bakteriemi získávajícími energii z oxidace ve vodě obsaženého NH₄⁺ nebo dusitanů na dusičnany. Zdrojem elektronů pro oxidačně-redukční děje metabolismu je dusík, akceptorem elektronů je v rámci tvorby konečného odpadního produktu metabolismu kyslík. Zdrojem uhlíku pro syntézu jejich nových buněk je CO₂. Ilustrativní rovnice:



Denitrifikační bakterie jsou anaerobní bakterie, vesměs chemoheterotrofní. Redukují dusičnany na molekulární dusík nebo oxidy dusíku. Zdrojem elektronů pro oxidačně-redukční děje metabolismu jsou obvykle uhlíkové atomy organické sloučeniny, akceptorem elektronů jsou vyšší oxidační formy dusíku. Zdrojem uhlíku pro syntézu nových buněk jsou organické sloučeniny. Ilustrativní rovnice:



Fosfor se v odpadních vodách vyskytuje zejména jako orthofosfát (fosforečnanový ion, PO₄³⁻), polyfosfát a jako organicky vázaný fosfor.

V mokřadu je zachycován zejména adsorpcí v půdě mokřadu a jeho vazbou do rostlinných tkání *Macrophyta* v průběhu jejich růstu.

Zachycování ve vodě rozpuštěných kovů v mokřadu probíhá na bázi jejich sedimentace, adsorpcí k povrchu rostlin a půdy mokřadu působením elektrostatických sil v prostředí umělého mokřadu, filtrací v půdě mokřadu a prostřednictvím mikroorganismů, které kovy využívají ve svých metabolických reakcích (zejména oxidace sloučenin těchto kovů).

Prostředí umělých mokřadů vykazuje velmi dobrou schopnost zachytávat a likvidovat patogenní organismy ohrožující zdraví člověka - viry, bakterie, ale i parazitické červy (*helminthes*). Na tomto procesu se podílí zejména filtrace vody ložem mokřadu, adsorpce patogenů na organickou hmotu, sluneční záření, produkty oxidačních pochodů v prostředí mokřadu a také predátorské organismy obývající mokřad.

2.6 Biodegradovatelnost tenzidů v umělém mokřadu

Schopnost umělých mokřadů účinně odbourávat z odpadní vody různé druhy tenzidů byla demonstrována na studiích provedených v laboratorním měřítku i v přírodních podmínkách.

Alkylbenzenové sulfonáty (LAS) jsou syntetické anionické tenzidy. Díky jejich rozšířenému užívání jako součásti čistících přípravků jsou ve vyspělých zemích v odpadních vodách všudypřítomným kontaminantem. Studie odbourávání LAS v odpadní vodě byla provedena na umělých mokřadech s podpovrchovým tokem, zbudovaných u malé španělské obce (Huang et al. 2004). Jako *Macrophyta* byly použity rostliny druhu *Phragmites*. Všeobecně se přijímá teorie, že LAS jsou biodegradovatelné v aerobních podmínkách. Přítomnost mikroskopických vzduchových kapes v kořenové sféře přítomných rostlin (aerace systémem prostřednictvím kořenů vegetace) měla na rychlost odbourávání tenzidů pozitivní vliv. V létě bylo v rámci pokusu rozloženo umělým mokřadem přes 90% původního množství tenzidů z přiváděné vody, v zimě 40%.

Neionické tenzidy nonylfenoethoxyláty (NPEO) jsou součástí čistících prostředků a detergentů užívaných v domácnostech. Jsou biodegradovatelné mikroorganismy v anaerobních podmínkách. Studie odbourávání tenzidů NPEO

v odpadní vodě byla provedena v několika nádržích umělého mokřadu s podpovrchovým tokem vybudovaného na rozvodí řeky v sousedství několika malých mexických osad (Belmont et al. 2006). Do nádrží umělých mokřadů byly vysazeny rostliny orobinec úzkolistý (*Typha angustifolia*), okrasné rostliny rodu dosna (*Canna flaccida*) a kornoutice africká (*Zantedeschia aethiopica*). Soustava nádrží umělých mokřadů snížila množství NPEO obsažených v říční vodě, jež byla přiváděna do umělého mokřadu, přibližně o 77 až 90%.

V letech 2000-2001 byla provedena další studie zabývající se odbouráváním neionických tenzidů v umělých mokřadech (Sacco et al. 2006). Do přítoku umělého mokřadu s horizontálním podpovrchovým tokem a vegetačním polem osázeným rákosem obecným (*Phragmites australis*) byl dávkován komerční přípravek Triton X-100. Přípravek obsahoval směs oligomerů 1-t-oktylfenoxypolyethoxyethanolu. Tyto neionické tenzidy jsou řazeny do skupiny alkylfenolpolyethoxylátů (APEO). Analýza vzorků vody přitékající a odtékající z vegetačního pole umělého mokřadu ukázala, že 40% neionických tenzidů ze směsi Triton X-100 nebylo odbouráno ani se ve vegetačním poli neadsorbovalo. Z analýzy vzorků vody odebíraných z jednotlivých zón vegetačního pole vyplynulo, že nejintenzivněji podléhaly rozkladu na jednotlivé monomery oligomery s nejvyšším počtem monomerů. Negativní efekt přítomnosti tenzidů na intenzitu růstu a stav listů nebyl u rákosu obecného pozorován.

V rámci výzkumu degradačních procesů neionických tenzidů byla prováděna kultivace bakterií odebíraných z jednotlivých zón vegetačního pole s cílem určit, které rody bakterií mohou mít schopnost metabolizovat APEO nebo produkty jejich rozkladných reakcí. Výsledky analýzy ukázaly, že po nadávkování tenzidů populace některých rodů bakterií (*Sphingomonas*, *Brevundimonas*) z míst odběrů vzorků ve srovnání s předchozím stavem v podstatě vymizely, zřejmě v důsledku toxických účinků tenzidů na jejich metabolismus. V případě jiných rodů bakterií (*Pseudomonas*, *Aeromonas*) došlo po přidávku tenzidů k výraznému nárůstu populací bakterií. U některých rodů (*Flavobacterium*, *Aquaspirillum*) došlo k masovému vzrůstu populací, zatímco se předtím v prostředí bez přidávku APEO v místech odběru v podstatě nevyskytovaly. Tyto rody tedy zřejmě mohly metabolizovat APEO nebo produkty jejich rozkladných reakcí. Nárůst populací u bakterií nastával

především v oblasti rhizosféry *Phragmites australis*, což poukazuje na aerobní charakter rozkladných reakcí.

V laboratorním měřítku byla studována schopnost umělého mokřadu odstraňovat z přiváděné vody dusičnany, amoniakální dusík, organické sloučeniny (chemická spotřeba kyslíku, CHSK) a tenzidy (nonylfenoethoxyláty, NPEO). Studie byla provedena na umělých mokřadech s podpovrchovým tokem (Belmont & Metcalfe 2003). Jako základ posloužilo několik nádrží vybudovaných ve skleníku, jako *Macrophyta* byly použity okrasné rostliny kornoutice africká (*Zantedeschia aethiopica*). Výsledky měření ale ukázaly, že přítomnost tohoto druhu rostlin neměla na schopnost mokřadu odbourávat NPEO žádný pozitivní vliv.

V ČR probíhal od roku 2001 výzkum přírodních způsobů čištění odpadních vod, v jehož rámci byla v laboratorním měřítku provedena studie čistícího účinku vybraných druhů půd se zaměřením na odstraňování anionaktivních tenzidů. V rámci studie byly při pokusu použity kolony s různými filtračními náplněmi - hlinitá půda, hlinitopísčítá půda a písčítá půda. Byl sledován průběh poutání anionaktivních tenzidů a fosforu obsažených v modelové odpadní vodě v daných typech půd v závislosti na čase. Postupem času docházelo ke snižování propustnosti filtračních náplní kolon, nejrychleji v případě náplně hlinité. V případě tenzidů se účinnost jejich poutání v prostředí hlinité a hlinitopísčíté půdy pohybovala kolem 98%, v písčitém prostředí pak kolem 92-95%. Při poutání fosforu byl čistící účinek kolem 70% u písku, u hlinitopísčítých půd 90% a 98% u hlinitých půd (Pištěková & Blažková 2005).

Série experimentů a s nimi spjatých studií ukázala, že umělé mokřady mohou představovat účinný a finančně relativně nenáročný způsob, jak z odpadních vod odstranit tenzidy a zabránit tak jejich dalšímu rozšíření ve vodní sféře.

3. Metodika

3.1 Molekulová absorpční spektrometrie ve viditelné oblasti spektra

Molekulová absorpční spektrometrie ve viditelné části spektra (spektrofotometrie) patří mezi nejstarší a nejoblíbenější fyzikálně-chemické analytické metody. Vyniká přesností, rychlostí, citlivostí a experimentální nenáročností. Skrz kyvetu, v níž je umístěn roztok analytu, jehož koncentraci chceme stanovit, necháme procházet monochromatické záření o určité intenzitě. Fotocitlivý prvek následně detekuje záření, které nebylo při průchodu kyvetou se vzorkem absorbováno. Míra absorpce záření vzorkem je úměrná koncentraci stanovované látky. Obvykle ji kvantifikujeme pomocí absorbance, bezrozměrné veličiny, která vyjadřuje, jaký podíl z množství fotonů vyzářených zdrojem je absorbován vzorkem. Hlavní výhodou absorbance je její lineární závislost na koncentraci analytu popsaná Lambertovým - Beerovým zákonem.

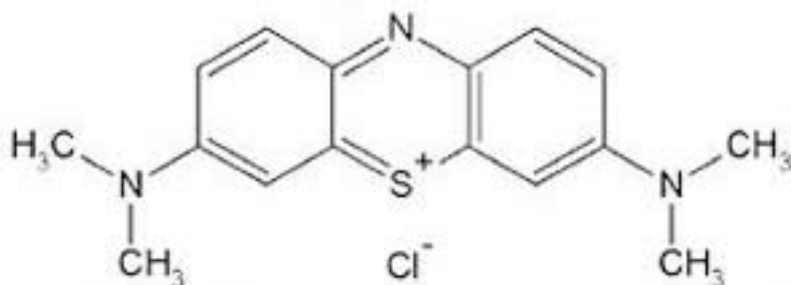
V praxi většinou využíváme metodu takzvané kalibrační křivky. Nejprve proměříme signály (absorbance) sady kalibračních standardů o známých koncentracích. Vyhodnocením závislosti signálu na koncentraci (v oblasti, kde je lineární) získáme *rovnici lineární regrese*, na základě níž můžeme následně určit koncentrace analytu v reálných vzorcích. *Rovnice lineární regrese* má tvar:

$$Y=A+B.X$$

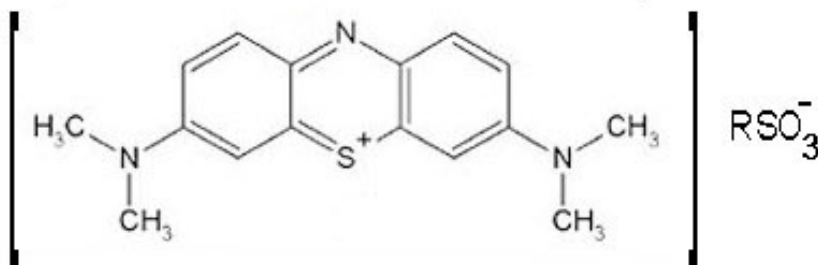
kde Y představuje hodnotu absorbance (signál), X koncentraci analytu, A a B jsou tzv. *koeficienty rovnice lineární regrese*, specifické pro spektrofotometrické stanovení daného analytu (B představuje citlivost, hodnota koeficientu A je blízká nule). V oblasti lineárního dynamického rozsahu má kalibrační závislost povahu *kalibrační přímky*. Míra, se kterou experimentálně získané body leží v přímce, je charakterizována pomocí *korelačního koeficientu lineární regrese*. V ideálním případě by byla hodnota korelačního koeficientu rovna jedné.

V rámci námi použité spektrofotometrické metody vyhodnocujeme absorpci elektromagnetického záření o vlnové délce 650 nm. Tato absorpce je způsobena komplexem (iontovým párem), který vytváří kationické barvivo methylenová modř se sulfatovanými a sulfonovanými anionaktivními tenzidy

(ROSO_3Na , RSO_3Na , $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$, kde R je alkylový řetězec o délce 10 a více uhlíků). Barevný komplex tvoří obě molekuly v poměru 1:1. Tento komplex je snadno extrahovatelný do chloroformu. Na absorpci záření se podílejí maximální měrou konjugované dvojně vazby v molekule methylenové modři.



Obrázek 2: Methylenová modř (ve formě chloridové soli)



Obrázek 3: Komplex (iontový pár) methylenové modři s anionaktivním tenzidem

3.2 Stanovení anionaktivních tenzidů s methylenovou modří

3.2.1 Princip stanovení

Použitá spektrofotometrická metoda s methylenovou modří je vhodná pro stanovení anionaktivních tenzidů ve vodě pitné, povrchové i odpadní. Stanovované sulfatované a sulfonované anionaktivní tenzidy tvoří ve vodných roztocích s kationickým barvivem iontový pár. Tento barevný komplex je separován od matrice vzorku pomocí extrakce do chloroformu (CHCl_3), neboť dobře přechází z polárního prostředí vodné fáze do nepolárního prostředí fáze chloroformové.

Extrakce se provádí postupně ve dvou dělicích nálevkách. Do první dělicí nálevky se odměří 50 ml vzorku odpadní vody (případně vhodně zředěné) obsahující anionaktivní tenzidy, k nim se přidá 5,0 ml tetraboritanového tlumivého roztoku a 2,5 ml neutrálního roztoku methylenové modři. Do druhé

dělicí nálevky se odměří 50 ml deionizované vody a přidá se 2,5 ml kyselého roztoku methylenové modře.

Pokud by byla extrakce v první nálevce prováděna v kyselém prostředí, molekuly bílkovin přítomné ve vzorku odpadní vody by mohly konkurovat methylenové modři při reakci s anionaktivními tenzidy a způsobovat negativní chybu měření. Proto musí extrakce v první dělicí nálevce probíhat při pH 10. Po provedení této extrakce by se v druhé dělicí nálevce žádné bílkoviny nacházet neměly, a tak může druhá extrakce (resp. promývání) proběhnout v kyselém roztoku methylenové modři. V kyselém prostředí má komplex anionaktivní tenzid-methylenová modř modré zbarvení vhodné pro spektrofotometrické stanovení. Při pH nad 7,0 se chloroformové extrakty i u slepého stanovení barví fialově, což je způsobeno produkty demethylace methylenové modři (Horáková et al. 1986).

Vysoká správnost stanovení může být dosažena pouze v případě, že nepolární řetězec molekuly tenzidu obsahuje minimálně 10 uhlíkových atomů; v opačném případě zůstává při extrakci ve vodné fázi příliš velký podíl částic komplexu (Horáková et al. 1986).

Jako kalibrační standard pro stanovení anionaktivních tenzidů byl použit dodecylsírán sodný (laurylsírán sodný, $C_{12}H_{25}SO_4Na$). Podle státní normy (ČSN EN 903 (75 7534) 1996) může být jako standard použit rovněž methylester kyseliny dodecylbenzensulfonové ($C_{19}H_{32}SO_3$), dodekan-1-sulfonan sodný ($C_{12}H_{25}SO_3Na$) a dioktylsulfojantarán sodný ($C_{20}H_{37}SO_7Na$).

3.2.2 Postup stanovení

V první dělicí nálevce je vzorek protřepáván po dobu asi 1 min s 5 ml chloroformu, následně (po vzniku viditelného dvojfázového rozhraní) je chloroformová fáze převedena do druhé dělicí nálevky. Do první dělicí nálevky se poté přidá 5 ml chloroformu a roztok znovu protřepáváme po dobu asi jedné minuty. Po vytvoření viditelného dvojfázového rozhraní opět převedeme chloroformovou fázi do druhé dělicí nálevky. Tento postup opakujeme ještě jednou.

Ve druhé dělicí nálevce je již převedená chloroformová fáze, obsahující iontový pár tenzidu s methylenovou modří, protřepávána po dobu asi 1 min. Po vytvoření dvojfázového rozhraní je nakonec chloroformová fáze převedena do

odměrné baňky. Do druhé dělicí nálevky se pak přidá 5 ml chloroformu, roztok se protřepává (1 min) a po vytvoření viditelného dvojfázového rozhraní se jeho chloroformová fáze opět převede do odměrné baňky. Tento postup se opakuje ještě jednou (Horáková et al. 1986).

Extrakt jsou v odměrné baňce doplněny chloroformem na předepsaný objem (25,0 ml). K odstranění zbytkového množství vody z extraktu se použije malé množství bezvodého síranu sodného. Po odstranění vody jsou vzorky připraveny k měření absorbance.

Nezreagovaná methylenová modř zůstává ve vodné fázi a nezpůsobuje chybu měření.

3.2.3 Interference při stanovení anionaktivních tenzidů

Stanovení je rušeno aromatickými sulfonany netenzidového typu. Tyto sloučeniny tvoří s methylenovou modří komplexy extrahovatelné chloroformem a způsobují pozitivní chybu měření. Jejich přítomnost v odpadní vodě odtékající z malé obce je málo pravděpodobná.

Rušivý vliv kationaktivních tenzidů v odpadní vodě se projevuje negativní chybou stanovení (Eatone et al. 1995). Kationaktivní tenzidy konkurují methylenové modři a samy tvoří komplex s anionaktivními tenzidy, který je pevnější než komplex anionaktivní tenzid-methylenová modř. Obecně však lze konstatovat, že koncentrace kationaktivních tenzidů bývají v odpadních vodách výrazně nižší než koncentrace tenzidů anionaktivních.

Rušivý vliv bílkovin a aniontů (CN^- , NO_3^- , SCN^-) se podstatně eliminuje extrakcí komplexu při pH 10.

Rušivý vliv sulfidů, polysulfidů a thiosíranů lze odstranit přidávkem tetraboritanového pufru (10 ml) a 30% H_2O_2 (2 ml na 100 ml vzorku).

Rušivý vliv barviv extrahovatelných za podmínek stanovení lze případně vyloučit odečtením absorbance jejich extraktu, získaného při stejných podmínkách stanovení, ale bez přidavku methylenové modři.

3.3 Validované parametry metody

a) *linearita metody*

Linearita analytické metody je schopnost získat výsledky zkoušek, které jsou (v daném rozsahu) přímo úměrné koncentraci stanovované látky ve vzorku.

Linearita je většinou zjišťována jako součást kalibrace metody, a to analýzou standardů s koncentracemi analytu, které rovnoměrně pokrývají deklarovaný dynamický rozsah metody, nebo analýzou referenčních materiálů. Minimální doporučený počet bodů kalibrace je 6 plus slepý vzorek (blank) (Doškářová 2002).

b) *citlivost metody*

Citlivost je takový rozdíl v koncentraci analytu, který odpovídá nejmenšímu zjistitelnému rozdílu, jenž může být zjištěn vhodnou odezvou signálu metody. Je reprezentována *směrnicí lineární kalibrační křivky* a může být stanovena metodou nejmenších čtverců nebo experimentálně s použitím vzorků obsahujících různé koncentrace analytu. Citlivost představuje součin konstrukčních vlastností detektoru a vlastností specifických pro analyt (Ševčík 1996).

c) *mez detekce*

Mez detekce je nejmenší koncentrace analytu ve vzorku, kterou můžeme danou analytickou metodou detekovat, ale která není nutně kvalifikovatelná jako exaktní hodnota. Je obvykle stanovována opakovanou analýzou alikvotního podílu slepého pokusu nebo opakovanou analýzou co nejnižší, ještě detekovatelné koncentrace analytu (Doškářová 2002).

Podle definice IUPAC je mez detekce koncentrace analytu, které odpovídá signál rovný trojnásobku směrodatné odchylky signálu nulového vzorku (3σ - kritérium) (Němcová et al. 1997).

Při spektrometrických stanoveních obvykle postupujeme tak, že desetkrát co nejtěsněji za sebou proměříme signál slepého vzorku (blanku), ze zjištěných hodnot určíme odhad směrodatné odchylky. Pro jeho trojnásobek odečteme

z kalibrační křivky příslušnou hodnotu koncentrace, jež představuje mez detekce metody.

d)mez stanovitelnosti

Mez stanovitelnosti je nejnižší koncentrace analytu, kterou můžeme danou analytickou metodou ještě stanovit s přijatelnou přesností. Můžeme za ni považovat nejnižší bod kalibrační křivky (při vyloučení slepého pokusu) (Doškářová 2002). Podle definice IUPAC je mez stanovitelnosti koncentrace analytu, které odpovídá signál rovný desetinásobku směrodatné odchylky signálu nulového vzorku (10σ - kritérium) (Němcová et al. 1997).

e)robustnost

Robustnost metody je schopnost metody „být netečná k mírným (a nevyhnutelným) odchylkám od některé obvyklé rutinní činnosti“. Je experimentálně zjišťovaná pomocí záměrného vnášení malých změn do metody a zkoumání jejich důsledků. Obecně je třeba brát v úvahu velké množství faktorů. Ale protože většina z nich má zanedbatelný vliv, měníme obvykle několik faktorů současně (Doškářová 2002).

f)správnost metody

Správnost metody je mírou těsnosti shody získané hodnoty a skutečné hodnoty obsahu analytu. Lze ji určit analýzou vhodného referenčního materiálu. Tam, kde není referenční materiál dostupný, může být odhad správnosti získán metodou standardního přídávku (spikované vzorky, spikované blanky, standardy) (Doškářová 2002).

Správnost metody lze též určit porovnáním s výsledky, které byly získány pomocí definitivní (konečné) metody, dalšími alternativními postupy nebo cestou srovnávacích studií.

g)přesnost metody

Přesnost metody je údaj o míře těsnosti shody mezi vzájemně nezávislými výsledky zkoušek. Nepřesnost měření je důsledkem náhodné chyby. Většinou se předpokládá normální rozdělení pravděpodobnosti náhodné chyby, proto

různé způsoby vyjadřování přesnosti společně vycházejí ze směrodatné odchylky (Doškářová 2002).

Přesnost může být uvedena různými způsoby, které závisí na podmínkách, za nichž je vypočtena.

3.4 Instrumentace a použité chemikálie

Pro stanovení anionaktivních tenzidů byl použit jako standard roztok dodecylsírany sodného ($C_{12}H_{25}SO_4Na$) o koncentraci 100 mg/l. Sloužil k přípravě pracovních roztoků pro změření kalibrační křivky a pracovních roztoků pro určení opakovatelnosti stanovení. Využit byl rovněž při určení správnosti metody (výtěžnost, „spikované“ vzorky). Jako blank byla používána ultračistá deionizovaná voda.

Zásobní standardní roztok byl uchováván v temnu v chladničce při teplotě 4°C. Všechny použité chemikálie byly čistoty p.a. nebo vyšší, pracovní roztoky byly připravovány v ultračisté deionizované vodě. Navážky pro přípravu všech roztoků použitých při stanovení anionaktivních tenzidů byly získány na analytických vahách.

Ke stanovení anionaktivních tenzidů byl používán spektrofotometr Jenway 6300 (Jenway, Felsted, Velká Británie) vybavený kyvetou z křemenného skla o optické délce 10,0 mm.

Ultračistá voda byla připravována ve dvou stupních. Nejprve v aparatuře na přípravu deionizované vody značky Premier, model R0-TFM-5SV (Manufactured Systems, Phoenix, Arizona, USA), ve druhé fázi za použití aparatury pro přípravu ultračisté vody značky Premier, model P3-25CB/DI/DI (MFG'D Systems, Phoenix, Arizona, USA).

Vzorky odpadní a intersticiální vody byly před stanovením anionaktivních tenzidů filtrovány přes analytické sítko o velikosti oka 0,1 mm (Retsch[®], Haan, SRN), čímž byly zbaveny suspenzí, které by mohly narušovat extrakci a celý proces stanovení.

Jako extrakční činidlo, nepolární fáze, do níž při extrakci přecházel iontový pár anionaktivního tenzidu s methylenovou modří, byl použit chloroform (Lachner, Neratovice, Česká republika).

Pro přípravu zásobního standardního roztoku (viz výše) byl použit dodecylsírán sodný (Penta, Chrudim, Česká Republika).

Jako činidlo tvořící s analyty (anionaktivními tenzidy) intenzivně zabarvený iontový pár extrahovatelný do chloroformu, byla použita methylenová modř (roztok o koncentraci 0,35 g/l) (Penta, Chrudim, ČR). Pro druhou fázi extrakce, při níž získá komplex činidla s anionaktivním tenzidem modré zbarvení, byl použit roztok methylenové modři (0,35 g/l) ve zředěné kyselině sírové (0,12M, připravena z koncentrované H₂SO₄, Penta, Chrudim, ČR).

Roztok tetraboritanového pufru, jenž v první dělicí nálevce udržuje při extrakci zásadité pH a omezuje tak rušivý vliv látek bílkovinného charakteru (zabraňuje jejich vazbě do komplexu s anionaktivními tenzidy), byl připraven z 11,5 g tetraboritanu sodného (Penta, Chrudim, ČR) a 1,6 g hydroxidu sodného (Penta, Chrudim, ČR) rozpuštěním v deionizované vodě a doplněním na objem 1 l).

3.5. KČOV Slavošovice

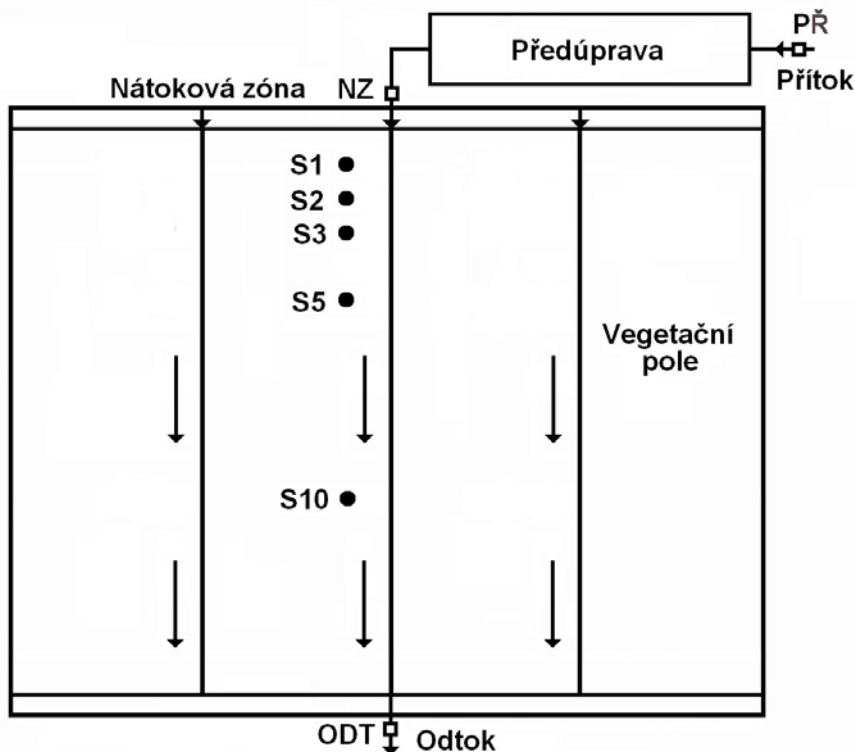
3.5.1. Popis objektu KČOV Slavošovice

Kořenová čistírna odpadních vod (KČOV) ve Slavošovicích byla uvedena do provozu v srpnu roku 2001. Byla vybudována u obce Slavošovice (15 km východně od Českých Budějovic, v nadmořské výšce 480 m n. m.), do té doby postrádající čistírnu komunálních odpadních vod. Vedle své základní funkce slouží KČOV Slavošovice také pro studium procesů, jež se podílejí na odbourávání látek obsažených v odpadní vodě.

KČOV Slavošovice lze klasifikovat jako umělý mokřad s podpovrchovým horizontálním tokem. Dvojice jejích vegetačních polí je osázena rákosem obecným (*Phragmites australis* (Cav.), Trin. ex. Steudel), sklon dna činí 1%. Ostatní parametry kořenové čistírny jsou uvedeny v tabulce 1. Jedno vegetační pole slouží ke studiu biologických a chemických procesů souvisejících s úpravou odpadní vody. Vegetační pole KČOV byla vybudována na lokalitě s přirozeným jílovým podložím zamezujícím průsaku odpadní vody do okolního půdního prostředí i vstupu balastních vod do systému. Lože vegetačních polí je vyplněno v nátokové a odtokové zóně hrubým kamenivem (5 - 10 cm), v hlavní části jemným štěrkem (1 až 2 cm).

Pro případ přívalových srážek je KČOV opatřena dešťovým odlehčovačem. Komunální odpadní voda je při průtoku čistírnou nejprve na česlech a v horizontálním lapáku písku zbavena hrubých nečistot, následně vstupuje do usazovací šterbinové nádrže, kde dochází k sedimentaci jemnějších částic a k částečnému odbourání znečištění. Poté je protékající voda rovnoměrně rozvedena do dvou vegetačních polí, kde dochází k jejímu čištění. Systém pro odvod upravené vody ústí do nedalekého potoka. Před vybudováním KČOV byla obecní odpadní voda vypouštěna do zmíněného potoka bez úprav, často doprovázena příslušným komunálním odpadem.

Přes vegetační pole vedou v podélném směru (od nátokové zóny k zóně odtokové) tři lávky zajišťující přístup k místům odběru vzorků (obrázek 4). Ve vzdálenostech 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10 a 13 m od nátokové zóny jsou do šterkového lože umělého mokřadu (do hloubky 60 cm) zapuštěny perforované trubky, z nichž jsou odebírány vzorky intersticiální vody pro analýzu. Uvnitř těchto trubek jsou rovněž prováděna měření fyzikálně-chemických veličin, například redoxního potenciálu (E) či teploty.



Obrázek 4: Schéma vegetačního pole KČOV Slavošovice s vyznačením míst odběru vzorků

3.5.2. Parametry KČOV Slavošovice

Základní parametry KČOV ve Slavošovicích a jejích vegetačních polí jsou uvedeny v tabulce 1.

Tabulka 1: Parametry KČOV Slavošovice

| Vegetační pole osázena rákosem obecným (<i>Phragmites australis</i>) | |
|--|---------|
| Délka vegetačního pole (m) | 17 |
| Šířka vegetačního pole (m) | 22 |
| Hloubka vegetačního pole (m) | 0,9 |
| Plocha vegetačního pole (m ²) | 374 |
| Počet vegetačních polí | 2 |
| Počet ekvivalentních obyvatel (EO) ^{a)} | 150 |
| Počet obyvatel připojených na kanalizační síť | 60 - 80 |
| Plocha vegetačního pole na 1 EO (m ²) | 5 |
| Hrubost substrátového štěrku (cm) | 1 - 2 |
| Hrubost štěrku v nátokové a odtokové zóně (cm) | 5 - 10 |
| Průměrná doba zdržení vody (dny) | 9,8 |

^{a)} Ekvivalentní obyvatel (1EO) je definován produkcí látkového znečištění 60g BSK₅ (biochemická spotřeba kyslíku při procesu rozkladu organického znečištění za 5 dnů v temnu a při teplotě 20°C) za den.

3.6 Odběr vzorků

Vzorky odpadní vody pro stanovení anionaktivních tenzidů byly odebírány jednou měsíčně od dubna do listopadu roku 2007. Odpadní voda byla vzorkována na přítoku do KČOV - na česlech (PŘ), z nátokové zóny po předčištění (NZ), na odtoku z KČOV (ODT) a z vybraných míst řezu vedeného středem vegetačního pole od nátoku k odtoku. Vzorky vody odebírané v profilu vegetačního pole byly odebírány z hloubky 50 cm pod povrchem štěrkového lože. Jednotlivá vzorkovací místa se nacházela 1, 2, 3, 5 a 10 m od nátokové zóny umělého mokřadu (v rámci bakalářské práce označováno jako vzorky S1, S2, S3, S5 a S10).

Vzorkovaná voda byla v profilu vegetačního pole odebírána pomocí plastové trubice pro odběr kapalných vzorků o délce 75 cm do plastových lahvíček o objemu 100 ml. Každá lahvička byla vždy kompletně zaplněna vzorkem po zátku a pečlivě uzavřena. Téhož dne byly vzorky v laboratoři filtrovány přes analytické sítko o průměru oka 0,1 mm (Retsch[®], Haan, SRN). Filtrace zajistila odstranění mechanických nečistot, které se mohly dostat při odběru vzorku do vzorkovnice společně s vodou (např. zbytky odumřelých těl mokřadní vegetace). Vzorky byly uchovávány v temnu v chladničce za teploty 4°C a nejpozději do 3 dnů po jejich odběru bylo provedeno stanovení anionaktivních tenzidů.

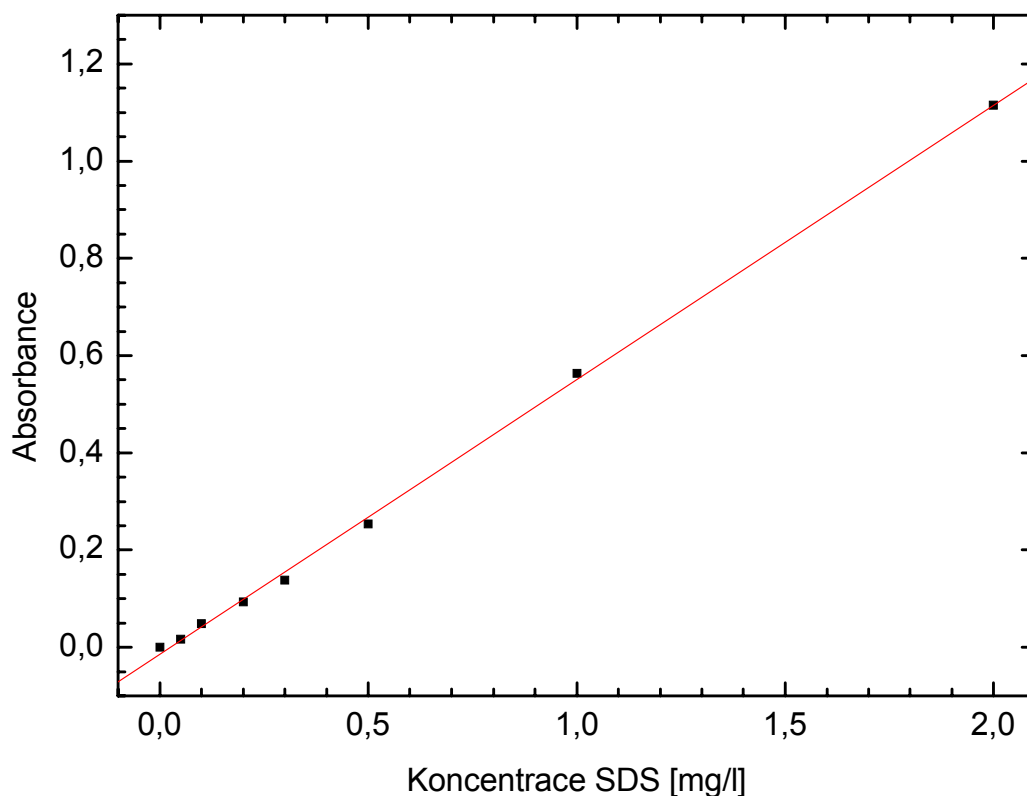
4. Výsledková část a diskuze

4.1 Validace metody

4.1.1 Kalibrace

Kalibrace byla proměřena za využití sady kalibračních roztoků o známé koncentraci, připravených ze zásobního roztoku standardu (SDS, 100 mg/l). Koncentrace kalibračních roztoků byly zvoleny tak, aby jimi vymezený interval v sobě zahrnoval hodnoty koncentrací anionaktivních tenzidů, které lze očekávat ve vzorcích odpadní a intersticiální vody z KČOV Slavošovice.

Z analýzy získaných výsledků vyplývá, že v proměřovaném intervalu koncentrací standardu je závislost absorbance na koncentraci SDS lineární. Zjištěný *korelační koeficient lineární regrese* je roven 0,99955. Vypočtená hodnota koeficientu A je -0,00895, hodnota koeficientu B (směrnice kalibrační přímky) činí 0,55642. Kalibrační závislost je znázorněna na obrázku č. 5.



Obrázek 5: Spektrofotometrické stanovení anionaktivních tenzidů – kalibrace

4.1.2 Správnost metody

Správnost analytické metody byla určena jako výtěžnost pomocí tzv. *metody spikovaných vzorků*. Při stanovení správnosti byl do několika již proměřených vzorků odpadní vody přidán roztok standardu o přesně známém objemu a koncentraci. Naměřená koncentrace vzniklých spikovaných vzorků byla porovnána s předpokládanou, získanou výpočtem ze známých hodnot objemu a koncentrace již proměřeného vzorku odpadní vody a hodnot objemu a koncentrace přidaného roztoku standardu. Zjištěná správnost metody, vyjádřená jako poměr změřené a očekávané koncentrace spikovaných vzorků, činí 98,61%.

4.1.3 Přesnost metody

Přesnost metody byla stanovena jako *opakovatelnost*, pomocí desetkrát co nejtěsněji za sebou provedeného měření absorbance kalibračního standardu o koncentraci 0,5 mg/l. Zjištěná opakovatelnost, vyjádřená jako *relativní směrodatná odchylka*, činí 4,7%.

4.1.4 Mez detekce

Mez detekce (LOD, limit of detection) byla stanovena pomocí opakovaného měření signálu (absorbance) nulového vzorku (blanku), jako koncentrace analytu, které odpovídá signál rovný trojnásobku směrodatné odchylky signálu nulového vzorku (3σ - kritérium). Zjištěná hodnota meze detekce pro stanovení anionaktivních tenzidů je 0,04 mg/l.

4.1.5 Mez stanovitelnosti

Mez stanovitelnosti (LOQ, limit of quantification) byla určena pomocí opakovaného měření signálu (absorbance) nulového vzorku (blanku), jako koncentrace analytu, které odpovídá signál rovný desetinásobku směrodatné odchylky signálu nulového vzorku (10σ - kritérium). Zjištěná hodnota meze stanovitelnosti pro stanovení anionaktivních tenzidů je 0,09 mg/l.

4.1.6 Citlivost metody

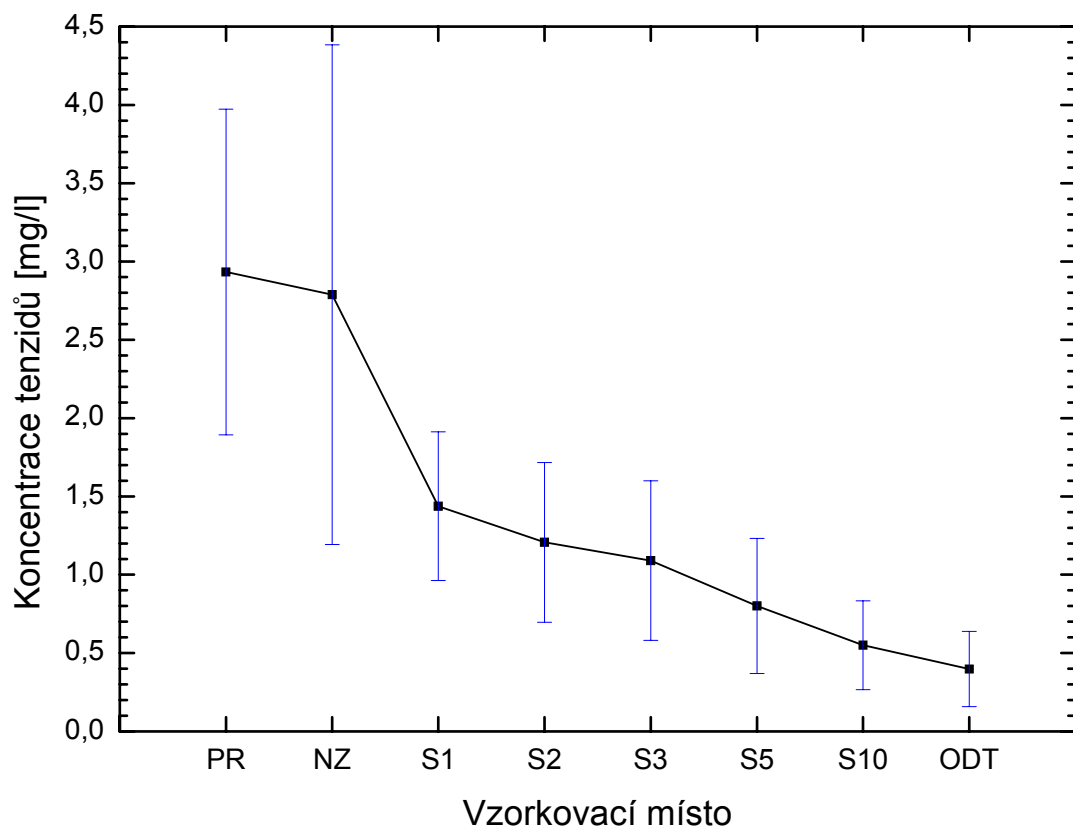
Citlivost metody je reprezentována *směrnicí lineární části kalibrační křivky*. Hodnota směrnice kalibrační přímky je rovna $0,56 \text{ mg}^{-1}$.

4.1.7 Lineární dynamický rozsah

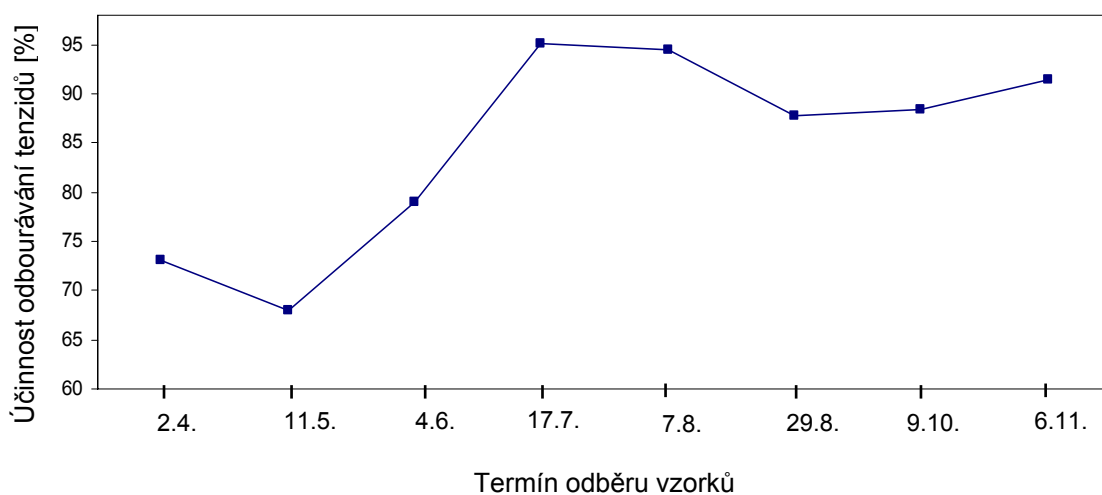
Lineární dynamický rozsah (LDR, linear dynamic range) metody činí 0,09 až $2,0 \text{ mg/l}$. Dolní mez intervalu představuje mez stanovitelnosti, horní mez intervalu byla určena experimentálně při kalibraci metody.

4.2 Koncentrace anionaktivních tenzidů ve vzorcích odpadní vody

Vzorky odpadní vody pro stanovení anionaktivních tenzidů byly odebírány jednou měsíčně od dubna do listopadu roku 2007. Následující grafy (obrázky 6 a 7) ukazují průměrné koncentrace tenzidů v jednotlivých místech odběru vzorků a změny účinnosti odstraňování anionaktivních tenzidů z odpadní vody ve vegetačním poli umělého mokřadu v průběhu roku. Účinnost odbourávání je vyjádřena jako podíl odstraněných tenzidů a je udávána v procentech.



Obrázek 6: Průměrné koncentrace anionaktivních tenzidů v jednotlivých místech odběru vzorků za rok 2007



Obrázek 7: Účinnost odbourávání anionaktivních tenzidů ve vegetačním poli KČOV v jednotlivých termínech odběru vzorků

4.3 Diskuze výsledků

Pro posouzení vnějších podmínek, které mohou ovlivňovat odbourávání anionaktivních tenzidů, byly hledány souvislosti mezi hodnotami účinnosti odbourávání anionaktivních tenzidů ve vegetačním poli umělého mokřadu zjištěnými v jednotlivých termínech odběru vzorků a hodnotami průtoku (přítok do KČOV), teploty vody a redoxního potenciálu (E). Teplota vody a oxidačně-redukční potenciál byly vždy měřeny na přítoku do KČOV a ve vegetačním poli ve vzdálenostech 1 a 10 m od hrany nátokové zóny v hloubce cca 10 cm.

Tabulka 2: Hodnoty průtoku odpadní vody (přítok), teploty vody a redoxního potenciálu v jednotlivých termínech odběru vzorků

| termín odběru vzorků | 2.4. | 11.5. | 4.6 | 17.7. | 7.8. | 29.8. | 9.10. | 6.11. |
|----------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| přítok [l/s] | 0,038 | 0,248 | 0,288 | 0,146 | 0,114 | 0,153 | 0,137 | 0,016 |
| t (přítok) [°C] | 9,2 | 11,4 | 13,9 | 20,6 | 17,5 | 16,3 | 13,3 | 8,5 |
| t (1m od NZ) [°C] | 6,2 | 11,2 | 14,7 | 15,6 | 15,9 | 15,3 | 10,8 | 6,9 |
| t (10m od NZ) [°C] | 5,6 | 11,2 | 14,7 | 15,1 | 14,4 | 14,2 | 9,9 | 6,3 |
| E (přítok) [mV] | 75 | -40 | 303 | -69 | 36 | 215 | 248 | -81 |
| E (1m od NZ) [mV] | -3 | -61 | 4 | -57 | -82 | -76 | -96 | -134 |
| E (10m od NZ) [mV] | 83 | 6 | 189 | 64 | 76 | 47 | 23 | 19 |
| rozdíl $E(10m)-E(1m)$ [mV] | 86 | 67 | 185 | 121 | 158 | 123 | 119 | 153 |

4.3.1 Vliv průtoku vody na přítoku do KČOV a její teploty na účinnost odbourávání anionaktivních tenzidů

Hodnoty průtoku odpadní vody na přítoku do KČOV, teploty a oxidačně-redukčního potenciálu v jednotlivých termínech odběru vzorků byly shrnuty v tabulce 2.

Nejvyšší hodnoty účinnosti odbourávání anionaktivních tenzidů byly zjištěny v červenci (17.7.2007) a v srpnu (7.8.2007). V těchto termínech byly zároveň naměřeny v rámci celého měření nejvyšší teploty vody. V srpnu (7.8.2007) byly na přítoku a v nátokové zóně naměřeny absolutně nejvyšší koncentrace anionaktivních tenzidů, o více než 90% vyšší ve srovnání s hodnotami získanými v jiných měsících sledovaného období, hodnota průtoku vody byla o více než 50% nižší než v případě hodnot z května (11.5.)

a června (4.6.), kdy bylo dosaženo výrazně nižších hodnot účinnosti odbourávání anionaktivních tenzidů.

Nejnižší účinnosti odbourávání anionaktivních tenzidů (ve srovnání s letním obdobím asi o 20% nižší) byly zjištěny v dubnu (2.4.), květnu (11.5.), a červnu (4.6.). V červnu a květnu byly naměřeny nejvyšší průtoky vody na přítoku do KČOV, více než dvojnásobné oproti červencovým a srpnovým hodnotám. Teplota vody v místech odběru vzorků byla o několik stupňů nižší ve srovnání s červencovými a srpnovými hodnotami. V dubnu byly teploty vody celkově nejnižší za celou dobu měření a průtok zjištěný na přítoku byl mimořádně nízký.

V listopadu se teploty vody pohybovaly na úrovni teplot naměřených v dubnu, byly celkově o několik stupňů nižší než v předchozích podzimních měsících. Hodnota průtoku se blížila hodnotě průtoku naměřeného v dubnu, stejně tak se naměřené koncentrace tenzidů na přítoku od sebe příliš nelišily. Avšak účinnost odbourávání anionaktivních tenzidů v listopadovém období byla výrazně bližší hodnotám získaným v srpnu a červenci, byla dokonce o několik procent vyšší než v předchozím podzimním období.

Z výše uvedených skutečností lze vyvodit několik závěrů:

- Za předpokladu, že je hladina vody v KČOV v daném časovém období udržována ve stálé výšce, vysoká hodnota přítoku vody přináší kratší dobu, po kterou mohou být anionaktivní tenzidy odbourávány a celkově snižuje účinnost odstraňování anionaktivních tenzidů z odpadní vody uvnitř KČOV.

- Vyšší teplota vody má pozitivní vliv na účinnost odstraňování anionaktivních tenzidů z odpadní vody uvnitř KČOV.

- Vzájemné srovnání listopadových a dubnových hodnot účinnosti odstraňování anionaktivních tenzidů z odpadní vody a podmínek, za nichž byla dosažena, ukazuje na sezónní charakter čistících schopností KČOV, jenž může být dán do souvislosti s biologickou povahou mechanismů zodpovědných za čištění odpadní vody a také se stavem mokřadní vegetace zodpovědné za aeraci vegetačního pole KČOV.

4.3.2 Vztah redoxního potenciálu k procesům odbourávání anionaktivních tenzidů v KČOV

Redoxní potenciál (E) je měřítkem oxidačně-redukčních vlastností prostředí; vyjadřuje schopnost prostředí přijmout nebo poskytnout elektrony. V praxi se určuje jako rovnovážný potenciál indikační elektrody z ušlechtilého kovu (Pt) vztažený obvykle ke standardní vodíkové elektrodě (Pitter 1981). Takto byl redoxní potenciál měřen rovněž v rámci této práce.

Odbourávání anionaktivních tenzidů jako organických sloučenin je spojeno s redukcí látek, jež mohou sloužit jako terminální akceptory elektronů při mikrobiální respiraci. V souvislosti s odbouráváním anionaktivních tenzidů a dalšími procesy probíhajícími v umělém mokřadu by bylo možné na místech v profilu vegetačního pole KČOV s vyšší koncentrací anionaktivních tenzidů očekávat nižší hodnoty redoxního potenciálu ve srovnání s místy, kde je koncentrace anionaktivních tenzidů nižší.

Výsledky měření redoxních potenciálů (tabulka 2) ukazují, že redoxní potenciál $E(1m)$ změřený v místě vzdáleném 1m od nátokové zóny byl pokaždé výrazně nižší než redoxní potenciál $E(10m)$ naměřený v místě vzdáleném 10 m od nátokové zóny. Redoxní potenciál $E(1m)$ byl naměřen poblíž vzorkovacího místa S1, kde byla současně vždy stanovena nejvyšší koncentrace tenzidů. Redoxní potenciál $E(10m)$ byl naměřen poblíž vzorkovacího místa S10, kde byly pokaždé naměřeny nejnižší koncentrace tenzidů v rámci všech míst odběru vzorků uvnitř vegetačního pole. Zjištěné hodnoty redoxního potenciálu jsou v souladu s předpokladem, že na vzorkovacích místech s vyšší koncentrací anionaktivních tenzidů dojde v rámci mikrobiálních procesů k redukcí většího množství látek, jež slouží jako terminální akceptory elektronů, což se ve výsledku projeví naměřením nižšího redoxního potenciálu. Kyslík zaváděný do mokřadu prostřednictvím aerace přes kořeny vegetace je zde okamžitě spotřebován aerobními mikroorganismy; anaerobní mikroorganismy následně využívají další terminální akceptory elektronů při své respiraci (viz kap. 2.5).

Srovnáme-li rozdíly hodnot redoxních potenciálů $E(10m) - E(1m)$ naměřených v jednotlivých daných termínech odběru vzorků s hodnotami účinnosti odstraňování anionaktivních tenzidů (tabulka 2), zjistíme, že v dubnu a květnu, kdy byly účinnosti nejnižší ze všech měsíců v průběhu roku, byla zjištěna také nižší hodnota rozdílu $E(10m) - E(1m)$. Tento jev je v souladu

s předpokladem, že pro odbourání většího množství tenzidů (a tedy dosažení vyšší účinnosti jejich odstraňování z odpadní vody) je žádoucí přítomnost gradientů redoxního potenciálu uvnitř systému (důsledek aerace rákosového pole prostřednictvím vegetace).

Ve srovnání s dubnovými a květnovými hodnotami byl ve všech ostatních měsících rozdíl hodnot obou redoxních potenciálů výrazně vyšší, stejně jako samotná účinnost odbourávání anionaktivních tenzidů. Srovnáme-li však rozdíly redoxních potenciálů E(10m) a E(1m) naměřené při odběrech vzorků od června do listopadu s příslušnými hodnotami účinnosti odbourávání tenzidů, zjistíme, že zde tato úměrnost pro všechny případy neplatí.

Z výše uvedených skutečností lze vyvodit několik závěrů:

- Hodnota redoxního potenciálu naměřeného v místě odběru vzorků, kde byla stanovena vyšší koncentrace anionaktivních tenzidů (S1), byla pokaždé výrazně nižší než hodnota redoxního potenciálu naměřeného v místě odběru vzorků s nižší koncentrací anionaktivních tenzidů (S10), což je v souladu s předpokladem, že v prostředí s vyšší koncentrací biodegradovatelných anionaktivních tenzidů (obecně s vyšší koncentrací organických látek a nutrientů) se budou systémy, které mohou sloužit v rámci respirace anaerobních mikroorganismů jako terminální akceptor elektronů, nacházet ve své redukované formě.

- Rozdíl redoxních potenciálů naměřených mezi místy odběru vzorků S1 a S10 (gradient redoxního potenciálu v profilu vegetačního pole) vypovídá o celkové účinnosti odbourávání anionaktivních tenzidů v KČOV jen částečně, snížení koncentrace oxidovaných forem látek, jež mohou sloužit jako terminální akceptor elektronů, a s tím související snížení hodnoty redoxního potenciálu může být dáno také přítomností celé řady dalších látek, na jejichž degradaci se mikroorganismy podílejí.

- Nezanedbatelný vliv na množství kyslíku přiváděného do mokřadu a s ním související oxidačně-redukční procesy a rovněž hodnotu redoxního potenciálu má stav mokřadní vegetace, intenzita procesu aerace a také rychlost samotné difúze kyslíku, resp. změny v její rychlosti podle rozdílů v teplotě vody a vzduchu.

4.3.3. Účinnost odbourávání anionaktivních tenzidů v klasické mechanicko-biologické čistírně odpadních vod

Vzorky odpadní vody pro stanovení účinnosti odbourávání anionaktivních tenzidů v klasické čistírně byly odebírány v čistírně odpadních vod v Táboře. Jedná se o mechanicko-biologickou čistírnu odpadních vod (ČOV) konstruovanou zejména pro odstraňování dusíku a fosforu. Čistírna je projektovaná pro 150 000 ekvivalentních obyvatel (EO), v současné době je k ní připojených kolem 75 000 EO. Doba zdržení vody v čistírně je zhruba 1 den.

Koncentrace anionaktivních tenzidů na jednotlivých odběrových místech ČOV byla stanovena stejným způsobem jako v případě vzorků z KČOV Slavošovice. Pro výpočet účinnosti odbourávání anionaktivních tenzidů byly využity hodnoty koncentrací anionaktivních tenzidů získané pro vzorky odebrané na přítoku a odtoku odpadní vody (tabulka 3).

Tabulka 3: Koncentrace anionaktivních tenzidů a účinnost jejich odbourávání v ČOV Tábor

| termín odběru | 19.2.2008 | 25.2.2008 | 3.3.2008 |
|-----------------------------------|-----------|-----------|---------------------|
| přítok-koncentrace tenzidů [mg/l] | 3,82 | 2,93 | 1,74 |
| odtok-koncentrace tenzidů [mg/l] | 0,12 | 0,12 | ~0,06 ^{a)} |
| účinnost odbourávání [%] | 96,86 | 95,90 | 96,55 |

^{a)} získaná hodnota koncentrace se nachází pod hodnotou meze stanovitelnosti

4.3.4. Srovnání účinnosti odbourávání anionaktivních tenzidů v klasické mechanicko-biologické čistírně odpadních vod a KČOV

Průměrná účinnost odbourávání anionaktivních tenzidů v KČOV za celé sledované období činila přibližně 85%. Účinnost odbourávání anionaktivních tenzidů však vykazovala sezónní charakter, nejnižší zjištěná hodnota účinnosti odbourávání činila 68%. Je však třeba poznamenat, že se z vegetačního pole KČOV v důsledku evapotranspirace ubude velký objem vody. Objem vody vytékající za jednotku času z umělého mokřadu je v důsledku toho nezanedbatelně nižší než objem vody do mokřadu za jednotku času přitékající. Důsledkem toho je snížení objemu vody k množství tenzidů, jež se ve

vegetačním poli nachází. Při stanovení koncentrace tenzidů jsme tedy stanovovali na odtoku více koncentrovaný roztok anionaktivních tenzidů. Při daném způsobu výpočtu jsme následkem toho dospěli k nižší hodnotě účinnosti odbourávání anionaktivních tenzidů, než jaká ve skutečnosti je.

Klasické ČOV jsou projektovány na stabilní vysokou účinnost odbourávání sloučenin dusíku, fosforu a organického znečištění. Zjištěná průměrná účinnost odbourávání anionaktivních tenzidů jako organických látek za sledované období činila přibližně 96%.

5. Závěr

- získané charakteristiky metody stanovení anionaktivních tenzidů (AT) ukázaly, že použitá metoda je vhodná pro jejich rutinní stanovení
- pravidelné monitorování prokázalo schopnost KČOV účinně odstraňovat z komunální odpadní vody AT
- průměrná účinnost odbourávání AT ve sledovaných měsících činila přibližně 85%
- byla nalezena souvislost mezi účinností odbourávání anionaktivních tenzidů a jednotlivými měřenými relevantními parametry KČOV

6. Literatura

Armstrong J., Armstrong W. (1990): v knize *Constructed Wetlands in Water Pollution Control* (Cooper P. F., Findlater B. C., eds.), str. 529-534. Pergamon Press. Oxford.

Armstrong W., Armstrong J., Beckett P. M. (1990): v knize *Constructed Wetlands in Water Pollution Control* (Cooper P. F., Findlater B. C., eds.), str. 41-51. Pergamon Press. Oxford.

Armstrong W., Armstrong J., Beckett P. M., Justin S. H. F. W. (1991): v knize *Plant Life under Oxygen Deprivation* (Jackson M. B., Davies D. D., Lambers H., eds.), str. 283-302. SPB Academic Publishing. Hauge.

Bartuška K., Svoboda E. (1993): Molekulová fyzika a termika. Galaxie. Praha.

Bastian R. K. (ed.) (1993): *Constructed Wetlands for Wastewater Treatment and Wildlife Habitat. 17 Case Studies.* United States Environmental Protection Agency. EPA 832-R-93-005. Municipal Technology Branch. Washington, DC.

Bavor H. J., Mitchel D. S. (eds.) (1994): *Wetland Systems for Water Pollution Control (Proceedings of the 3rd Internat. Conf.).* Water Science and Technology **29**, 4.

Belmont M. A., Ikonomou M., Metcalfe C. D. (2006): Presence of nonylphenol ethyloxate surfactants in a watershed in central Mexico and removal from domestic sewage in a treatment wetland. *Environmental Toxicology and Chemistry* **25**, 1.

Belmont M. A., Metcalfe C. D. (2003): Feasibility of using ornamental plants (*Zantedeschia aethiopica*) in subsurface flow treatment wetlands to remove nitrogen, chemical oxygen demand and nonylphenol ethyloxylate surfactants-a laboratory-scale study. *Ecological Engineering* **21**, 233.

Blackburn M. A., Kirby S. J., Waldock M.J. (1999): Concentrations of Alkylphenol Polyethoxylates Entering UK Estuaries. *Marine Pollution Bulletin* **38**, 109.

Brix H. (1993): v knize *Constructed Wetlands for Water Quality Improvement* (Moshiri G. A., ed.), str. 9-22 a 391-398. CRC Press. Boca Raton. Florida.

Cooper P. F., Findlater B. C. (eds.) (1990): *Constructed Wetlands in Water Pollution Control.* Pergamon Press. Oxford.

- Česká norma ČSN EN 903 (757534) (1996):** Stanovení aniontových tenzidů methylenovou modří (MBAS) (ISO 7875-1:1984 modifikovaná). Český normalizační institut. Praha.
- Diáková K., Holcová V., Šíma J., Dušek J. (2006):** The distribution of iron oxidation states in a constructed wetland as an indicator of its redox properties. *Chemistry & Biodiversity* **3**, 1288.
- Doškářová Š. (2002):** Validace metod v laboratořích OHS Karviná. Ve sborníku Zajištění kvality analytických výsledků. 2 Theta. Český Těšín.
- Eatone A. D., Closeri L. S., Greenberg A. E. (1995):** Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. APHA AWWWA WEF. American Public Health Association. Washington.
- Field J. A., Reed R.L. (1996):** Nonylphenol Polyethoxy Carboxylate Metabolites of Nonionic Surfactants in U. S. Paper Mill Effluents, Municipal Sewage Treatment Plant Effluents and River Waters. *Environmental Science and Technology* **30**, 3544.
- Gerátová L. (2004):** Přeměny uhlíku v umělém mokřadu využívaném k čištění odpadních vod. Diplomová práce. Jihočeská Univerzita v Českých Budějovicích. České Budějovice.
- Hammer D. A. (1989):** Constructed Wetlands for Wastewater Treatment. Lewis Publishers. Chelsea. Michigan.
- Hally J. (2002):** Prací prostředky, životní prostředí a environmentální výchova. Dostupné z URL: <<http://www.csdpa.cz/prednaskyaskriptaCZ.htm>> [cit. 22.8.2007].
- Holcová V. (2007):** Stanovení doby zdržení vody v umělém mokřadu v souvislosti s vlivem vegetačního pokryvu. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích. České Budějovice.
- Horáková M., Lischke P., Grünwald A. (1986):** Chemické a fyzikální metody analýzy vod. Státní nakladatelství technické literatury. Praha.
- Huang Y., Latorre A., Barceló D., García J., Aguirre P., Mujeriego R., Bayona J. M. (2004):** Factors Affecting Linear Alkylbenzene Sulfonates Removal in Subsurface Flow Constructed Wetlands. *Environmental Science Technology* **38**, 2657.
- Kadlec R. H., Brix H. (eds.) (1995):** Wetland System for Water Pollution Control (Proceedings 4th Internat. Conf.). *Water Science and Technology* **32**, No. 3.

- Kadlec R. H., Knight R. L. (1996):** Treatment Wetlands. Lewis Publishers. Boca Raton. Florida.
- Mitsch W. J., Gosselink J. G. (2000):** Wetlands. John Wiley & Sons. New York.
- Moshiri G. A. (ed.) (1993):** Constructed Wetlands for Water Quality Improvement. CRC Press/Lewis Publishers. Boca Raton. Florida.
- Němcová I., Čermáková L., Rychlovský P. (1997):** Spektrometrické analytické metody I. Vydavatelství Karolinum. Praha.
- Pišťěková M., Blažková H. (2005):** v knize (sborníku) *Přírodní způsoby ostraňování anionaktivních tenzidů*. Sborník přednášek ze semináře Přírodní způsoby čištění vod IV. (Hyánková E., Šálek J., eds.), str. 43-48. VÚT v Brně. Brno.
- Pitter P. (1981):** Hydrochemie. SNTL. Praha.
- Ponnamperuma F. N. (1972):** The chemistry of submerged soil. *Advances in Agronomy* **24**, 29.
- Reddy K. R., Smith W. H. (ed.) (1987):** Aquatic Plants for Wastewater Treatment and Resource Recovery. Magnolia Publishing. Orlando. Florida.
- Sacco C., Pizzo A. M., Tiscione E., Burrini D., Messeri L., Lepri L., Del Bubba M. (2006):** Alkylphenol Polyethoxylate Removal in a Pilot-Scale Reed Bed and Phenotypic Characterization of the Aerobic Heterotrophic Community. *Water Environment Research* **78**, 7.
- Soto A. M., Justicia H., Wray J. W., Sonnenschein C. (1991):** p-Nonylphenol: An Estrogenic Xenobiotic Released from „Modified“ Polystyrene. *Environmental Health Perspectives* **92**, 167.
- Ševčík J. G. K. (1996):** Metodologie měření v analytické chemii. Vydavatelství Karolinum. Praha.
- Šíma J., Holcová V., Dušek J., Diáková K. (2006):** Analytické přístupy ke studiu redoxních vlastností umělého mokřadu. *Chemické listy* **100**, 911.
- Šíma J., Diáková K., Holcová V. (2007):** Redox Processes of Sulfur and Manganese in a Constructed Wetland. *Chemistry & Bioversity* **4**, 2900.
- Šmidrkal J. (1999):** Tenzidy a detergenty dnes. *Chemické listy* **93**, 421.
- Vymazal J., Brix H., Cooper P. F., Green M. B., Haberl R. (1998):** Constructed wetlands for watertreatment in Europe. Backhuys Publishers. Leiden.

Williams M. (1990): v knize *Wetlands: A Threatened Landscape*, str. 1-41.
Basil Blackwell. Oxford.

Obrazová příloha



Obrázek 7: Vegetační pole KČOV-léto



Obrázek 8: Vegetační pole KČOV-zima