



Pedagogická  
fakulta  
Faculty  
of Education

Jihočeská univerzita  
v Českých Budějovicích  
University of South Bohemia  
in České Budějovice

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích  
Pedagogická fakulta  
Katedra aplikované chemie

Bakalářská práce

# Osud vybraných těžkých kovů v umělém mokřadu

(The fate of selected heavy metals in constructed wetland)

Vypracoval: Jiří Krejsa  
Vedoucí práce: doc. RNDr. Jan Šíma, Ph.D.

České Budějovice 2018

## **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem svou bakalářskou práci vypracoval samostatně na základě vlastních zjištění, za použití pramenů uvedených v seznamu 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 Pedagogickou fakultou elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejich internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby toutéž elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledky obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích, 23. 4. 2018

Jiří Krejsa

## **Poděkování**

Tímto bych chtěl poděkovat zejména vedoucímu mé bakalářské práce panu doc. RNDr. Janu Šimovi, Ph.D., za trpělivost, ochotný přístup, odborné rady a spolupráci.

Dále bych rád poděkoval své rodině za podporu při studiu.

## **Abstrakt**

Tato práce je zaměřena na odstraňování kadmia a rtuti z odpadní vody prostřednictvím umělého mokřadu s horizontálním podpovrchovým tokem. Analyzovány byly vzorky odpadní vody, sedimentů, nadzemní a podzemní biomasy rákosu obecného (*Phragmites australis*). Průměrná koncentrace kadmia a rtuti v odpadní vodě na přítoku byla 0,10 µg/l a 0,16 µg/l a na odtoku 0,03 µg/l a 0,06 µg/l. Průměrná účinnost odstraňování kadmia a rtuti byla 64,2 % a 63,7 %. Koncentrace kadmia v nadzemní a podzemní biomase rostlin se pohybovaly v rozmezí 0,008-0,016 mg/kg a 0,042-0,081 mg/kg. Koncentrace rtuti v nadzemní a podzemní biomase rákosu byly průměrně 0,010 mg/kg a 0,008 mg/kg. Koncentrace kadmia a rtuti v sedimentech byly 0,15 mg/kg a 0,15 mg/kg ve vzdálenosti 1 m od nátokové zóny a 0,03 mg/kg a 0,10 mg/kg ve vzdálenosti 10 m od nátokové zóny. Z výsledků vyplývá, že k odstraňování kadmia a rtuti z odpadní vody docházelo zejména na začátku vegetačního pole kořenové čistírny.

## **Klíčová slova**

kadmium, rtuť, umělý mokřad, odpadní voda, atomová absorpční spektrometrie

## **Abstract**

This study is aimed at removal of cadmium and mercury from municipal wastewater using a constructed wetland with a horizontal subsurface flow. Samples of wastewater, sediments, aboveground and belowground biomass of common reed (*Phragmites australis*) were analyzed. Average concentrations of cadmium and mercury in inflow water were 0,10 µg/l and 0,16 µg/l and in outflow water 0,03 µg/l and 0,06 µg/l. Average efficiencies of cadmium and mercury removal were 64,2 % and 63,7 %, respectively. Concentrations of cadmium varied in range 0,008-0,016 mg/kg for aboveground biomass and 0,042-0,081 mg/kg for belowground biomass of common reed. Average concentrations of mercury were 0,010 mg/kg and 0,008 mg/kg for aboveground and belowground biomass, respectively. Average concentrations of cadmium and mercury in sediments were 0,15 mg/kg and 0,15 mg/kg at the distance of 1 m from inflow zone and 0,03 mg/kg and 0,10 mg/kg at the distance of 10 m from inflow zone. Results showed that both cadmium and mercury were predominantly removed from wastewater at the beginning of the wetland bed.

## **Keywords**

cadmium, mercury, constructed wetland, wastewater, atomic absorption spectrometry

## Obsah

1 Úvod.....	8
2 Literární rešerše.....	9
2.1 Charakteristika kadmia.....	9
2.1.1 Využití kadmia.....	9
2.1.2 Sloučeniny kadmia.....	9
2.1.3 Zdroje kadmia v životním prostředí.....	10
2.1.4 Toxicita kadmia.....	11
2.2 Charakteristika rtuti.....	11
2.2.1 Využití rtuti.....	12
2.2.2 Sloučeniny rtuti.....	12
2.2.3 Zdroje rtuti v životním prostředí.....	13
2.2.4 Toxicita rtuti.....	14
2.3 Umělé mokřady.....	15
2.3.1 Klasické uspořádání kořenových čistíren.....	17
2.3.2 Výhody a nevýhody KČOV.....	18
2.3.3 Procesy podílející se na odstraňování polutantů v KČOV.....	18
2.3.4 Princip odstraňování kadmia v kořenových čistírnách.....	20
2.3.5 Princip odstraňování rtuti v kořenových čistírnách.....	21
2.3.6. Odstraňování kadmia a rtuti v umělých mokřadech.....	21
3 Metodika.....	23
3.1 Použité přístroje, chemikálie, referenční materiály a další pomůcky.....	23
3.1.1 Přístroje.....	23
3.1.2 Chemikálie.....	23
3.1.3 Referenční materiály.....	24
3.1.4 Další pomůcky.....	24
3.2 Popis kořenové čistírny Slavošovice.....	24
3.3 Popis odběrových míst.....	25
3.4 Odběr a zpracování vzorků.....	25
3.5 Atomová absorpční spektroskopie.....	27
3.5.1 Elektrotermická atomizace (ET-AAS).....	27

3.5.2 Popis AMA – 254 .....	28
3.5.3 Charakteristiky metod stanovení kadmia a rtuti .....	28
3.6 Vlastní měření .....	29
3.6.1 Stanovení kadmia .....	29
3.6.2 Stanovení rtuti .....	30
4 Výsledky a diskuze .....	31
4.1 Stanovení kadmia v odpadní vodě .....	31
4.2 Stanovení rtuti v odpadní vodě .....	33
4.3. Stanovení kadmia v sedimentech .....	35
4.4 Stanovení rtuti v sedimentech .....	36
4. 5 Stanovení kadmia v biomase rákosu obecného .....	37
4.6 Stanovení rtuti v biomase rákosu obecného .....	38
5 Závěr .....	40
6. Seznam použité literatury .....	41
6.1 Odborné publikace .....	41
6.2 Další zdroje .....	44

# 1 Úvod

Tato práce se zabývá monitorováním kadmia a rtuti v odpadní vodě, sedimentech a mokřadních rostlinách v kořenové čistírně odpadních vod ve Slavošovicích. Práce navazuje na diplomové práce Zuzany Pomijové (2015) a Jany Jahodové (2017), které se věnovaly odstraňování mědi a olova za využití umělého mokřadu. Odběr vzorků pro stanovení rtuti probíhal v roce 2013 a pro stanovení kadmia v roce 2016. Cílem práce je určit průměrnou účinnost odstraňování kadmia a rtuti z odpadní vody porovnáním koncentrací na přítoku a na odtoku a zhodnotit procesy, které k tomuto odstraňování vedou. Dalším cílem je porovnat chování těchto kovů v umělém mokřadu a stanovit obsah rtuti a kadmia v nadzemní a podzemní biomase rákosu obecného a ve vzorcích sedimentů odebíraných z vegetačního pole kořenové čistírny. Nejvyšší koncentrace kadmia a rtuti budou pravděpodobně ve vzorcích sedimentů odebraných ve vzdálenosti 1 m od nátokové zóny. V této části čistírny dochází k vysrážení kovů ve formě sulfidů. Dále lze předpokládat, že koncentrace obou kovů budou vyšší v podzemní biomase mokřadních rostlin než v nadzemní biomase.

Kadmium a rtuť jsou těžké kovy, které mají toxické účinky pro člověka i pro vodní organismy. V případě rtuti hrozí i nebezpečí bioakumulace v potravním řetězci. Je tedy žádoucí koncentrace těchto kovů monitorovat a případně je z odpadní vody odstraňovat.

Na území České republiky se umělé mokřady využívají k čištění odpadních vod od roku 1989. Umělé mokřady jsou konstruovány tak, aby při čištění odpadní vody probíhaly obdobné procesy, jako probíhají v přirozených mokřadech. Na našem území se nejčastěji využívají umělé mokřady s horizontálním podpovrchovým tokem, které jsou osázeny mokřadními rostlinami v propustném substrátu. Kořenové čistírny slouží k odstraňování organických látek, nerozpuštěných tuhých látek, mikrobiálního znečištění a těžkých kovů. Mezi hlavní výhody kořenových čistíren patří nízké provozní náklady, nenáročnost obsluhy, malá náročnost na speciální vybavení a technologie a zachování přirozeného vzhledu krajiny. Kořenové čistírny odpadních vod jsou vhodné zejména pro malé obce a individuální sídla, protože vyžadují poměrně velkou plochu.



## 2 Literární rešerše

### 2.1 Charakteristika kadmia

Kadmium bylo objeveno v roce 1817, ale komerčně se začalo využívat až na konci 19. století (Huff et al., 2007). Jedná se o lesklý bílý tažný kov, který na vzduchu pomalu oxiduje a ztrácí lesk. Kadmium je prvkem II. B skupiny společně se zinkem a rtutí. Od zinku se chemicky odlišuje svou menší reaktivností (Pavelka a Schütz, 1974). V přírodě se kadmium nejčastěji vyskytuje v zinkových rudách a v menší míře také v rudách olova či mědi. Samostatnými minerály kadmia jsou greenockit ( $\text{CdS}$ ), otavit ( $\text{CdCO}_3$ ) a monteponit ( $\text{CdO}$ ). V současnosti se kadmium nejčastěji vyrábí elektrolyticky, společně s elektrolytickým získáváním zinku. Největší produkce kadmia je v Číně, Japonsku, Jižní Koreji a Kazachstánu (Huff et al., 2007).

#### 2.1.1 Využití kadmia

V minulosti se kadmium využívalo jako pigment v barvách (ve formě  $\text{CdS}$ ), v amalgámových zubních plombách a během 2. světové války jako náhražka za cín. V současnosti se naprostá většina kadmia používá v bateriích (81 %). Dále se využívá v pigmentech, při ochranném pokovení, jako příměs ve slitinách nebo jako stabilizátor v plastech (Huff et al., 2007).

#### 2.1.2 Sloučeniny kadmia

##### Oxid kademnatý - $\text{CdO}$

Vyrábí se syntézou přímo z prvků. Může být zelenožlutý, hnědý, červený, nebo téměř černý, což závisí na tepelném zpracování. Využívá se při smaltování, v dekorativních sklech, v Ni-Cd akumulátorech a také jako katalyzátor pro řadu hydrogenačních a dehydrogenačních reakcí (Greenwood a Earnshaw, 1993).

##### Hydroxid kademnatý – $\text{Cd(OH)}_2$

Má bílou barvu a vyrábí se srážením po přidání zásad do vodného roztoku kademnatých solí. Využití nachází stejně jako  $\text{CdO}$  při smaltování a v Ni-Cd akumulátorech. Působením koncentrovaných hydroxidů alkalických kovů vnikají hydroxokademnatany -  $[\text{Cd(OH)}_4]^{2-}$  (Greenwood a Earnshaw, 1993).

### **Chlorid kademnatý – CdCl<sub>2</sub>**

Získává se zahříváním kadmia v proudu chlorovodíku nebo oxidu kademnatého v proudu chloru. Je dobře rozpustný ve vodě. Ochotně tvoří komplexní ionty, např.  $[\text{CdCl}_4]^{2-}$  (Pavelka a Schütz, 1974). Využívá se pro přípravu CdS, galvanické pokovování, výrobu pigmentů a výbojek (Huff et al., 2007).

### **Sulfid kademnatý – CdS**

Vyrábí se srážením z okyseleného roztoku kademnatých solí sirovodíkem. Používá se jako žlutý pigment (Pavelka a Schütz, 1974).

### **Síran kademnatý – CdSO<sub>4</sub>**

Získává se rozpouštěním kadmia nebo jeho uhličitanu ve zředěné kyselině sírové. Využívá se jako výchozí surovina pro výrobu CdS, nebo k přípravě kadmiových galvanických lázní (Pavelka a Schütz, 1974).

### **Dusičnan kademnatý – Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>**

Připravuje se rozpouštěním kadmia ve zředěné kyselině dusičné (Pavelka a Schütz, 1974). Používá se především k barvení skla a porcelánu (Huff et al., 2007).

## **2.1.3 Zdroje kadmia v životním prostředí**

Kadmium je polutant průmyslového i environmentálního původu. Každý rok se do životního prostředí uvolní přibližně 30 kt kadmia, přičemž 4-13 kt pochází z lidské činnosti (Velíšek et al., 2014). Mezi nejvýznamnější antropogenní zdroje kontaminace patří těžba a zpracování rud zinku a olova, ve kterých je kadmium obsaženo. Dalším zdrojem je spalování fosilních paliv, odpadu a také kouření (Kafka a Punčochářová, 2002, Velíšek et al., 2014). Nelze zanedbat ani používání fosfátových hnojiv v zemědělství, která mohou obsahovat různé množství kadmia v závislosti na zemi původu (Senegal 584 mg Cd / kg P, Togo 367 mg Cd / kg P, USA 80 mg Cd / kg P, Rusko 2 mg Cd / kg P). Větší množství kadmia mohou obsahovat ryby, vnitřnosti zvířat, brambory nebo obiloviny (Šimek, 2004). Do vodního prostředí se kadmium dostává během zvětrávání, z průmyslových odpadů, z ovzduší a z půdy (Velíšek et al., 2014).

Podle Vyhlášky č. 83/2014 Sb. je stanoven limit nejvyšší mezní koncentrace kadmia 5,0 µg/l v pitné vodě.

### 2.1.4 Toxicita kadmia

Lidé přijímají kadmium zejména s potravou a inhalací částic obsahujících tento prvek pocházejících z průmyslových zplodin a cigaretového kouře. Vlivem dlouhodobé expozice dochází k ukládání kadmia zejména v játrech a ledvinách. Kadmium nemá tendenci k bioakumulaci v potravním řetězci, proto konzumace ryb nepatří mezi důležité zdroje otravy (Velíšek et al., 2014).

Při krátkodobé expozici kadmiiem inhalací z ovzduší dochází zejména k podráždění plic. Dlouhodobá expozice orálně a inhalací může způsobovat onemocnění plic, jako je dušnost, bronchitida a rakovina plic. Dále dochází k poškození ledvin, zvýšení tvorby ledvinových kamenů a nárůstu rizika rakoviny ledvin (Huff et al., 2007). Kadmium má nepříznivý vliv i na srdce, varlata, mozek a centrální nervovou soustavu. V Japonsku v šedesátých letech 20. století došlo k dlouhodobé kontaminaci rýžových polí kadmiiem z odpadních vod. Kadmium obsažené v rýži se lidem kumulovalo v játrech a ledvinách, což způsobilo proteinurii (zvýšené množství bílkovin v moči), hyperkalciurii (zvýšené vylučování vápníku močí) a nadměrné vyplavování vápníku z kostí. Následkem bylo odvápnění páteře, poškození obratlů a těžké bolesti (onemocnění Itai-itai) (Velíšek et al., 2014).

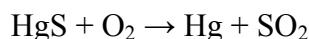
Vodní organismy jsou vůči účinkům kadmia citlivější než suchozemské. U ryb kadmium způsobuje mimo jiné deformaci páteře, snížení efektivity trávení, zmatené plavání a změnu sociálního chování. Chronická expozice rybích embryí a potěru snižuje procento vylíhnutí, způsobuje poruchy růstu a deformaci páteře. LC50 při 96h expozici je pro danio malabarské (*Danio malabaricus*) 25,0 mg/l, pro raka červeného (*Procambarus clarkii*) 2,66 mg/l (Velíšek et al., 2014).

## 2.2 Charakteristika rtuti

Rtuť je známa už od starověku. Byla nazývána „tekuté stříbro“ nebo „stříbrná voda“, odtud pochází latinský název hydrargyrum. Alchymisté ji považovali za součást kovů a nazývali ji mercurius, podle posla bohů Merkura (Pavelka a Schütz, 1974).

Rtuť je jediným kovem, který je za normálních podmínek kapalný. Je prvkem II. B skupiny společně se zinkem a kadmiiem. V přírodě se rtuť nejčastěji vyskytuje jako rumělka (cinabarit, HgS), v nepatrném množství se však vyskytuje i ryzí, v kapičkách rozptýlených v horninách. Slitiny rtuti se nazývají amalgámy. Rtuť

se připravuje tak, že se ruda rozdrťí a zkoncentruje flotací, poté se sulfid praží v proudu vzduchu (Muck, 2006).



### 2.2.1 Využití rtuti

Ve středověku se rumělka využívala jako pigment nebo k extrakci kovů amalgamací. Alchymisté považovali rtuť za klíč k transmutaci kovů na zlato a amalgámy používali ke zlacení a přípravě imitací zlata a stříbra (Greenwood a Earnshaw, 1993).

V současnosti se rtuť používá při výrobě chloru a NaOH, v elektrotechnickém a elektronickém průmyslu, např. v usměrňovačích elektrického proudu a pouličních lampách. Rtuť se dále využívá v laboratorních teploměrech, tlakoměrech a dalších přístrojích. Sloučeniny rtuti se požívají jako dezinfekční či fungicidní látky (Greenwood a Earnshaw, 1993).

### 2.2.2 Sloučeniny rtuti

#### Chlorid rtuťný – $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Chlorid rtuťný se nazývá kalomel. Připravuje se sublimací rtuti s chloridem rtuťnatým, sublimací rtuti, síranu rtuťnatého a chloridu sodného nebo srážením dusičnanu rtuťného s kyselinou chlorovodíkovou. Na světle se rozkládá na rtuť a chlorid rtuťnatý, což se projevuje šednutím (Pavelka a Schütz, 1974).

#### Chlorid rtuťnatý – $\text{HgCl}_2$

Získává se syntézou z prvků či sublimací síranu rtuťnatého s chloridem sodným. Je to bílá krystalická látka rozpustná ve vodě. Využíval se k ochraně dřeva před hnilobou, nebo v lékařství jako dezinfekční prostředek. Je prudce jedovatý. (Pavelka a Schütz, 1974).

#### Oxid rtuťnatý – $\text{HgO}$

Existuje v červené a žluté modifikaci. Červená forma se získává tepelným rozkladem  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  nebo zahříváním kovové rtuti v atmosféře  $\text{O}_2$  při 350 °C. Žlutá forma se získá srážením roztoků rtuťnatých solí přidáním zásady. Obě modifikace mají stejnou strukturu, barevný rozdíl je způsoben velikostí částic (Greenwood a Earnshaw, 1993).

### **Dusičnan rtuťný - $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$**

Připravuje se rozpouštěním nadbytku rtuti v teplé zředěné kyselině dusičné. V roztoku se snadno oxiduje. Používá se jako redukční činidlo (Pavelka a Schütz, 1974).

### **Sulfid rtuťnatý – $\text{HgS}$**

Existuje v černé a červené modifikaci. Přímou syntézou z prvků za chladu získáme černou formu, která sublimací přechází na formu červenou.  $\text{HgS}$  se využívá jako barvivo (Pavelka a Schütz, 1974).

### **Síran rtuťný – $\text{Hg}_2\text{SO}_4$**

Používá se v organické chemii jako katalyzátor. Ve vodě je málo rozpustný. Připravuje se srážením dusičnanu rtuťného zředěnou kyselinou sírovou (Pavelka a Schütz, 1974).

## **2.2.3 Zdroje rtuti v životním prostředí**

Rtuť se vyskytuje v litosféře, hydrosféře, atmosféře i biosféře. Z přirozených zdrojů se rtuť do ekosystémů dostává vulkanickou činností jako plyn, nebo v roztoku a v pevných částicích z rudy (Velíšek et al., 2014).

Rtuť se do životního prostředí dostává ve velké míře antropogenní činností. Často se vyskytuje v rudách mědi a zinku, proto je jedním z jejích nejvýznamnějších zdrojů těžba a zpracování těchto rud. Dalšími významnými zdroji rtuti jsou průmyslová výroba různých látek, hlavně chloru a  $\text{NaOH}$ , spalování fosilních paliv, produkce a spalování odpadů (Šimek, 2003). Za zmínku stojí i používání herbicidů a fungicidů v zemědělství (Kafka a Punčochářová, 2002). Mezi další zdroje rtuti patří farmaceutický průmysl, zdravotnictví, městské odpady, vyřazené baterie a výbojky (Velíšek et al., 2014).

Lidé jsou rtuti nejvíce vystaveni konzumací ryb a vodních živočichů a dále uvolňováním rtuti z amalgámových zubních výplní. Do vodních ekosystémů se rtuť dostává zejména atmosférickou depozicí (Velíšek et al., 2014).

Podle Vyhlášky č. 83/2014 Sb. je stanoven limit nejvyšší mezní koncentrace rtuti  $1,0 \mu\text{g/l}$  v pitné vodě.

## 2.2.4 Toxicita rtuti

Rtuť je jedním z nejdéle známých toxických kovů. Toxicita je ovlivněna formou, ve které se vyskytuje a délkou expozice. Rtuť se váže na thiolové skupiny bílkovin a enzymů, čímž negativně ovlivňuje jejich funkci. Rtuť dále poškozuje krevní buňky, váže se na buněčné membrány a tím inhibuje transport živin, např. transport cukru do mozkových buněk (Kafka a Punčochářová, 2002).

Elementární rtuť je nejméně toxickou formou rtuti. Po požití je často vyloučena bez dopadu na organismus (Kafka a Punčochářová, 2002).

Páry rtuti po vdechnutí rychle přecházejí do krevního oběhu a jsou transportovány do mozku. Při mírné expozici dochází k poškození centrální nervové soustavy, únavě, podrážděnosti, nespavosti, poruchám jemné motoriky a poruchám paměti. Silná expozice může způsobit vážně poškození plic a následně až smrt (Kafka a Punčochářová, 2002).

Anorganické sloučeniny rtuti jsou mírně toxické. Sloučeniny dvojmocné rtuti jsou obecně více toxické než sloučeniny rtuti jednomocné, kvůli větší rozpustnosti ve vodě a v kyselém prostředí. Anorganické sloučeniny rtuti mohou poškozovat ledviny a mohou způsobovat světloplachost, vyrážku, horečku, otoky prstů, hypersekreci potních žláz a zduření mízních uzlin. Zvláště citlivé vůči účinkům rtuti jsou děti (Kafka a Punčochářová, 2002).

Vlivem mikroorganismů může docházet k převedení anorganických forem rtuti na organické. Organokovové sloučeniny rtuti se ukládají především v ledvinách a vlasech. Jsou přibližně desetkrát toxičtější než anorganické formy rtuti. Působí zejména na centrální nervovou soustavu. Nejrozšířenější jsou sloučeniny methylrtuti, které se rozpouštějí v tucích a tam se akumulují. Organokovové sloučeniny rtuti se bioakumulují v potravním řetězci (Houserová et al., 2006). LC50 pstruha duhového (*Oncorhynchus mykiss*) je při 24 hodinové expozici anorganické rtuti 426,0 mg/l, kdežto při expozici za stejných podmínek methylrtuti je LC50 34,0 mg/l. Methylrtuť je tedy pro pstruha duhového zhruba 12,5× toxičtější než anorganická forma rtuti (Velíšek et al., 2014).

## 2.3 Umělé mokřady

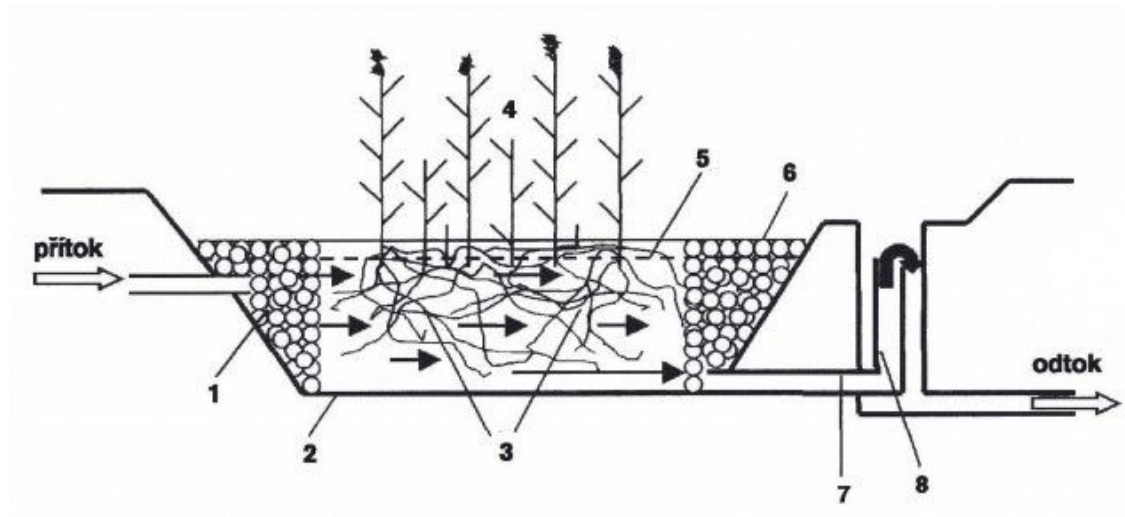
Mokřady jsou biotopy, které nejsou čistě vodní ani čistě suchozemské. Mají vlastnosti přechodného ekosystému, ale mají i své vlastní jedinečné vlastnosti. Mokřady se nacházejí na všech kontinentech s výjimkou Antarktidy a ve všech klimatických pásmech od tropů až po tundru. (Vymazal et al., 1998). Mokřady byly do druhé poloviny minulého století považovány za bezcenné biotopy, do kterých byla často nekontrolovatelně vypouštěna odpadní voda. To mělo za následek zvýšení kvality odpadní vody, ale také poškození těchto ekosystémů. Ke změně v chápání funkce přirozených mokřadů vedlo až jejich důkladné studování v posledních desetiletích. Tyto systémy tvoří cennou složku životního prostředí díky jejich schopnosti zadržovat vodu, poskytovat útočiště řadě živočišných druhů, pěstování plodin a mimo jiné i estetické funkci (Šíma et al., 2006).

V současnosti se za účelem úpravy kvality odpadní vody využívá umělých mokřadů (Šíma et al., 2006). Umělý mokřad lze definovat jako uměle vytvořený komplex zvodněného nebo mělce zaplaveného zemního lože, ponořené, vynořené, nebo plovoucí vegetace, živočichů a vody, který napodobuje přirozené mokřady pro praktické využití. Tyto systémy využívají při čištění odpadních vod chemické, fyzikální a biologické procesy, které probíhají obdobně jako v přirozených mokřadech. Umělé mokřady lze rozdělit podle využívané vegetace (Vymazal, 1995):

- **Mokřady s plovoucími rostlinami** využívají rostliny, které nejsou zakořeněné v substrátu, jako jsou vodní hyacint (*Eichhornia crassipes*), okřehek menší (*Lemna minor*) a závitka mnohokořenná (*Spirodela polyrhiza*) (Vymazal et al., 1998).
- **Mokřady s ponořenými rostlinami** jsou vhodné především k dočišťování odpadních vod nebo pro odpadní vody s nízkým obsahem organických látek. Lze využít rostliny, jako jsou např. morovinka hustolistá (*Egeria densa*), vodní mor kanadský (*Elodea canadensis*) nebo růžkatec ostnitý (*Ceratophyllum demersum*) (Vymazal, 2004).
- **Mokřady s vynořenými rostlinami** lze rozdělit do tří hlavních skupin:
  - s povrchovým tokem
  - s podpovrchovým horizontálním tokem
  - s podpovrchovým vertikálním tokem

Umělé mokřady s povrchovým tokem jsou především používány ve Spojených státech, kde slouží nejčastěji k čištění kyselých důlních vod. K čištění odpadních vod v tomto systému dochází při průtoku hustým porostem mokřadních rostlin, které jsou vysázeny v málo propustném substrátu (Vymazal, 1995).

Princip čištění s podpovrchovým tokem spočívá v průtoku odpadní vody propustným substrátem, ve kterém jsou vysázeny mokřadní rostliny (Adámek et al., 2010). Mokřady s vertikálním podpovrchovým tokem na rozdíl od systémů s horizontálním tokem nepracují kontinuálně, ale jsou méně náročné na plochu (Gao et al., 2015, Adámek et al., 2010). Na území České republiky jsou nejčastěji využívány umělé mokřady s horizontálním podpovrchovým tokem nazývané kořenové čistírny odpadních vod (KČOV). První KČOV v České republice byla zbudována roku 1989 v Jílovém u Prahy. Na obr. 1 je znázorněno typické uspořádání kořenové čistírny odpadních vod s podpovrchovým horizontálním tokem (Vymazal, 2016).



Obr. 1: Typické uspořádání KČOV s podpovrchovým horizontálním tokem.

1-distribuční zóna (kamenivo), 2-nepropustná bariéra (PE nebo PVC), 3-filtrační materiál (štěrk, drcené kamenivo), 4-vegetace, 5-výška hladiny v kořenovém loži (nastavitelná v odtokové šachtě), 6-odtoková zóna (shodná s distribuční zónou), 7-sběrná drenáž (kamenivo), 8-regulace výšky hladiny (Vymazal, 2016).



### 2.3.1 Klasické uspořádání kořenových čistíren

#### Předčištění

Předčištění je proces mechanického čištění, kdy se z odpadní vody odstraňují velké částice, předměty a nerozpuštěné látky, které by mohly zapříčinit ucpání vlastního filtračního lože. Nejčastěji používanou variantou je soustava obsahující česla, lapák písku a šterbinovou nádrž. Pro domovní čistírny jsou dostačující septiky. Česle slouží k zachycení větších předmětů (větve, hadry, obaly, plastové předměty) i hrubých nerozpuštěných částic (zbytky ovoce, papíry, korkové zátky, cigaretové filtry). V lapáku písku dochází k odstranění suspendovaných látek (písek, úlomky skla, drobný šterk). Šterbinová nádrž je usazovací nádrž, ve které se zachycují jemné kalové částice. Šterbinová nádrž je hluboká a je rozdělena dnem se šterbinou. V horní části probíhá sedimentace. Usazený kal se postupně sesouvá po šikmých stěnách žlabů a propadá se šterbinou do usazovacího prostoru (Vymazal, 2016).

#### Filtrační lože

Hloubka filtračního lože je většinou 60-80 cm. Substrát musí být dostatečně propustný, jinak by mohlo docházet k ucpávání, což by vedlo k hygienickým problémům (např. zápach). V současnosti se jako substrát nejčastěji používá drcené kamenivo, kačírek nebo praný šterk o zrnitosti 4-8 mm nebo 8-16 mm. Rozvodné a sběrné zóny jsou vyplněny hrubým kamenivem o velikosti 50 – 200 mm. Filtrační lože je od podloží odděleno nepropustnou vrstvou (folie z PE nebo PVC), aby nedocházelo k průsakům a následné kontaminaci podzemních vod. Zpočátku se v kořenových čistírnách používalo jedno filtrační pole bez omezení velikosti, docházelo však ke špatné hydraulice a zkratovým proudům. Tento problém řeší použití více filtračních polí, ale zvětšují se tím nároky na plochu. (Vymazal, 2004).

#### Vegetace

Mokřadní rostliny plní v kořenových čistírnách množství důležitých funkcí, které jsou však zejména nepřímého charakteru. Nejdůležitější funkcí je zateplování povrchu filtračních polí v zimním období. Dále poskytují podklad pro přisedlé mikroorganismy, které se ve volné půdě nevyskytují. Další funkcí je přívod kyslíku do kořenové zóny. Vegetace je nejčastěji sklízena na konci zimního období (Vymazal, 2004).

V České republice jsou v kořenových čistírnách nejvíce využívané rostliny rákos obecný (*Phragmites australis*) a chrastice rákosovitá (*Phalaris arundinacea*),

kteřé je možné používat samostatně či v kombinaci s jinými rostlinami. Další používané rostliny jsou zblochan vodní (*Glyceria maxima*), orobinec širokolistý (*Typha latifolia*) či kosatec bahenní (*Iris pseudacorus*) (Vymazal, 2002).

Voda je v poli mokřadu v důsledku evapotranspirace zadržována delší dobu v letním období než v období zimním. Doba zdržení vody v kořenové čistírně dále závisí na průtoku a na aktuálních meteorologických podmínkách (např. teplotě a množství srážek) (Holcová et al., 2009).

### 2.3.2 Výhody a nevýhody KČOV

#### Výhody

- Nízké provozní náklady
- Nenáročná údržba
- Nenáročnost na speciální vybavení a technologie
- Nehlučnost
- Nízké energetické požadavky
- Flexibilita a malá náchylnost na náhlé přetížení
- Možnost zbudování u zdroje odpadní vody
- Možnost využití biomasy jako palivo

#### Nevýhody

- Postupné zanášení systému
  - Variabilní odstraňování fosforu a dusíku
  - Relativně velké nároky na plochu
  - Snížená schopnost provozu v zimě
- (Šíma, 2011, Adámek et al., 2010).

### 2.3.3 Procesy podílející se na odstraňování polutantů v KČOV

V kořenových čistírnách odpadních vod dochází k odstraňování polutantů, jako jsou organické látky, nerozpuštěné látky, dusík, fosfor, stopové prvky a další. Odstraňování probíhá řadou fyzikálních a biologických procesů. V mokřadech převažuje anaerobní prostředí, které je důsledkem zaplavení půdního systému vodou (Šíma et al., 2007). V těchto podmínkách využívají anaerobní mikroorganismy pro svou respiraci množství terminálních akceptorů elektronů namísto kyslíku. S klesajícím redoxním potenciálem dochází k redukci dusičnanů na elementární dusík (denitrifikace),  $Mn^{IV}$  na  $Mn^{II}$ ,  $Fe^{III}$  na  $Fe^{II}$  a  $SO_4^{2-}$  na  $S^{2-}$  (Šíma et al., 2006).

Při čištění odpadní vody jsou důležité gradienty redoxního potenciálu uvnitř mokřadů. V mokřadu je dominantní redukční charakter, ale v blízkosti kořenů se vyskytují zóny s oxidačními vlastnostmi (Diaková et al., 2006). Sírany se v kořenových čistírnách mohou redukovat na sulfidy, které následně mohou srážet kationty kovů (např. Fe a Mn), což přispívá k úpravě kvality vody (Šíma et al., 2006).

### **Organické látky**

Odstraňování organických látek je v kořenových čistírnách odpadních vod velmi efektivní. K jejich odbourávání dochází zejména mikrobiálním rozkladem aerobním i anaerobním způsobem ve filtračním loži (Vymazal, 2016).

### **Nerozpuštěné látky**

K odstraňování nerozpuštěných látek dochází filtrací a sedimentací ve filtračním loži. Největší záchyt probíhá ihned po vtoku odpadní vody do filtračního lože. K odstranění největší frakce nerozpuštěných látek dochází již při předčištění. Nerozpuštěné látky se v KČOV odstraňují velmi účinně (Vymazal, 2016).

### **Fosfor**

Fosfor je odstraňován především srážením a sorpcí. V důsledku nízké sorpční schopnosti substrátu (drcené kamenivo, praný štěrk) je účinnost odstraňování fosforu nízká. Tento problém by řešilo používání materiálů s velkou sorpční schopností (strusky, termicky expandované jíly), ale bylo by nutné materiál po vyčerpání sorpční kapacity vyměnit (Vymazal, 2009).

### **Dusík**

Dusík je v KČOV odstraňován zejména mikrobiálními procesy. Ve splaškových odpadních vodách se vyskytuje ve formě amonných iontů. V důsledku anaerobního prostředí ve filtračním poli je oxidace amonných iontů (nitrifikace) velmi omezená. V případě, že je odstranění amoniakálního dusíku hlavním cílem čištění, nejsou kořenové čistírny příliš vhodné. S výhodou však lze kombinovat KČOV s umělými mokřady s vertikálním průtokem, které odstraňují amonné ionty díky své konstrukci velmi efektivně (Vymazal, 2009).

## **Mikrobiální znečištění**

K odstraňování mikrobiálního znečištění dochází kombinací chemických, biologických a fyzikálních procesů. Na odstraňování se podílí přirozený úhyn, oxidace, působení antibakteriálních látek, které uvolňují mokřadní rostliny, sedimentace a predace. Účinnost odstraňování mikrobiálního znečištění v KČOV je srovnatelná s klasickými čistírnami (Vymazal, 2016).

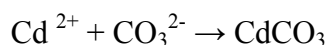
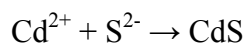
### **Těžké kovy**

Těžké kovy se v KČOV odstraňují s průměrnou účinností 80%. Účinnost se liší pro jednotlivé kovy. Z největší části jsou těžké kovy zadrženy v sedimentu a v podzemních částech vegetace, nejméně pak v nadzemních částech rostlin (Vymazal, 2004). Koncentrace těžkých kovů v nadzemní biomase splňuje limity pro běžné půdy, není proto důvod nakládat se sklizenou biomasou jako s nebezpečným odpadem (Vymazal, 2009).

Důležitým faktorem, který ovlivňuje odstraňování těžkých kovů, je koncentrace rozpuštěného kyslíku ve filtračním poli, koncentrace železa, manganu, dusičnanů a organických látek. V aerobních podmínkách se železo oxiduje a vznikají sraženiny oxohydroxidů železa. V této sraženině pak dochází ke spolusrážení dalších kovů. Za anaerobních podmínek se sírany redukuje na sirovodík, se kterým kovy mohou reagovat. Sulfidy se pak ukládají ve vegetačním poli. Unikající sirovodík však způsobuje zápach (Vymazal, 2004).

### **2.3.4 Princip odstraňování kadmia v kořenových čistírnách**

Odstraňování z odpadní vody probíhá zejména srážením a následným zadržením v sedimentech. Kadmium tvoří velmi málo rozpustné sulfidy a uhličitany. Srážení probíhá podle rovnic:

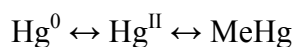


Srážení uhličitany může být zprostředkováno mikrobiálně. K odstraňování kadmia také dochází důsledkem spolusrážení v oxohydroxidech železa, manganu a hliníku, které vznikají aerobními procesy (Kadlec a Wallace, 2009).

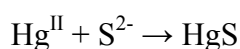
Nejvyšší koncentrace kadmia je v sedimentech, dále pak v podzemní části mokřadních rostlin a nejméně v nadzemní biomase (Kadlec a Wallace, 2009).

### 2.3.5 Princip odstraňování rtuti v kořenových čistírnách

Rtuť se ve vodních a mokřadních systémech vyskytuje ve třech hlavních formách: elementární rtuť, iontová forma a methylová forma.



Rtuť v mokřadech prochází řadou přeměn v důsledku různých biochemických procesů. Výsledkem těchto procesů může být zadržení rtuti v sedimentu, redukce a následná emise do atmosféry, nebo tvorba methylrtuti. K methyloaci dochází vlivem mikroorganismů a závisí na pH, teplotě a množství kyslíku. V přítomnosti sulfidových aniontů se rtuť sráží na sulfid rtuťnatý a tato reakce spolehlivě zabraňuje methyloaci (Kadlec a Wallace, 2009).



Methylrtuť se akumuluje v organismech a dochází k bioakumulaci v potravním řetězci. Elementární rtuť je těkavá a odpařuje se z mokřadu do atmosféry. Vysrážený HgS se ukládá v sedimentech. Obsah rtuti je vyšší v podzemní části rostlin než v nadzemní části, přičemž v listech je koncentrace vyšší než ve stoncích (Kadlec a Wallace, 2009).

### 2.3.6. Odstraňování kadmia a rtuti v umělých mokřadech

Názory autorů na účinnost odstraňování těžkých kovů se různí. To lze vysvětlit rozdílnými parametry umělých mokřadů, které byly monitorovány, a různou úrovní znečištění odpadních vod.

Gao et al. (2015) naměřili vysokou účinnost odstraňování kadmia (91,8 %). Jejich studie probíhala v umělém mokřadu s vertikálním podpovrchovým tokem, který byl osázen kosatcem sibiřským (*Iris sibirica*). Vysokou účinnost (87,1 %) zaznamenali také Mojiri et al. (2016). V umělém mokřadu byl vysázen orobinec jižní (*Typha domingensis*) a jako substrát byly použity adsorbenty ZELIAC a zeolit. Březinová a Vymazal (2015) však pozorovali pouze 10% účinnost odstraňování kadmia v umělém mokřadu osázeném chřasticí rákosovitou (*Phalaris arundinacea*). Ma et al. (2017) zkoumali účinnost odstraňování při různých koncentracích kadmia ve vodě v KČOV osázené kosatcem sibiřským (*Iris sibirica*). Pro koncentrace Cd 1, 2, 4 a 8 mg/l odpovídaly účinnosti odstraňování 94,9 %, 97,4 %, 95,6 % a 96,2 %.

King et al. (2002) zkoumali odstraňování rtuti v umělém mokřadu, který byl osázen rostlinou skřípinec kalifornský (*Scirpus californicus*). Koncentrace celkové rtuti byla v tomto mokřadu snížena o 50 %. Kröpfelová et al. (2009) monitorovali

stopové prvky ve třech umělých mokřadech s horizontálním podpovrchovým tokem v České republice. V těchto kořenových čistírnách docházelo k odstraňování rtuti z odpadní vody s účinností v rozmezí 29,4-47,4 %. Marrugo-Negrete et al. (2017) zkoumali odstraňování rtuti z odpadní vody pocházející ze zlatého dolu Alacran v Kolumbii. K čištění vody byl použit umělý mokřad s horizontálním podpovrchovým tokem, ve kterém byla vysázena žabníkovka žlutá (*Limnocharis flava*). Při experimentu trvajícím 30 dní autoři pozorovali účinnost odstraňování rtuti 90 %.

Kumari a Tripathi (2015) uvádějí, že je možné zvýšit účinnost odstraňování těžkých kovů kombinací mokřadních rostlin (rákos obecný a orobinec širokolistý) v jednom vegetačním poli.

## 3 Metodika

### 3.1 Použité přístroje, chemikálie, referenční materiály a další pomůcky

#### 3.1.1 Přístroje

Atomový absorpční spektrometr (AAS) Thermo Scientific iCE 3500

- Thermo Fisher Scientific, Cambridge, Velká Británie

Advanced mercury analyzer (AMA – 254), Analyzátor stopových množství rtuti

- Altec, Praha, Česká republika

Analytické váhy Kern 770 (max. 120 g)

- Kern & Sohn GmbH, Balingen, Spolková republika Německo

Aparatura pro přípravu demineralizované vody Milli – Q water system

- Millipore S. A., Molsheim, Francie

Třepačka LT2

- Kavalier, Votice, Česká republika

Mikrovlnný mineralizátor Mars 5

- CEM Corporation Matthews, North Carolina, USA

Filtrační aparatura

- Millipore S. A., Molsheim, Francie

Laboratorní mlýn

- VIPO, Partizánské, Slovenská republika

#### 3.1.2 Chemikálie

ICP multi-element standard solution (koncentrace Cd 1000 mg/l)

- Merck, Darmstadt, Spolková republika Německo

Standardní roztok Hg (koncentrace Hg 1000 mg/l)

- Analytika s. r. o., Praha, Česká republika

Kyselina dusičná HNO<sub>3</sub> o čistotě „suprapur“ (65 %)

- Merck, Darmstadt, Spolková republika Německo

### 3.1.3 Referenční materiály

CRM odpadní vody – SPS-WW2

- Spectrapure Standards, Oslo, Norsko

CRM 7001 – Light Sandy Soil

- Analytika s. r. o., Praha, Česká republika

### 3.1.4 Další pomůcky

Grafitové kyvety s prodlouženou životností

- Thermo Fisher Scientific, Dreieich, Spolková republika Německo

Niklová dávkovací lodička

- Altec, Praha, Česká republika

Analytické síto (velikost ok 0,5 mm)

- Stavební strojírenství n. p. Brno, závod Ivančice, Česká republika

Plastové a skleněné vzorkovnice pro odběr odpadní vody

Plastové vzorkovnice k uchování homogenizovaných vzorků mokřadních rostlin a sedimentů

Filtry ze slisovaných skleněných vláken (velikost pórů 0,4  $\mu\text{m}$ )

## 3.2 Popis kořenové čistírny Slavošovice

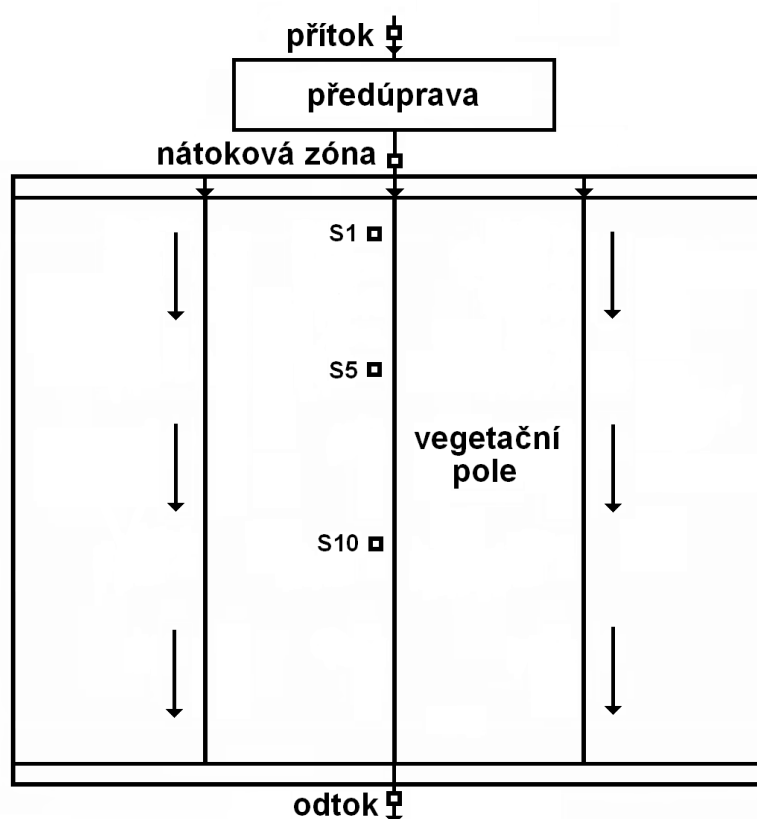
Studovaným systémem byl umělý mokřad s podpovrchovým horizontálním tokem odpadních vod ve Slavošovicích. Obec Slavošovice se nachází 15 km východně od Českých Budějovic (GPS souřadnice 48°57'40,814''N, 14°39'31,017''E). KČOV je v provozu od srpna 2001. Do KČOV je přiváděna odpadní voda z jednotné kanalizace. Maximální kapacita čistírny je 150 ekvivalentních obyvatel (EO). EO je definován produkcí znečištění 60 g BSK<sub>5</sub> za den. Na jednoho EO připadá plocha vegetačního pole 5 m<sup>2</sup>. KČOV se skládá z předčištění (česle, horizontální lapač písku, usazovací nádrž) a dvou vegetačních polí, ve kterých je vysázen rákos obecný (*Phragmites australis*). Vegetační pole jsou 17 m dlouhá, 22 m široká, 0,9 m hluboká. Substrát vegetačních polí je tvořen jemným štěrkem (1-2 cm) na jílovém podloží. V nátokové a odtokové zóně je substrát tvořen hrubým štěrkem (5-10 cm) (Šíma, 2011).



### 3.3 Popis odběrových míst

Odpadní voda z KČOV Slavošovice byla odebírána na přítoku (PŘ), v nátokové zóně (NZ), ve středu vegetačního pole ve vzdálenostech 1 m od nátokové zóny (S1), 5 m od nátokové zóny (S5), 10 m od nátokové zóny (S10) a na odtoku (ODT). Odběrová místa jsou znázorněna na obr. 2.

Vzorky sedimentů, nadzemní a podzemní biomasy rákosu obecného byly odebírány ve středu vegetačního pole ve vzdálenostech 1 m, 5 m a 10 m od nátokové zóny (S1, S5, S10).



Obr. 2: Odběrová místa v KČOV Slavošovice.

### 3.4 Odběr a zpracování vzorků

Odběr vzorků pro stanovení rtuti probíhal v roce 2013 a pro stanovení kadmia v roce 2016. V roce 2013 proběhlo 7 odběrů vzorků ve dnech 24. 4.; 13. 6.; 9. 7.; 6. 8.; 2. 9.; 23. 9.; 30. 10. 2013. V roce 2016 proběhlo 8 odběrů vzorků ve dnech 29. 3.; 28. 4.; 27. 5.; 30. 6.; 3. 8.; 30. 8.; 29. 9.; 1. 11. 2016. V obou těchto obdobích byly z lokality odebírány vzorky odpadní vody, sedimentů a nadzemní i podzemní

biomasy rákosu obecného. Při každém odběru se měřil průtok odpadní vody na přítoku a teplota odpadní vody v odběrových místech S1 a S10. Naměřené hodnoty průtoku a teploty z roku 2013 jsou uvedeny v tab. 1 a hodnoty z roku 2016 v tab. 2.  $T_1$  a  $T_{10}$  jsou teploty odpadní vody v odběrových místech S1 a S10 v hloubce 10 cm.

Tab. 1: Průtok a teplota odpadní vody v roce 2013.

Datum	Průtok (l/s)	$T_1$ (°C)	$T_{10}$ (°C)
24. 4.	0,251	8,4	8,2
13. 6.	1,039	15,1	15,0
9. 7.	0,808	16,4	16,9
6. 8.	0,492	19,4	17,7
2. 9.	0,143	15,6	14,7
23. 9.	0,102	14,1	12,9
30. 10.	0,089	12,0	10,8

Tab. 2: Průtok a teplota odpadní vody v roce 2016.

Datum	Průtok (l/s)	$T_1$ (°C)	$T_{10}$ (°C)
29. 3.	0,288	8,6	7,5
28. 4.	0,163	7,2	7,0
27. 5.	0,016	18,4	16,6
30. 6.	0,112	20,0	18,0
3. 8.	0,268	20,0	19,5
30. 8.	0,170	20,0	19,5
29. 9.	0,140	14,5	14,1
1. 11.	0,076	8,7	8,2

Vzorky odpadní vody byly odebírány do plastových (v případě stanovení Hg skleněných) vzorkovnic pomocí plastové trubice určené k odběru kapalných vzorků. Vzorkovnice byly vždy plněny odpadní vodou až po okraj.

Vzorky sedimentů byly odebírány pomocí odběrové sondy z hloubky 5 cm. Poté byly uloženy do plastových vzorkovnic.

Vzorky odpadní vody (250 ml) byly zakonzervovány přidáním 2 ml koncentrované  $\text{HNO}_3$  a uloženy do lednice. Vzorky rákosu obecného byly v laboratoři očištěny. Vzorky sedimentů a rostlinné biomasy byly sušeny po dobu dvou týdnů při laboratorní teplotě (20 °C).

Po důkladném promíchání byly vzorky odpadní vody přímo analyzovány ET-AAS, respektive AMA – 254.

Vysušené vzorky rákosu se rozemlely v laboratorním mlýnu. Drcení podzemní biomasy probíhalo 5 min a nadzemní 3 min. Rozemleté vzorky rákosu pro stanovení rtuti byly v této fázi analyzovány pomocí AMA – 254. Vzorky pro stanovení kadmia bylo nutné převést do roztoku pomocí mikrovlnného rozkladu. Do teflonových nádobek se odvážilo 0,5 g vzorku a přidalo se 10 ml koncentrované  $\text{HNO}_3$ . Na mikrovlnném mineralizátoru se zvolil program „rozklad rostlinného materiálu“. Nejprve se pozvolna zvyšoval tlak a teplota uvnitř nádobek (20 min). V další fázi pracoval přístroj s maximálním výkonem (10 min). Poté nastala fáze chlazení (5 min). Rozložené vzorky rákosu byly převedeny do 50ml odměrné baňky a doplněny po rysku demineralizovanou vodou. Připravené vzorky byly uchovávány v lednici.

Vzorky sedimentů se homogenizovaly v třecí misce s tloučkem, následně byly prosívány přes síto s velikostí ok 0,5 mm, kde se odstranily kameny. Takto připravený sediment se přímo dávkoval do přístroje AMA – 254. Pro stanovení kadmia se sedimenty dále upravovaly (byl proveden výluh). Do plastové nádobky se na analytických vahách odvážily 4 g vzorku. Dále se ke vzorku přidalo 50 ml 2M  $\text{HNO}_3$  a vzorky byly vloženy do třepačky na 6 hodin. Následně se vzorky filtrovaly za sníženého tlaku pomocí aparatury Millipore S. A. přes membránový filtr ze slisovaných skleněných vláken s velikostí pórů 0,4  $\mu\text{m}$ . Poté se vzorky převedly do 50ml odměrné baňky a doplnily se po rysku demineralizovanou vodou. Připravené vzorky byly uchovávány v lednici.

## **3.5 Atomová absorpční spektroskopie**

### **3.5.1 Elektrotermická atomizace (ET-AAS)**

Pro stanovení kadmia byla použita metoda AAS s elektrotermickou atomizací. Elektrotermické atomizátory (ETA) jsou odporově vyhřívané kyvety (Zýka et al., 1988). Pro výrobu elektrotermického atomizátoru se nejčastěji využívá pyrolytický grafit či polykrystalický elektrografit (Welz a Sperling, 1999). Výhodou ETA je, že dosahuje výrazně vyšší citlivosti než plamenový atomizátor. Kyveta je ohřívána v atmosféře argonu, přičemž ohřev probíhá podle teplotního programu. Teplotní program má tři základní fáze: sušení vzorku, pyrolýza matrice, atomizace

analytu. Pro stabilizaci analytu při pyrolýze matrice je možné použít modifikátor (např. Pd) (Křížek a Šíma, 2015). Při měření může docházet k nežádoucí molekulární absorpci záření a rozptylu na nevypařených částicích, což může přispívat ke zkreslení výsledků. K odstranění této tzv. nespecifické absorpce pozadí se používá Zeemanova nebo deuteriová korekce (Welz a Sperling, 1999). Po ukončení měřicího cyklu je atomizátor vyčištěn vypálením a ochlazen. Signál má tvar píku a je možné vyhodnocovat jeho plochu nebo výšku (Křížek a Šíma, 2015).

### 3.5.2 Popis AMA – 254

Advanced mercury analyzer (AMA – 254) je atomový absorpční spektrometr určený pro stanovení rtuti. Umožňuje její přímé stanovení v pevných a kapalných vzorcích, které není třeba chemicky předupravovat (mineralizace). Stanovení na AMA – 254 je velmi citlivé a výsledek stanovení není závislý na matrici vzorku.

Přístroj pracuje v několika fázích. Nejprve je vzorek na niklové dávkovací lodičce zaveden do spalovací pece, kde dojde k jeho vysušení a následně spálení. Rozkladné produkty jsou vedeny na katalyzátor, kde jsou zachyceny látky kyselé povahy. Rozkladné produkty dále putují přes amalgamátor, kde dojde k selektivnímu zachycení rtuti. V další fázi je rtuť uvolněna z amalgamátoru krátkodobým ohřevem a oblak par rtuti je nosným plynem veden přes delší měřicí kyvetu (první pík). Následně se rtuť shromáždí ve zpoždovací nádobce (minimum mezi píky) a z ní přechází do kratší měřicí kyvety (druhý pík). Stejně množství rtuti je tedy měřeno dvakrát s různou citlivostí (Návod k obsluze AMA – 254, 2005).

### 3.5.3 Charakteristiky metod stanovení kadmia a rtuti

Pro metody stanovení kadmia a rtuti byly určeny jejich charakteristiky. Tyto charakteristiky jsou shrnuty v tab. 3

Tab. 3: Charakteristiky metod stanovení Cd a Hg.

Charakteristika	Cd	Hg
Mez detekce ( $\mu\text{g/l}$ )	0,01	0,01
Mez stanovitelnosti ( $\mu\text{g/l}$ )	0,03	0,04
Citlivost ( $\text{s}\cdot\text{l}/\mu\text{g}$ ) <sup>a)</sup>	0,0705	0,0029
Lineární dynamický rozsah ( $\mu\text{g/l}$ )	0,03-2,0	0,04-100
Korelační koeficient	0,9992	0,9986
Preciznost (%)	3,23	1,95
Přesnost (%)	101,39	97,27

<sup>a)</sup> V případě Hg ( $\text{l}/\mu\text{g}$ )

Přesnost (podle starší terminologie správnost) byla určena pomocí certifikovaných referenčních materiálů SPS-WW2 pro kadmium a Light Sandy Soil 7001 pro rtuť. Pomocí stejných referenčních materiálů byla určena i preciznost (podle starší terminologie přesnost), která byla vyjádřena jako opakovatelnost. Mez detekce a mez stanovitelnosti byly určeny na základě  $3\sigma$  a  $10\sigma$  kritéria.

## 3.6 Vlastní měření

### 3.6.1 Stanovení kadmia

Pro stanovení kadmia byla použita metoda AAS s elektrotermickou atomizací. Při každém měření bylo nutné připravit pracovní standardní roztok Cd k proměření kalibrace. Ze standardu „ICP multi-element standard solution“ se ředěním připravily roztoky o koncentraci Cd 10  $\mu\text{g/l}$  (pro analýzy odpadní vody) a 50  $\mu\text{g/l}$  (pro analýzy sedimentů a biomasy rákosu). Na obr. 3 je znázorněn spektrometr AAS Thermo Scientific iCE 3500, který byl použit ke stanovení kadmia.



Obr. 3: AAS Thermo Scientific iCE 3500 (foto: Jiří Krejsa).

Pro stanovení kadmia byla vytvořena metoda, která byla uložena do knihovny metod přístroje a následně byla používána. Nastavil se teplotní program elektrotermické atomizace. Dávkovaný vzorek byl sušen při teplotě 120 °C po dobu 30 s. Fáze pyrolýzy matrice trvala 20 s při teplotě 300 °C. Atomizace probíhala 3 s při teplotě 1200 °C. Čištění atomizátoru bylo nastaveno na teplotu 2500 °C po dobu 3 s. Jako zdroj primárního záření byla používána výbojka s dutou katodou. Při stanovení nebyl používán modifikátor matrice a byla používána deuteriová korekce nespecifické absorpce pozadí. Pro vyhodnocení signálu byly použity plochy píků. Do atomizátoru bylo automatickým dávkovačem dávkováno vždy 20  $\mu\text{l}$

vzorku. Jako zředovací roztok a blank byla používána demineralizovaná voda. Každé měření probíhalo ve třech opakováních. Koncentrace kadmia v biomase rákosu a v sedimentech byly vyjádřeny v mg/kg sušiny.

### 3.6.2 Stanovení rtuti

Na obr. 4 je znázorněn přístroj AMA – 254, který byl použit pro stanovení rtuti.



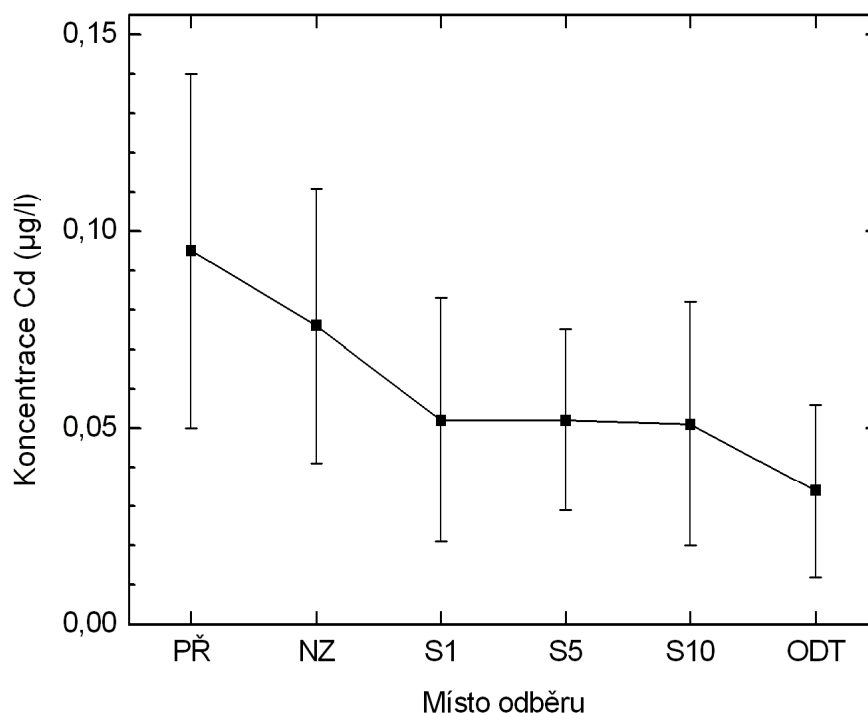
Obr. 4: AMA – 254 (foto: Jiří Krejsa).

Na niklovou dávkovací lodičku bylo vždy pipetováno 100  $\mu$ l vzorku odpadní vody. Homogenizované vzorky sedimentů a biomasy rákosu byly naváženy v niklové dávkovací lodičce na analytických vahách. Navážky pevných vzorků se pohybovaly v rozmezí 30 - 40 mg. Vzorek byl následně vsunut do přístroje pokynem z řídicího počítače. Doba sušení vzorku byla nastavena na 60 s, doba spalování vzorku na 150 s a fáze vypuzení na 45 s. Po fázi vypuzení následovalo změření koncentrace rtuti ve vzorku. Každý vzorek byl měřen ve třech opakováních. Koncentrace rtuti v sedimentech a v biomase rákosu byly vyjádřeny v mg/kg sušiny.

## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Stanovení kadmia v odpadní vodě

Odpadní voda z KČOV Slavošovice byla odebírána na přítoku (PŘ), v nátokové zóně (NZ), na odtoku (ODT) a ve středu vegetačního pole ve vzdálenostech 1 m, 5 m a 10 m od nátokové zóny (S1, S5 a S10). V roce 2016 proběhlo 8 odběrů vzorků v období od března do října. Průměrné koncentrace kadmia v odpadní vodě pro odpovídající místa odběru jsou znázorněny na obr. 5. Variabilita dat je charakterizována směrodatnou odchylkou výběru (SD – Standard Deviation).



Obr. 5: Odstraňování kadmia v profilu kořenové čistírny.

Koncentrace kadmia na přítoku činila  $0,10 \pm 0,05 \mu\text{g/l}$  a na odtoku  $0,03 \pm 0,02 \mu\text{g/l}$ . Kadmium tedy bylo v KČOV Slavošovice odstraňováno s účinností 64,2 %.

Z obr. 5 je patrné, že velká část kadmia (20,0 %) byla odstraněna již ve fázi předčištění. Dále došlo k odstranění 25,3 % kadmia na začátku vegetačního pole. V této oblasti dochází k vysrážení kadmia ve formě sulfidů. Může také docházet

k mikrobiálně zprostředkovanému srážení  $\text{CdCO}_3$  či spolusrážení v oxohydroxidech železa, manganu a hliníku (za aerobních podmínek) (Kadlec a Wallace, 2009). Ke srážení kadmia tedy dochází při anaerobních i aerobních podmínkách, může být proto odstraňováno v celém profilu vegetačního pole. V našem případě se sice koncentrace kadmia mezi odběrovými místy S1 a S10 výrazně nemění, k jejímu snížení však opět došlo v poslední části vegetačního pole. Kröpfelová et al. (2009) v KČOV Slavošovice v letech 2006-2008 určili účinnost odstraňování kadmia 0 %. Zvýšení účinnosti může souviset se stárnutím systému. V průběhu let se vytvořilo větší množství sedimentu, ve kterém se nyní kadmium může účinněji adsorbovat, srážet, nebo spolusrážet.

Účinnost 64,2 % koresponduje s výsledky Kröpfelové et al. (2009) z KČOV Břehov v letech 2006-2008, kdy určili účinnost odstraňování kadmia 69,7 %. KČOV Břehov byla osázena rákosem obecným (*Phragmites australis*) a chrasticí rákosovitou (*Phalaris arundinacea*) a koncentrace na přítoku byla 0,33  $\mu\text{g/l}$  a na odtoku 0,10  $\mu\text{g/l}$ . Kröpfelová et al. (2009) však (rovněž v letech 2006-2008) zjistili vyšší účinnost (78,1 %) pro KČOV Mořina. V KČOV Mořina byla použita stejná vegetace jako v případě KČOV Břehov a koncentrace kadmia na přítoku byla 0,32  $\mu\text{g/l}$  a na odtoku 0,07  $\mu\text{g/l}$ . Vyšší účinnost odstraňování kadmia (76,8 %) také zaznamenali Vymazal a Krása (2005) v KČOV Nučice.

Kumari a Tripathi (2015) určili nižší účinnost odstraňování kadmia, která činila při použití rákosu obecného (*Phragmites australis*) 44,2 % a při použití orobince širokolistého (*Typha latifolia*) 41,0 %. Nižší účinnost (10 %) rovněž zaznamenali Březinová a Vymazal (2015) pro KČOV v Čičenicích, která byla osázena chrasticí rákosovitou.

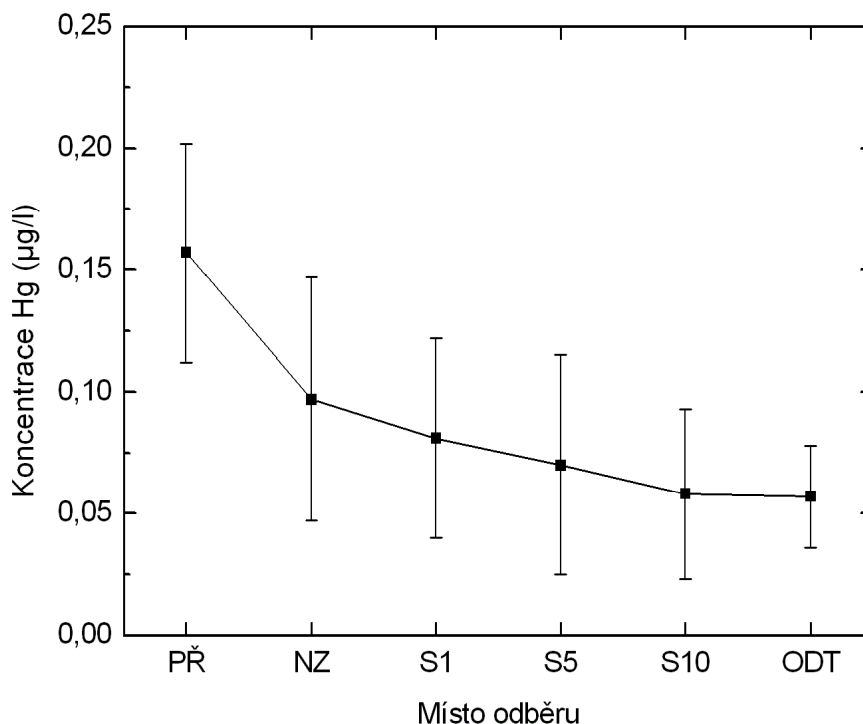
Účinnost odstraňování 64,2 % se liší od výsledků dalších autorů, kteří zaznamenali výrazně vyšší účinnosti. Gao et al. (2015) určili účinnost 91,8 % v umělém mokřadu s podpovrchovým horizontálním tokem, který byl osázen kosatcem sibiřským (*Iris sibirica*). Mojiri et al. (2016) zaznamenali účinnost 87,1 %. Umělý mokřad byl osázen orobincem jižním (*Typha domingensis*) a jako substrát byly použity adsorbenty ZELIAC a zeolit. Tyto údaje korespondují s výsledky Liu et al. (2016), kteří určili účinnost odstraňování kadmia 90 %.

Odpadní voda na odtoku z KČOV Slavošovice splňuje dokonce limitní koncentraci kadmia pro pitnou vodu (Vyhláška č. 83/2014 Sb.), proto může být bez problému vypouštěna do nedalekého potoka.



## 4.2 Stanovení rtuti v odpadní vodě

V roce 2013 proběhlo v období od dubna do října 7 odběrů vzorků odpadní vody z KČOV Slavošovice. Průměrné koncentrace rtuti v odpadní vodě pro odpovídající místa odběru jsou znázorněny na obr. 6.



Obr. 6: Odstraňování rtuti v profilu kořenové čistírny.

Koncentrace rtuti na přítoku byla  $0,16 \pm 0,05 \mu\text{g/l}$  a na odtoku  $0,06 \pm 0,02 \mu\text{g/l}$ . Účinnost odstraňování rtuti v KČOV Slavošovice byla 63,7 %.

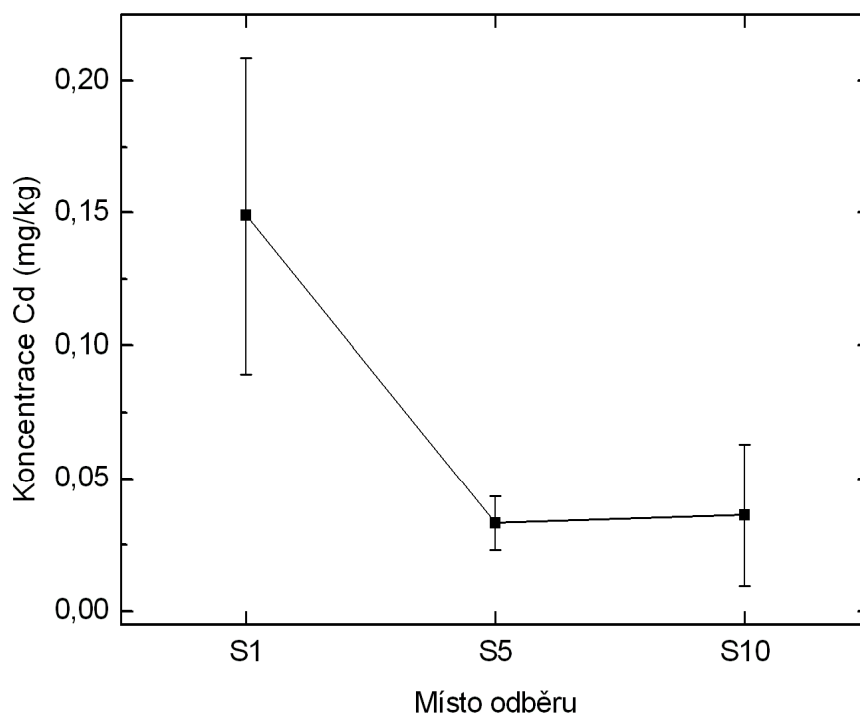
Z obr. 6 je vidět, že k odstranění podstatné části rtuti (38,2 %) došlo již při předčistění. Dále pak docházelo ke snižování koncentrace Hg v celém profilu čistírny. Rtuť může být z odpadní vody odstraňována srážením ve formě HgS a uložením v sedimentech, nebo redukcí na  $\text{Hg}^0$  a následnou emisí do atmosféry (Kadlec a Wallace, 2009). Účinnost 63,7 % je vyšší, než kterou zjistili Kröpfelová et al. (2009) (47,4 %) na stejné kořenové čistírně v letech 2006-2008, kdy byla koncentrace Hg na přítoku  $0,19 \mu\text{g/l}$  a na odtoku  $0,10 \mu\text{g/l}$ . Jejich výsledky korespondují s účinností, kterou určili King et al. (2002) v umělém mokřadu osázeném rostlinou skřipinec kalifornský (*Scirpus californicus*).

Velmi vysokou účinnost odstraňování Hg (90 %) získali Marrugo-Negrete et al. (2017) v umělém mokřadu s podpovrchovým horizontálním tokem osázeném žabníkovkou žlutou (*Limnocharis flava*). Oproti tomu nižší účinnosti určili Kröpfelová et al. (2009) v KČOV Břehov (38,9 %) a KČOV Mořina (29,4 %). Koncentrace Hg v odpadní vodě v KČOV Břehov a KČOV Mořina byly na přítoku 0,18 µg/l a 0,17 µg/l a na odtoku 0,11 µg/l a 0,12 µg/l.

Pro srovnání byly v roce 2013 třikrát odebrány vzorky vody z Vltavy v Českých Budějovicích a z Volyňky ve Vimperku. Odběry proběhly 18. 9.; 20. 10. a 17. 11. 2013. Průměrná koncentrace Hg ve Vltavě byla  $0,29 \pm 0,16$  µg/l a ve Volyňce  $0,06 \pm 0,02$  µg/l. Koncentrace rtuti na odtoku z KČOV Slavošovice byla 5× nižší než ve Vltavě a srovnatelná s koncentrací Hg ve Volyňce. Odpadní voda na odtoku z KČOV Slavošovice také splňuje limity koncentrace Hg pro pitnou vodu (Vyhláška č. 83/2014 Sb.), může být tedy vypouštěna do vodního toku.

### 4.3. Stanovení kadmia v sedimentech

Vzorky sedimentů byly odebírány z vegetačního pole v hloubce 5 cm a ve vzdálenostech 1, 5 a 10 m od nátokové zóny. Průměrné koncentrace kadmia (vyjádřeny v mg/kg sušiny) pro odpovídající odběrová místa jsou znázorněny na obr. 7.



Obr. 7: Závislost koncentrace kadmia v sedimentu na místě odběru.

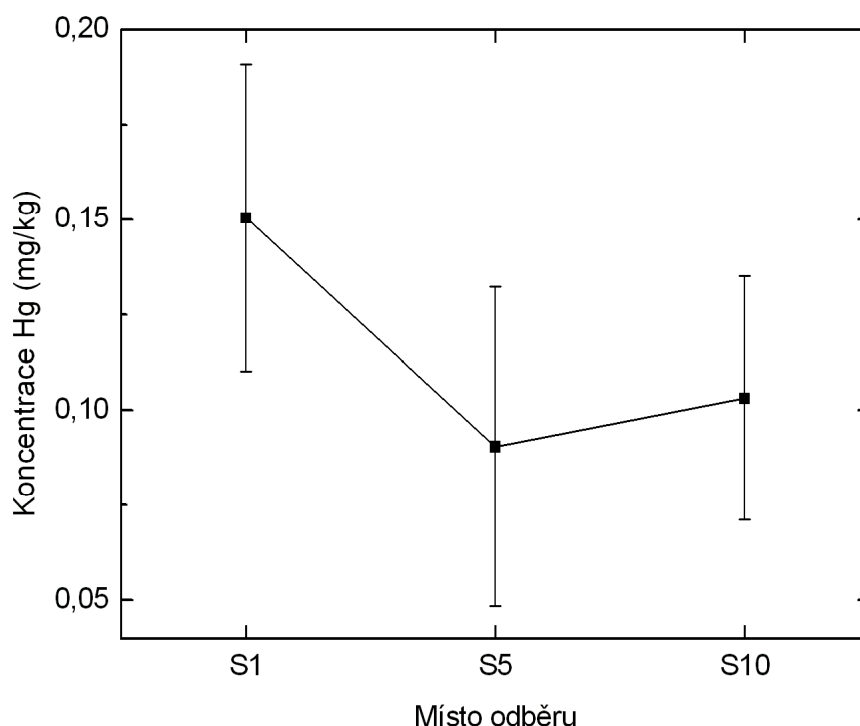
Koncentrace kadmia v sedimentech odebraných ve vzdálenostech 1 m a 10 m od nátokové zóny jsou  $0,15 \pm 0,06$  mg/kg a  $0,04 \pm 0,03$  mg/kg. Na začátku vegetačního pole byla pozorována významně vyšší koncentrace kadmia v důsledku srážení ve formě CdS. To koresponduje s výsledky Vymazala et al. (2010), kteří zjišťovali koncentraci Cd v sedimentech v sedmi kořenových čistírnách v České republice a na šesti z nich pozorovali stejný trend, kdy na začátku vegetačního pole byla výrazně vyšší koncentrace kadmia než uprostřed a na konci. Autoři uvádějí průměrnou koncentraci v sedimentech v KČOV Slavošovice  $0,17$  mg/kg v roce 2008, což odpovídá koncentracím z kořenových čistíren Čejkovice ( $0,17$  mg/kg) a Břehov ( $0,21$  mg/kg). Vyšší koncentrace Vymazal et al. (2010) naměřili v sedimentech z kořenových čistíren Mořina ( $0,56$  mg/kg) a Příbraz ( $0,59$  mg/kg). Autoři dále

uvádějí, že nebyl pozorován vztah mezi koncentrací kadmia v sedimentech a dobou provozu čistírny. To je pravděpodobně způsobeno tím, že ve filtračním poli se sedimenty vytvářejí také ze suspendovaných pevných částic. Koncentrace Cd v sedimentech, které naměřili Grisey et al. (2012), se pohybují v rozmezí 0,01-0,03 mg/kg. Na přítoku a na odtoku se tyto koncentrace významně neliší.

Sedimenty z KČOV Slavošovice nepřekračují limity pro běžné ani lehké půdy (Vyhláška 153/2016 Sb.)

#### 4.4 Stanovení rtuti v sedimentech

Vzorky sedimentů pro stanovení rtuti byly rovněž odebrány z vegetačního pole v KČOV Slavošovice ve vzdálenostech 1, 5 a 10 m od nátokové zóny a vždy v hloubce 5 cm. Průměrné koncentrace rtuti (vyjádřeny v mg/kg sušiny) pro odpovídající odběrová místa jsou znázorněny na obr. 8.



Obr. 8: Závislost koncentrace rtuti v sedimentu na místě odběru.

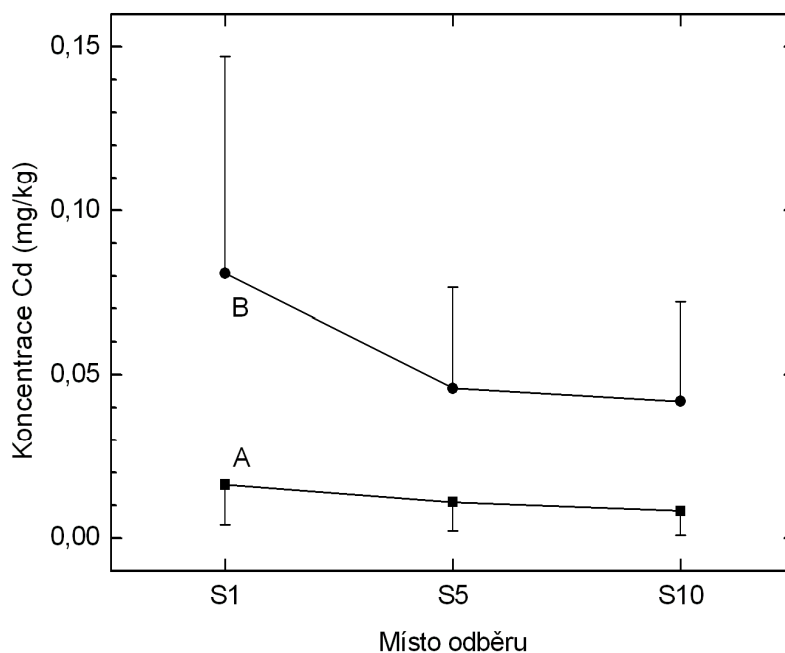
Nejvyšší koncentrace rtuti ( $0,15 \pm 0,04$  mg/kg sušiny) byla naměřena ve vzorcích sedimentů ze vzdálenosti 1 m od nátokové zóny. Ve vzdálenosti 10 m

od nátokové zóny byla naměřena koncentrace Hg  $0,10 \pm 0,03$  mg/kg a nejmenší koncentrace Hg ( $0,09 \pm 0,04$  mg/kg) byla určena ve vzdálenosti 5 m od nátokové zóny. Z těchto výsledků vyplývá, že rtuť vysrážená ve formě HgS přechází do sedimentů v největší míře na začátku vegetačního pole. Nicméně k odstraňování rtuti z odpadní vody srážením dochází v celém profilu kořenové čistírny.

V roce 2013 byly pro srovnání provedeny tři odběry sedimentu z Nového rybníka u Soběslavi. Koncentrace rtuti v těchto sedimentech byla  $0,13 \pm 0,01$  mg/kg. Vyšší koncentrace Hg než v sedimentu z Nového rybníka byla zjištěna pouze v odběrovém místě S1. Koncentrace rtuti v sedimentech z KČOV Slavošovice splňují limity pro běžné i lehké půdy (Vyhláška 153/2016 Sb.).

#### 4.5 Stanovení kadmia v biomase rákosu obecného

Vzorky nadzemní a podzemní biomasy rákosu obecného byly odebírány v odběrových místech S1, S5 a S10, tzn. 1, 5 a 10 m od nátokové zóny. Koncentrace kadmia v biomase rákosu obecného jsou pro příslušná odběrová místa znázorněny na obr. 9. Vzorky nadzemní biomasy jsou označeny písmenem A a vzorky podzemní biomasy písmenem B.



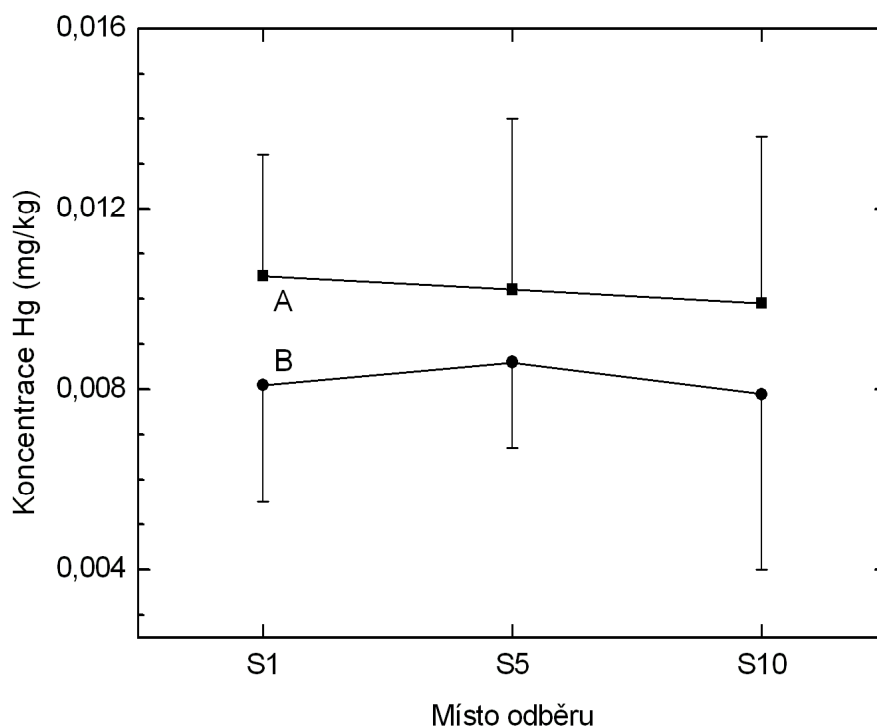
Obr. 9: Koncentrace kadmia v nadzemní (A) a podzemní (B) biomase rákosu obecného.

Z obr. 9 je vidět, že koncentrace kadmia v podzemní biomase je významně vyšší než v nadzemní biomase. Z toho vyplývá, že rostliny rákosu byly schopny zadržet kadmium v kořenech a oddencích, ale k transportu kadmia do nadzemních částí rostlin nedocházelo.

Nejvyšší koncentrace kadmia ( $0,081 \pm 0,066$  mg/kg sušiny) byla naměřena v podzemní biomase odebrané ve vzdálenosti 1 m od nátokové zóny a nejnižší ( $0,042 \pm 0,030$  mg/kg) ve vzdálenosti 10 m od nátokové zóny. Koncentrace ve vzorcích nadzemní biomasy ve vzdálenosti 1 a 10 m od nátokové zóny jsou  $0,016 \pm 0,012$  mg/kg a  $0,008 \pm 0,007$  mg/kg. Koncentrace Cd v podzemní biomase odebrané v místě S1 je 5× vyšší než v nadzemní biomase odebrané na stejném místě. To koresponduje s výsledky Vymazala et al. (2009), kteří v rákosu obecném ze čtyř kořenových čistíren v České republice určili koncentraci v podzemní biomase 0,05 mg/kg a v nadzemní biomase 0,01 mg/kg. Dále poukazují na to, že koncentrace kadmia v různých částech rostliny klesá v pořadí: kořeny > oddenky > listy > stébla. Ma et al. (2017) zjistili, že kosatec sibiřský (*Iris sibirica*) velmi efektivně akumuluje kadmium. Po tříměsíční expozici vodě o koncentraci 8 mg/l naměřili v podzemní biomase této rostliny koncentraci Cd 443,3 mg/kg sušiny.

#### **4.6 Stanovení rtuti v biomase rákosu obecného**

Vzorky nadzemní a podzemní biomasy rákosu obecného pro stanovení rtuti byly rovněž odebírány v odběrových místech S1, S5 a S10. Koncentrace rtuti v biomase rákosu obecného jsou pro příslušná odběrová místa znázorněny na obr. 10. Vzorky nadzemní biomasy jsou označeny písmenem A a vzorky podzemní biomasy písmenem B.



Obr. 10: Koncentrace rtuti v nadzemní (A) a podzemní (B) biomase rákosu obecného.

Z obr. 10 je vidět, že koncentrace rtuti v nadzemní biomase rákosu obecného je vyšší než v podzemní biomase, což je v rozporu s předpokladem. Může to být způsobeno tím, že atmosférická depozice rtuti byla větší, než kontaminace odpadní vody. Rtuť z odpadní vody přecházela do sedimentů, ale rostlinnou biomasou zadržována nebyla. Koncentrace Hg ve vzorcích odebraných z odběrového místa S1 byla  $0,008 \pm 0,003$  mg/kg v podzemní biomase a  $0,011 \pm 0,003$  mg/kg v nadzemní biomase. Koncentrace rtuti ve vzorcích rákosu z ostatních míst odběru se významně nelišily. Tyto výsledky jsou v kontrastu se zjištěním Vymazala et al. (2009). Autoři určili v rákosu obecném ze čtyř kořenových čistíren v České republice průměrnou koncentraci Hg v podzemní biomase 0,025 mg/kg a v nadzemní biomase 0,016 mg/kg. Koncentrace rtuti v různých částech těchto rostlin klesala v pořadí: kořeny > oddenky > stébla > listy.

V roce 2013 byly pro srovnání odebrány vzorky rákosu obecného z Nového rybníka u Soběslavi. Průměrné koncentrace v nadzemní a podzemní biomase byly  $0,014 \pm 0,005$  mg/kg a  $0,007 \pm 0,001$  mg/kg. Koncentrace v nadzemní biomase byla vyšší než v podzemní biomase. To koresponduje s výsledky z KČOV Slavošovice.

## 5 Závěr

Tato práce se věnuje odstraňování kadmia a rtuti z odpadní vody prostřednictvím umělého mokřadu. Studovaným systémem byla kořenová čistírna odpadních vod s horizontálním podpovrchovým tokem ve Slavošovicích. Odběr vzorků pro stanovení kadmia probíhal v roce 2016 a pro stanovení rtuti v roce 2013. Analyzovány byly vzorky odpadní vody, sedimentů, nadzemní a podzemní biomasy rákosu obecného.

Průměrné koncentrace byly stanoveny na přítoku 0,10  $\mu\text{g/l}$  (Cd) a 0,16  $\mu\text{g/l}$  (Hg) a na odtoku 0,03  $\mu\text{g/l}$  (Cd) a 0,06  $\mu\text{g/l}$  (Hg). Odstraňování kadmia a rtuti z odpadní vody probíhalo s účinností 64,2 % a 63,7 %.

Nejvyšší koncentrace kadmia (0,15 mg/kg sušiny) a rtuti (0,15 mg/kg sušiny) v sedimentech byly naměřeny ve vzdálenosti 1 m od nátokové zóny. Z toho vyplývá, že ke srážení těchto kovů dochází přednostně na začátku vegetačního pole. Kadmium se sráží ve formě CdS, CdCO<sub>3</sub>, nebo může docházet ke spolusrážení v oxohydroxidech dalších kovů. Osud rtuti v umělém mokřadu je poněkud odlišný. Může se srážet ve formě HgS, nebo se redukovat na Hg<sup>0</sup>, nebo může být vlivem mikroorganismů převedena na sloučeniny methylrtuti, které jsou vysoce toxické.

Koncentrace kadmia a rtuti ve vzdálenosti 1 m od nátokové zóny byly v podzemní biomase 0,081 mg/kg a 0,008 mg/kg a v nadzemní biomase 0,016 mg/kg a 0,011 mg/kg. Z výsledků vyplývá, že kadmium bylo zadržováno v podzemní biomase rákosu obecného, ale nebylo transportováno do nadzemních částí rostlin. Koncentrace rtuti byla vyšší v nadzemní biomase než v podzemní biomase. Z toho lze usuzovat, že rtuť v podzemní biomase rákosu nebyla zadržována.

Na základě získaných údajů lze říci, že KČOV Slavošovice efektivně odstraňuje kadmium a rtuť z odpadní vody i po patnácti (v případě rtuti dvanácti) letech provozu.

Budoucí studie by se mohly zaměřit na výzkum jiných mokřadních rostlin, které by mohly účinnost odstraňování kovů ještě zvýšit.



## 6. Seznam použité literatury

### 6.1 Odborné publikace

ADÁMEK, Z., HELEŠIC, J., MARŠÁLEK, B., RULÍK, M., 2010. *Aplikovaná hydrobiologie. 2. vydání.* České Budějovice, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod, s. 176.

BŘEZINOVÁ, T., VYMAZAL, J., 2015. Evaluation of heavy metals seasonal accumulation in *Phalaris arundinacea* in a constructed treatment wetland. *Ecological Engineering*, 79: 94-99.

DIAKOVÁ, 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: 1288-1300.

GAO, J. Q., ZHANG, J. S., MA, N., WANG, W. L., MA, C., ZHANG, R. Q., 2015. Cadmium removal capability and growth characteristics of *Iris sibirica* in subsurface vertical flow constructed wetlands. *Ecological Engineering*, 84: 443-450.

GREENWOOD, N. N., EARNSHAW, A., 1993. *Chemie prvků I.* Praha. Informatorium, s. 1490.

GRISEY, E., LAFFRAY, X., CONTOZ, O., CAVALLI, E., MUDRY, J., ALEYA, L., 2012. The Bioaccumulation Performance of Reeds and Cattails in a Constructed Treatment Wetland for Removal of Heavy Metals in Landfill Leachate Treatment (Etueffont, France). *Water, Air & Soil Pollution*, 223: 1723-1741.

HOLCOVÁ, V., ŠÍMA, J., EDWARDS, K., SEMANČÍKOVÁ, E., DUŠEK, J., ŠANTRŮČKOVÁ, H., 2009. The effect of macrophytes on retention times in a constructed wetland for wastewater treatment. *International Journal of Sustainable Development & World Ecology*, 16 (5): 362-367.

HOUSEROVÁ, P., JANÁK, K., KUBÁŇ, P., PAVLÍČKOVÁ, J., KUBÁŇ, V., 2006. Chemické formy rtuti ve vodních ekosystémech – vlastnosti, úrovně, koloběh a stanovení. *Chemické listy*, 100: 862-876.

HUFF, J., LUNN, R. M., WAALKES, M. P., TOMATIS, L., INFANTE, P. F., 2007. Cadmium-induced Cancers in Animals and in Humans. *International Journal of Occupational and Environmental Health*, 13 (2): 202-212.

KADLEC, R. H., WALLACE S. D., 2009. *Treatment Wetlands.* Boca Raton, CRC Press, s. 447.

KAFKA, Z., PUNČOCHÁŘOVÁ, J., 2002. Těžké kovy v půdě a jejich toxicita. *Chemické listy*, 96: 611-617.

KING, J. K., HARMON, S. M., FU, T. T., GLADDEN, J. B., 2002. Mercury removal, methylmercury formation, and sulfate-reducing bacteria profiles in wetland mesocosms. *Chemosphere*, 46: 859-870.

KRÖPFELOVÁ, L., VYMAZAL, J., ŠVEHLA, J., ŠTÍCHOVÁ, J., 2009. Removal of trace elements in three horizontal sub-surface flow constructed wetlands in the Czech Republic. *Environmental Pollution*, 157: 1186-1194.

KŘÍŽEK, M., ŠÍMA, J., 2015. *Analytická chemie*. 1. Vydání. České Budějovice, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Zemědělská fakulta. s. 121.

KUMARI, M., TRIPATHI, B. D., 2015. Effects of *Phragmites australis* and *Typha latifolia* on biofiltration of heavy metals from secondary treated effluent. *International Journal of Environmental Science of Technology*, 12: 1029-1038.

LIU, J. G., ZHANG, W., QU, P., WANG, M. X., 2016. Cadmium tolerance and accumulation in fifteen wetland plant species from cadmium-polluted water in constructed wetlands. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2: 262-269.

MA, N., WANG, W. L., GAO, J. Q., CHEN, J., 2017. Removal of cadmium in subsurface vertical flow constructed wetlands planted with *Iris sibirica* in the low-temperature season. *Ecological Engineering*, 109: 46-56.

MARRUGO-NEGRETE, J., ENAMORADO-MONTES, G., DURANGO-HERNANDEZ, J., PINEDO-HERNANDEZ, J., DIEZ, S., 2017. Removal of mercury from gold mine effluents using *Limnocharis flava* in constructed wetlands. *Chemosphere*, 167: 188-192.

MOJIRI, A., LOU, Z. Y., TAJUDDIN, R. M., FARRAJI, H., ALIFAR, N., 2016. Co-treatment of landfill leachate and municipal wastewater using the ZELIAC/zeolite constructed wetland system. *Journal of Environmental Management*, 166: 124-130.

MUCK, A., 2006. *Základy strukturní anorganické chemie*. Praha, Academia, s. 407-412.

PAVELKA, V., SCHÜTZ, A., 1974. *Anorganická chemie pro pedagogické fakulty*. Praha, SPN, s. 141-145.

ŠÍMA, J., 2011. Odbourávání anionických a neionických tenzidů v umělém mokřadu. *Chemické listy*, 105: 531-537.

ŠÍMA, J., HOLCOVÁ, V., DUŠEK, J., DIAKOVÁ, K., 2006. Analytické přístupy ke studiu redoxních vlastností umělého mokřadu. *Chemické listy*, 100: 911-918.

ŠÍMA, J., DIAKOVÁ, K., HOLCOVÁ, V., 2007. Redox Processes of Sulfur and Manganese in a Constructed Wetland. *Chemistry & Biodiversity*, 4: 2900-2912.

ŠIMEK, M., 2003. *Základy nauky o půdě 3. Biologické procesy a cykly prvků*. České Budějovice, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Biologická fakulta, s. 133.

ŠIMEK, M., 2004. *Základy nauky o půdě 4. Degradace půdy*. České Budějovice, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Biologická fakulta, s. 85.

VELÍŠEK, J., SVOBODOVÁ, Z., BLAHOVÁ, J., MÁCHOVÁ, J., STARÁ, A., DOŠÍKOVÁ, R., ŠIROKÁ, Z., MODRÁ, H., VALENTOVÁ, O., RANDÁK, T., ŠTĚPÁNOVÁ, S., KOCOUR KROUPOVÁ, H., MARŠÁLEK, P., GRABIC, R., ZUSKOVÁ, E., BARTOŠKOVÁ, M., STANCOVÁ, V., 2014. *Vodní toxikologie pro rybáře*. Vodňany, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Fakulta rybářství a ochrany vod, s. 474.

VYMAZAL, J., 1995. *Čištění odpadních vod v kořenových čistírnách*. Třeboň, ENVI, s. 5.

VYMAZAL, J., 2002. The use of sub-surface constructed wetlands for wastewater treatment in the Czech Republic: 10 years experience. *Ecological Engineering*, 18: 633-646.

VYMAZAL, J., 2004. Kořenové čistírny odpadních vod. *ENKI Třeboň*, s. 1-14.

VYMAZAL, J., 2009. Kořenové čistírny odpadních vod: Dvacet let zkušeností v České republice. *Vodní hospodářství*, 59: s. 113-118.

VYMAZAL, J., 2016. *Kořenové čistírny odpadních vod – využití ve světě, České republice a v Plzeňském kraji*. Plzeň, Krajský úřad Plzeňského kraje, odbor životního prostředí, s. 17.

VYMAZAL, J., BRIX, H., COOPER, P. F., GREEN, M. B., HABERL, R., 1998. *Costructed wetlands for wastewater treatment in Europe*. Leiden, Backhuys Publishers, s. 27.

VYMAZAL, J., KRÁSA, P., 2005. Heavy metals budget for a constructed wetland treating municipal sewage. *Natural and constructed wetlands – nutrients, metals and management*. Leiden, Backhuys Publishers, s. 135-142.

VYMAZAL, J., KRÖPFELOVÁ, L., ŠVEHLA, J., CHRASTNÝ, B., ŠTÍCHOVÁ, J., 2009. Trace elements in *Phragmites australis* growing in constructed wetlands for treatment of municipal wastewater. *Ecological Engineering*, 35: 303-309.

VYMAZAL, J., ŠVEHLA, J., KRÖPFELOVÁ, L., NĚMCOVÁ, J., SUCHÝ, V., 2010. Heavy metals in sediments from constructed wetlands treating municipal wastewater. *Biogeochemistry*, 101: 335-356.

WELZ, B., SPERLING, M., 1999. *Atomic Absorption Spectrometry – Third, completely revised edition*. Weinheim, WILEY – VCH, s. 453.

ZÝKA, J., A KOL., 1988. *Analytická příručka 2*. Praha, SNTL, s. 102.

## 6.2 Další zdroje

Návod k obsluze AMA – 254, 2005. Altec s.r.o., Praha s. 131.

*Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 83/2014 Sb., kterou se mění Vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou vodu a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody ve znění dřívějších předpisů*. Praha 2014.

*Vyhláška Ministerstva životního prostředí č. 153/2016 Sb., o stanovení podrobností ochrany kvality zemědělské půdy a o změně vyhlášky č. 13/1994 Sb., kterou upravují některé podrobnosti ochrany zemědělského půdního fondu*. Praha 2016.